

**KAPASİTÖR DEŞARJ TEKNİĞİ İLE SERAMİKLERİN
KAYNAKLANMASI VE METAL SERAMİK ARAYÜZEY
REAKSİYONLARININ BELİRLENMESİ**

Orkun TUNÇKAN

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs-2010

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Orkun TUNÇKAN'ın “Kapasitör Deşarj Tekniği ile Seramiklerin Kaynaklanması ve Metal Seramik Arayüzey Reaksiyonlarının Belirlenmesi” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 20.05.2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. SERVET TURAN
Üye	: Prof. Dr. AYDIN DOĞAN
Üye	: Doç. Dr. HAKAN DAL
Üye	: Doç. Dr. GÜRSOY ARSLAN
Üye	: Yard. Doç. Dr. ERMAN BENGÜ

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

KAPASİTÖR DEŞARJ TEKNİĞİ İLE SERAMİKLERİN KAYNAKLANMASI VE METAL SERAMİK ARAYÜZEY REAKSİYONLARININ BELİRLENMESİ

Orkun TUNÇKAN

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

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

2010, 176 sayfa

Bu tez çalışması ile kapasitör deşarj tekniği kullanılarak seramik ve metallerin kaynaklanması ve aralarında gerçekleşen reaksiyonların ve reaksiyon ürünleri kompozisyonlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Seramik malzeme olarak Si_3N_4 , TiCN kaplı Si_3N_4 , SiAlON ve PZT malzemeler, aratabaka olarak ise, Ti, süperalaşım ve Ag kullanılmıştır. Kapasitör deşarj tekniği ile kaynaklama işleminden sonra, havada çeşitli sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulan numuneler, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) incelemeleri için hazırlanmışlardır. Kaynaklanan ve ısıl işleme tabi tutulan numuneler sonradan, çeşitli SEM ve TEM teknikleri ile incelenmişlerdir. Analitik TEM teknikleri, N ve Si'un arayüze doğru şiddetli difüzyonunu ve Ti atomlarıyla etkileştiğini göstermektedir. Isıl işleme tabi tutulmayan Si_3N_4 -Ti numunesinde, Ti_3N_2 reaksiyon tabakası ve Ti_3N fazı, Ti aratabakada oluşmuştur. Isıl işleme tabi tutulan numunede ise Ti_3N_2 reaksiyon tabakası ve Ti_3N fazı yerine dentritik Ti_2N fazının olduğu gözlenmiştir. Ayrıca ısıl işleme tabi tutulmayan ve ısıl işleme tabi tutulmuş numunelerin aratabakalarında sırasıyla, Ti_3N ve Ti_2N fazlarını çevreleyen $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ fazı tespit edilmiştir. Si_3N_4 -Süperalaşım numunesinde ise benzer şekilde, N ve Si'un arayüze difüzyonunun gerçekleştiği ve aratabakada özellikle Ni, Cr ve Fe atomları ile etkileştiği belirlenmiştir. Ayrıca MT-DATA programı ile bu sonuçlar desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kapasitör deşarj tekniği, seramik-metal, SEM, TEM.

ABSTRACT

PhD Dissertation

JOINING CERAMICS USING CAPACITOR DISCHARGE TECHNIQUE AND DETERMINATION OF REACTIONS AT METAL CERAMIC INTERFACES

Orkun TUNÇKAN

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

Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN

2009, 176 pages

The aim of this thesis is to join metals and ceramics by using capacitor discharge technique and to understand reactions occur between ceramic and metal and also to determine the compositional reaction products. Si_3N_4 , TiCN coated Si_3N_4 , SiAlON and PZT materials were used as a ceramic materials whereas Ti, superalloy and Ag were used as an interlayer. After capacitor discharge joining, some of the samples were heat treated of different temperatures and samples were prepared for scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) investigations. Then, joined and heat treated samples were investigated by using various SEM and TEM techniques. Analytical TEM techniques showed that N and Si diffusion were intensely increased towards the interlayer and interacted with Ti atoms. Ti_3N_2 reaction layer and Ti_3N phases on the Ti interlayer side were formed for the as-joined Si_3N_4 -Ti samples. Whereas, Ti_3N_2 reaction layer and dendritic Ti_2N phase were observed instead of Ti_3N for the heat treated sample. Additionally, $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ phase was present at the Ti interlayer surrounding the Ti_3N or Ti_2N for the as-joined and heat treated samples, respectively. For the Si_3N_4 -Superalloy samples, similarly, N and Si diffusion were occurred towards the interlayer and interacted mainly with Ni, Cr and Fe atoms. Moreover, MT-DATA studies were supported by these results.

Keywords: Capacitor discharge technique, ceramic-metal, SEM, TEM.

TEŞEKKÜR

Şimdi takvime baktım. Aradan 8 yıl geçmiş. 8 yıl. Yıldız Teknik Üniversitesi'nde 2002 yılında başladığım tezim için nihayet teşekkür edebiliyorum. Teşekkür ederim. Servet Hocam benim yaşlarımda doçent olmuştu. Ben şu an yardımcı bile değilim. Ama ünvanımın önünde doktor olacak. Şu pek zor açıklanabilen doktorlardan ama. Annem, ananem, dedem için zor mesela. “Bizim oğlan doktor oldu”! Ne doktoru olduğu sorusuna gelince, “Aman işte, onların işleri garip garip, mühendis bir yandan da ama... Doktorlar nasıl insanları tedavi ediyorsa, bizim ki de betonları, uçakları filan tedavi ediyormuş. Kendisi öyle diyor. Bir de sordum, geçenlerde oğlum neler yapıyorsun diye, ne dese beğenirsin; anne ben seramiklerle, demirleri kaynaklıyorum ayrıca, bu işten çok elektrik alıyorum”...
Sonra bir gün Hilmi ile tanıştık. Hala da tanışmaya devam ediyoruz. 4 yılı labda geçmek üzere yaklaşık 5 yıldır. Arkaya yatan koltuklarımız ve uyku hapi görünümlü bir şeyleri içine koyunca, onu atomlarına kadar büyüten oyuncaklarımız var hem. Ben diğer labda numunelere bakıp bakıp bir şeyler yapıyorum, sonra Hilmi'de onun atomlarına bakıyor. Hep bakıyor. 5 yıldır aralıksız yaptığımız tam olarak bu. Sonra bunun gibi tezler yazmamız gerekiyormuş. Yaptıklarımızı ispatlamak için sanırım. Tezimdeki bu görüntüler için Hilmi YURDAKUL'a teşekkür ederim. Çok güldük hep! Gece çorbaları, sabah çorbaları, Japonya sokaklarında koşular. Bir gün Amsterdam havalimanında yükümüz fazla gelince, üst üste 2 takım elbise ve üzerine de palto giymiştik. Adam başı 150'şer kilo kadar olmuştuk. Hatta Hilmi'yi bavul gibi tartacak oldular ama sonra polis bu tartma işini köpeği ile bizi tartaklayarak yapmıştı. Halbuki görünüşümüz tuhaf olsa da, doktorasını yapmaya çalışan gariban adamlardık. Neyse, uçağı tam kaçırmak üzereyken, kapıyı yumruklayarak son anda girdik. Eve girer gibi uçağı giren korsanlardık. Sonra istedim, bira bile verdiler bana. Özur dilerim. Bu eğlenceli bilimsel hayatımızda, Servet Hocamın ayrı yeri vardır. Onunla tanıştığım için de mutluyum. Sonra Vecdiye, Yusuf Kaan, Cumhur, Barış, Eray, Nihan, Ali, Seyfi Abi ve tüm arkadaşlarım ile Pınar Kaya'ya ve Prof. Dr. Servet TURAN önderliğinde, elektron mikroskobu grubumuza yardımları için teşekkür ederim. Anneme, babama ve kardeşime de bana hep kol kanat gerdikleri için teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. SERAMİKLERİN METALLER TARAFINDAN ISLATILMASI VE KAYNAKLAMA	7
2.1. Seramiklerin Metaller Tarafından Islatılması ve Termodinamik Yaklaşım	7
2.2. Si ₃ N ₄ ve SiAlON Seramiklerinin Yapısı ve Kristal Kimyası	10
2.3. Si ₃ N ₄ -Ti Sisteminde Difüzyon Mekanizması.....	12
2.4. Kaynaklama Üzerine Önceden Yapılmış Çalışmalar.....	16
2.4.1. Aktif metal kaynağı	16
2.4.2. Difüzyon kaynağı	29
2.4.3. Geçici sıvı faz kaynağı	32
3. KAPASİTÖR DEŞARJ TEKNİĞİ	34
3.1. Kapasitör Deşarj Tekniği ile Yapılmış Çalışmalar.....	34
3.2. Amaç ve Önem.....	45
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	46

4.1.	Kapasitör Deşarj Tekniği ve Sistemin Kurulması.....	46
4.2.	Kullanılan Malzemeler	49
4.3.	Malzemelerin Kaynaklanmaya Hazır Hale Getirilmesi	50
4.4.	Kaynaklama İşlemi.....	51
4.5.	Isıl İşlem.....	51
4.6.	SEM ve TEM Numune Hazırlama Teknikleri	51
4.7.	SEM ve TEM Teknikleri ile Karakterizasyon.....	54
4.7.1.	SEM teknikleri ile karakterizasyon.....	54
4.7.2.	TEM teknikleri ile karakterizasyon.....	54
4.8.	Analitik TEM Teknikleri.....	57
5.	BULGULAR VE TARTIŞMA	60
5.1.	Si ₃ N ₄ -Ti Kaynaklarının Karakterizasyonu	60
5.1.1.	Si ₃ N ₄ -Ti kaynağının SEM teknikleri ile karakterizasyonu.....	60
5.1.2.	Si ₃ N ₄ -Ti kaynaklarının TEM teknikleri ile karakterizasyonu	66
5.1.2.1.	Isıl işleme tabi tutulmamış Si ₃ N ₄ -Ti kaynağı.....	66
5.2.2.	900°C’ de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Si ₃ N ₄ -Ti kaynağının TEM teknikleri ile karakterizasyonu	80
5.2.	SiAlON-Ti Kaynaklarının Karakterizasyonu.....	95
5.2.1.	SiAlON-Ti kaynaklarının SEM ile karakterizasyonu	95
5.2.2.	SiAlON-Ti kaynağının TEM teknikleri ile karakterizasyonu	102
5.2.2.1.	Isıl işleme tabi tutulmamış SiAlON-Ti kaynağı	102
5.2.2.2.	900°C’ de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş SiAlON-Ti kaynağının TEM teknikleri ile karakterizasyonu	112
5.3.	Si ₃ N ₄ -Ti ve SiAlON-Ti Kaynaklarındaki Muhtemel Arayüzey Reaksiyonları ve MT-DATA Programı ile Fazların Oluşabilirliği ...	122
5.4.	Si ₃ N ₄ -Süperalaşım Kaynağının Karakterizasyonu	131
5.4.1.	Si ₃ N ₄ -Süperalaşım kaynağının SEM teknikleri ile karakterizasyonu	131

5.4.2. Si ₃ N ₄ -Süperalaşım kaynağının TEM teknikleri ile karakterizasyonu	138
5.5. Si ₃ N ₄ -Süperalaşım Kaynağında MT-DATA Programı ile Fazların Oluşabilirliği	146
5.6. Ti _x C _y N _z ile Kaplanmış Si ₃ N ₄ -Ti Kaynaklarının SEM Teknikleri ile Karakterizasyonu.....	148
5.7. Ti _x C _y N _z ile Kaplanmış Si ₃ N ₄ -Süperalaşım Kaynaklarının SEM Teknikleri ile Karakterizasyonu	151
5.8. PZT-Ag Kaynaklarının SEM Teknikleri ile Karakterizasyonu	158
6. GENEL SONUÇLAR	161
7. KAYNAKLAR	164

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Seramik yüzeyin sıvı metal tarafından ıslatılmasının şematik gösterimi [12].....	7
2.2. Katı-reaksiyon tabakası arayüzey enerjisinin şematik gösterimi [12]	9
2.3. Si ₃ N ₄ 'te AB ve CD tabakaları. Tabakaların dizilimi β modifikasyonunda ABAB....şeklinde, α modifikasyonunda ise ABCD....şeklindedir [35]	10
2.4. β-Si ₃ N ₄ 'ün c ekseninden görünümü	11
2.5. α-Si ₃ N ₄ 'ün c ekseninden görünümü	11
2.6. γ -Si ₃ N ₄ 'ün c ekseninden görünümü.....	12
2.7. (a) Anayer ve (b) Arayer difüzyonunun şematik gösterimi [36]	14
2.8. Değişken durum difüzyonu için konsantrasyon profili [36].....	15
3.1. Kapasitör deşarj deney devresi (IGS: İgnitron; NK: Sızıntı tipi dönüştürücü, SL: değişken dönüştürücü, C1-C2: Kapasitör, D1-D2: Diyot).....	36
3.2. Al ₂ O ₃ -Ti numunesinin EPMA'dan elde edilmiş mikroyapı fotoğrafları a) 20 µm 3.5 kV b) 100 µm 8 kV.....	38
3.3. 50 µm kalınlığındaki Ti aratabaka ile 6 kV'da kaynaklanmış numunenin EPMA mikrograf fotoğrafı ve arayüzey boyunca O, Ti ve Al elementlerinin değişimi	38
3.4. Farklı aratabaka kalınlıklarında ve şarj enerjilerine karşılık gelen bağlanma sonuçları (O:kaynaklanmış, X:kaynaklanmamış, I:katı veya katı-sıvı, II:sıvı, III:sıvı+gaz, IV: gaz).....	39
3.5. Voltaj dalgaformu, akım ve farklı kapasitör enerji voltajlarında 50 µm kalınlığındaki Ti aratabaka için harcanan enerji (Voltaj ve akım dalgaformları 5.8 kV şarj voltaşı içindir.)	39
3.6. 0.25 cm aratabaka eninde, sıkıştırma basıncının bir fonksiyonu olarak Al ₂ O ₃ kaynağının kaynak mukavemeti.	40
3.7. 0.5 cm aratabaka eninde, depolanan enerjinin bir fonksiyonu olarak Al ₂ O ₃ kaynağının kaynak mukavemeti.....	40

3.8. Kaynak düzeneği	41
3.9. Kayma testi aparatının kesit görünümü	41
3.10. 50 µm kalınlıktaki çeşitli genişliklere sahip aratabakaya şarj olan enerji transfer verimliliği	42
3.11. 50 µm kalınlıktaki çeşitli genişliklere sahip aratabakada enerjinin bir fonksiyonu olarak kayma mukavemeti (kg)	42
3.12. Aratabakayı buhar fazına geçirebilmek için gerekli enerjinin bir fonksiyonu olarak kayma mukavemeti	42
3.13. Farklı aratabaka genişliklerinde ve deşarj enerjilerindeki kaynaklanmış numunelerin kayma testinden sonraki fotoğrafları, a) 2,5 mm 6 kV, b) 5 mm 10 kV ve c) 7.5 mm 14 kV	43
3.14. Farklı aratabaka genişliklerinde ve deşarj enerjilerindeki kırılmış numunelerin fotoğrafları, (a) 2,5 mm 9 kV, (b) 5 mm 11 kV ve (c) 7.5 mm 16 kV	43
3.15. (a) 3 farklı aratabaka genişliği için enerjinin bir fonksiyonu olarak toplam Ti yapışma alanı, (b) Farklı aratabaka genişliği için toplam Ti alanının bir fonksiyonu olarak kayma mukavemeti	43
4.1. (a) Kapasitör deşarj kaynaklama cihazı (b) Numune haznesi ve sıkıştırma tertibatı (c) Numune haznesi, sıkıştırma ve mekanik yükleme tertibatı (d) Kontrol panosu elemanları (e) Tektronix cihazı	48
4.2. Kapasitör deşarj tekniği ile seramiklerin kaynaklanmasının şematik gösterimi	49
4.3. Kaynaklanmış numunelerin SEM için numune hazırlama teknikleri	52
4.4. Kaynaklanmış numunelerin TEM için numune hazırlama teknikleri	53
4.5. FIB tekniği ile hazırlanan Si ₃ N ₄ -Ti numunesinin işlem kademelerinin ikincil elektron görüntüleri (a,b,c,d,e,f,g,h)	55
4.6 Bir elektron mikroskobu kolonunda SEM ve STEM' in farkı	59
5.1. (a) Isıl işleme tabi tutulmamış Si ₃ N ₄ -Ti numunesinin BEI görüntüsü ve (b, c, d, e) WDX çizgi analizleri, (f) 1 ile gösterilen bölgenin nokta WDX analizi ve (g) 900 °C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Si ₃ N ₄ -Ti	

numunesinin BEI görüntüsü ve (h,i,j) WDX çizgi analizleri, (k) 2 ile gösterilen bölgenin nokta WDX analizi.....	61
5.2. (a-e) 900 °C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Si ₃ N ₄ -Ti numunesinin BEI görüntüsü ve (b,c,d) 1, 2 ve 3 ile gösterilen bölgelerin nokta WDX analizleri, (f,g,h) WDX çizgi analizleri	62
5.3. 900 °C’de 1 saat işleme tabii tutulmuş Si ₃ N ₄ -Ti numunesinin (a,b,c) BEI görüntüleri, (d) çizgi EDX analizi ve (e) c’de B4 3 ve B4 4 olarak işaretlenen noktaların nokta EDX analizleri.....	65
5.4. (a) Si ₃ N ₄ -Ti kaynağının 200 kV’da çekilen TEM/BF görüntüsü (b) elastik görüntü, (c) filtrelenmiş görüntü, (d) kalınlık haritası ve (e) A-B çizgisi boyunca kalınlık değişimi	67
5.5. Si ₃ N ₄ -Ti numunesinin: (a) Zero Loss görüntüsü (+/- 5 ev) (b) Si-L _{2,3} (c) N_K (d) Ti-L _{2,3} e) O-K kenarlarına ait EFTEM-3 pencere elementel haritaları.....	68
5.6. Si ₃ N ₄ -Ti kaynaklanmış numunede oluşan çeşitli fazları gösteren EFTEM-3 pencere elementel haritaları	69
5.7. (a) 50-650 eV arasındaki EFTEM-SI (spektrum görüntüsü) (b,c), (a)’daki sarı noktadan elde edilen atomca % Ti ve N miktarı, (d,e) (a)’daki kırmızı noktadan elde edilen atomca % Ti ve N miktarı	71
5.8. (a) Si ₃ N ₄ -Ti numunesi için EFTEM-SI-EELS (Ti-L 456 eV) kantitatif haritalama (b) A-B arasındaki kırmızı çizgi boyunca Ti/N relatif kompozisyonunu veren kantitatif çizgi analizi.....	72
5.9. Si ₃ N ₄ -Ti numunesinin (a,b) STEM-HAADF ve (c,d) STEM-BF görüntüleri	73
5.10. (a) STEM-HAADF görüntüsü (b) Spektrum görüntüsü (c) Si-L _{2,3} (d) N-K (e) Ti-L _{3,2} (f) O-K kenarlarına ait STEM-SI-EELS elementel haritaları.....	75
5.11. (a) 50-650 eV arasındaki EFTEM-SI (spektrum görüntüsü), (b-e), (a)’daki kırmızı noktadan elde edilen atomca % Ti ve N miktarı, (f,g), Şekil 11 (a)’daki sarı noktadan elde edilen atomca % Ti ve N miktarı....	77

5.12. (a) Kantitatif STEM-SI-EELS elementel haritası, (b) (a)'da kırmızı dikdörtgenle gösterilen alan ve (c,d,e) 1, 2 ve 3 numaralı piksellere ait spektrumlar	78
5.13. (a) Kantitatif STEM-SI-EELS elementel haritası (b,c) A-B noktaları ile gösterilen çizgi boyunca her bir pikselden alınan %Ti ve N miktarı, (e-f) Atomca % Ti ve N miktarı	79
5.14. Si ₃ N ₄ -Ti kaynağının TEM-BF görüntüleri: (a) Arayüzey ve (b) Ti aratabaka.....	80
5.15. Si ₃ N ₄ -Ti numunesinin: (a) Zero Loss görüntüsü (20 ev) (b) N-K (c) Si-L _{2,3} (d) Ti-L _{2,3} (e) O-K kenarlarına ait EFTEM-3 pencere elementel haritaları	81
5.16. Si ₃ N ₄ -Ti numunesindeki, Ti aratabaka tarafının: (a) Zero Loss görüntüsü (20 ev) (b) Si-L _{2,3} (c) N-K (d) Ti-L _{2,3} kenarlarına ait EFTEM-3 pencere elementel haritaları.....	83
5.17. Si ₃ N ₄ -Ti numunesinde oluşan fazları gösteren RGB-EFTEM-3 pencere elementel haritaları	84
5.18. Si ₃ N ₄ -Ti numunesinde Ti aratabaka kısmında oluşan fazları gösteren RGB-EFTEM-3 pencere elementel haritaları.....	84
5.19. (a) 50-650 eV arasındaki EFTEM-SI (spektrum görüntüsü)' den elde edilen N-K ve Ti-L _{2,3} kenarlarının kantitatif EELS elementel haritaları, (b) Kırmızı noktadan elde edilen atomca % Ti miktarı, (c) Kırmızı noktadan elde edilen atomca % N miktarı (d) Sarı noktadan elde edilen atomca % Ti miktarı, (e) Sarı noktadan elde edilen atomca % N miktarı.....	85
5.20. 900 °C'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş ve FIB tekniği ile hazırlanmış Si ₃ N ₄ - Ti numunesinin STEM-HAADF (a-b-d) ve BF görüntüleri (c-e)..	87
5.21. (a) 900 °C' de ısıtılma tabii tutulmuş Si ₃ N ₄ -Ti kaynak malzemesinin ara yüzeyini gösteren STEM-HAADF görüntüsü (b) Spektrum görüntüsü (c) N-K (d) Ti-L _{3,2} (e) O-K ve (f) Si-L _{2,3} kenarlarına ait EFTEM-3 pencere elementel haritaları	89

5.22. (a) STEM-SI-EELS kantitatif elementel haritalama (b) N-K ve Ti-L _{3,2} kenarlarından elde edilen kompozit STEM-SI-EELS kantitatif elementel çizgi analizine ait spektrum (c,d) Sarı noktadan elde edilen % Ti ve N miktarları (e,f) Siyah noktadan elde edilen % Ti ve N miktarları	90
5.23. (a) STEM HAADF görüntüsü (b) 1 numaralı yeşil çizgi boyunca N-K ve Ti-L _{3,2} kenarlarından elde edilen kompozit STEM-SI-EELS kantitatif elementel çizgi analizine ait spektrum (c) A-B çizgisi boyunca Ti-L _{3,2} ve N-K kenarlarındaki değişim (d) % Ti ve N miktarlarını gösteren spektrum.....	92
5.24. (a) STEM HAADF görüntüsü (b) 1 numaralı yeşil çizgi boyunca N-K ve Ti-L _{3,2} kenarlarından elde edilen kompozit STEM-SI-EELS kantitatif elementel çizgi analizine ait spektrum (c) A-B çizgisi boyunca Ti-L _{3,2} ve N-K kenarlarındaki değişim (d) % Ti ve N miktarlarını gösteren spektrum.....	94
5.25. (a) Isıl işleme tabi tutulmamış SiAlON-Ti numunesinin BEI görüntüsü ve (b,c,d,e,f) WDX çizgi analizleri, (g) 1 ile gösterilen bölgenin nokta WDX analizi ve (h) 900 °C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş SiAlON-Ti numunesinin BEI görüntüsü ve (i,j,k,l) WDX çizgi analizleri.....	96
5.26. (a-f) 1050 °C'de 1 saat ısıl işlem görmüş SiAlON-Ti numunesinin BEI görüntüsü ve (b,c,d,e) 1, 2 ve 3 ile gösterilen bölgelerin nokta WDX analizleri, (g,h,i,j) WDX çizgi analizleri	97
5.27. (a) 900 °C'de 1 saat ısıl işlem görmüş, SiAlON-Ti numunesi (b) 900 °C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş SiAlON-Ti numunesinin EDX çizgi analizi.....	99
5.28. 1200°C'de argon atmosferinde 2 saat ısıl işleme tabi tutulmuş SiAlON-Ti kaynağının mikroyapısı (a,b,c) ve 1, 2, 3 ile gösterilen bölgelerden yapılan nokta EDX analizleri (d,e,f).....	101
5.29. (a) SiAlON-Ti kaynağının TEM-BF görüntüsü (b) elastik görüntü, (c) filtrelenmiş görüntü, (d) kalınlık haritası ve (e) A-B çizgisi boyunca kalınlık değişimi	103

5.30. SiAlON-Ti numunesinin: (a) Zero Loss görüntüsü (20 ev) (b) Si-L _{2,3} (c) N-K (d) Ti-L _{2,3} e) O-K kenarlarına ait EFTEM-3 pencere elementel haritaları.....	104
5.31. SiAlON-Ti numunesinde oluşan çeşitli fazları gösteren EFTEM-3 pencere elementel haritaları.....	105
5.32. (a) SiAlON-Ti numunesi için EFTEM-SI-EELS (Ti-L 456 eV) kantitatif haritalama (b,c) A-B arasındaki kırmızı çizgi boyunca Ti/N relatif kompozisyonunu veren kantitatif çizgi analizi	106
5.33. Farklı büyütmelelerdeki SiAlON-Ti numunesinin (a,c) STEM-HAADF ve (b,d) STEM-BF görüntüleri	107
5.34. (a) SiAlON-Ti numunesinin STEM-HAADF görüntüsü ve (b) Al-L (c) N-K (d) Ti-L _{3,2} (e) O-K ve (f) Si-L _{2,3} kenarlarına ait STEM-SI-EELS elementel haritaları.....	109
5.35. SiAlON-Ti numunesinin: (a) STEM-halkasal alan görüntüsü, (b) STEM spektrum görüntüsü, (c) STEM spektrum görüntüsü üzerinde numaralandırılmış bölgeler, (d) Numaralandırılmış bölgelerdeki elementel değişim	110
5.36. SiAlON-Ti numunesinin: (a) Kantitatif STEM-SI-EELS haritası, (b) A-B ile gösterilen çizgi ve kırmızı diktörge ile gösterilen kantitatif STEM-SI-EELS haritası, (c) Spektrum üzerinde kesikli çizgilerle gösterilen alan boyunca Ti/N konsantrasyon oranı	111
5.37. 900°C'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş SiAlON-Ti kaynağının TEM-BF görüntüleri: (a) Arayüzey ve (b) Ti aratabaka	112
5.38. 900°C'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş SiAlON-Ti numunesinin (a) Zero Loss görüntüsü (20 ev) b) N-K c) Si-L _{2,3} d) Ti-L _{2,3} e) O-K kenarlarına ait EFTEM-3 pencere elementel haritaları	113
5.39. (Devam) 900°C'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş SiAlON-Ti numunesinin (f) Zero Loss görüntüsü (20 ev) (g) Ca-L _{3,2} (h) Sm-M ₅ (i) Al-K (j) Y-L ₃ kenarlarına ait EFTEM-3 pencere elementel haritaları	114

- 5.40. 900°C'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş SiAlON-Ti numunesinin EFTEM-3 pencere elementel haritaları: a) Zero Loss görüntüsü b) Si-L_{2,3} Kenar c) N-K Kenar d) Ti-L_{2,3} Kenar e) O-K Kenar 116
- 5.41. 900°C'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş SiAlON-Ti numunesinde oluşan çeşitli fazları gösteren EFTEM 3 pencere elementel haritaları 117
- 5.42. 900°C'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş SiAlON-Ti numunesinde Ti aratabaka kısmında oluşan çeşitli fazları gösteren EFTEM-3 pencere elementel haritaları 117
- 5.43. SiAlON-Ti numunesinin: (a) 50-650 eV arasındaki EFTEM-SI (spektrum görüntüsü)' den elde edilen N-K ve Ti-L_{2,3} kenarlarının kantitatif EELS elementel haritaları, (b) Kırmızı noktadan elde edilen atomca % Ti miktarı, (c) Kırmızı noktadan elde edilen atomca % N miktarı..... 119
- 5.44. 900°C'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş SiAlON-Ti numunesinin STEM-HAADF (a) ve BF görüntüleri (b)..... 120
- 5.45. 900 °C' de ısıtılma tabii tutulmuş SiAlON-Ti kaynak numunesinin (a) N-K (b) Si-L_{2,3} (c) Ti-L_{2,3} (d) O-K (e) Ca-L_{3,2} (f) Sm-M₅ g Al-K (h) Y-L₃ kenarlarına ait STEM-SI-EELS elementel haritaları 121
- 5.46. (a) MT-DATA programı ile çizdirilmiş Ti₂N, Ti₃N ve Ti₃N₂ fazlarına ait standart enerji değişimleri (b) TiSi, Ti₅Si₃ ve TiSi₂ fazlarına ait standart enerji değişimleri 125
- 5.47. (a) 900° C'de 1x10⁵ Pa basınçta Ti-N ikili denge diyagramı ve (b) Şekil 5.48 (a)'da kırmızı numaralarla (1,2,3,4) belirtilmiş alan 126
- 5.48. 900° C'de 1x10⁵ Pa basınçta Ti-Si ikili denge diyagramı 127
- 5.49. 900° C'de 1x10⁵ Pa basınçta Ti-Si-N üçlü denge diyagramı 130
- 5.50. (a) Si₃N₄-Süperalaşım kaynağının SEM-BEI görüntüsü, (b) ve (c), (+) nokta 1 ile gösterilen noktadan alınan eşzamanlı EDX ve WDX analizleri. Mikroyapı üzerinde, analizin yapıldığı nokta etrafında gösterilen sürekli sarı çizgi, kesikli çizgiye göre N ve O₂ gibi hafif elementlerden gelen x-ışınının daha yüksek şiddette olduğu bölgeleri,

lacivert halkalar ise sarı halkalara göre Si, Fe, Cr, Ni gibi daha ağır elementlerden oluşan alandan gelen x-ışını hacmini göstermektedir.....	132
5.51. (a) ve (b) Si_3N_4 -Süperalaşım kaynağının zıt kontrastlarda SEM-BSE görüntüleri ve (b) kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca alınan EDX (c,d,e,f,g,h), WDX (i,j,k,l,m) analizleri	133
5.52. 1100°C 'de havada 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Si_3N_4 -Süperalaşım kaynağının SEM-BEI görüntüsü üzerinde (+) nokta 2, (+) nokta 3 ve (+) nokta 4 ile gösterilen bölgelerden yapılan nokta WDX (a) ve EDX analizleri (d, e, f).....	135
5.53. 1100°C 'de havada 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Si_3N_4 -Süperalaşım kaynağının zıt kontrastlarda SEM-BEI görüntüleri ve (b) kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca elde edilen EDX (c,d,e,f,g,h,i) ve WDX (i,j,k,l, m,n,o) analizleri.....	136
5.54. (a) Si_3N_4 -Süperalaşım numunesinin TEM-STEM görüntüsü ve (b,c) 1 ve 2 ile gösterilen noktalardan alınan EDX spektrumları	140
5.55. (a) 1100°C 'de havada 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Si_3N_4 -Süperalaşım numunesinin TEM-STEM görüntüsü ve (b,c,d) 1, 2 ve 3 numaralı alanlardan alınan nokta EDX analizleri	141
5.56. (a) Si_3N_4 -Süperalaşım numunesinin TEM-STEM görüntüsü ve kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca elde edilen EDX (b,c,d) analizleri	142
5.57. (devam). 1100°C 'de havada 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Si_3N_4 -Süperalaşım numunesinde kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca elde edilen EDX (e,f,g,h,i) analizleri.....	143
5.58. 1100°C 'de havada 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Si_3N_4 -Süperalaşım numunesinin TEM-STEM görüntüsü ve kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca elde edilen EDX (b,c,d) analizleri.....	144
5.59. (devam). 1100°C 'de havada 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Si_3N_4 -Süperalaşım numunesinde kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca elde edilen EDX (e,f,g,h,i) analizleri.....	145

- 5.60. (a) MT-DATA programı ile çizdirilmiş Cr_2N ve CrN fazlarına ait standart enerji değişimleri (b) Cr_3Si , $CrSi$, Cr_5Si_3 , $FeSi$, $NiSi$, $NiSi_2$, Nb_5Si_3 , Mo_3Si , Mo_2Si , Mo_5Si_3 fazlarına ait standart enerji değişimleri.... 147
- 5.61. Kesit parlatılmış $Ti_xC_yN_z-Si_3N_4$ numunesinin SEM-BEI görüntüsü 149
- 5.62. (a) Isıl işleme tabi tutulmamış $Ti_xC_yN_z/Si_3N_4$ -Süperalaşım numunesinin SEM-BEI görüntüsü, WDX nokta analizi (1 numaralı spektrum), (b-e) WDX çizgi analizleri, (f) $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş $Ti_xC_yN_z/Si_3N_4$ -Ti numunesi, (g-i) WDX çizgi analizleri..... 150
- 5.63. (a) $Ti_xC_yN_z/Si_3N_4$ -Süperalaşım numunesinin SEM-BEI görüntüsü, (b) Kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca Si, Ni, Cr, Fe, Al, Ti ve Nb elementlerinin değişimi ve (c,d) c ve d ile gösterilen noktaların analizi..... 153
- 5.64. (a) $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de havada 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş $Ti_xC_yN_z/Si_3N_4$ -Süperalaşım numunesinin SEM-BEI görüntüsü, (b) Kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca Si, Ni, Cr, Fe ve Ti elementlerinin değişimi ve (c,d) c ile gösterilen nokta analizi ve d ile gösterilen alanın analizi..... 154
- 5.65. (Devam) (a) $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de havada 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş $Ti_xC_yN_z/Si_3N_4$ -Süperalaşım numunesinin SEM-BEI görüntüsü ve (b,c,d) 1, 2 ve 3 ile gösterilen bölgelerin nokta analizleri..... 155
- 5.66. (a) $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de havada 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş $Ti_xC_yN_z/Si_3N_4$ -Süperalaşım numunesinin SEM-BEI görüntüsü, (b) Kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca Si, Ni, Cr, Fe, Nb ve Ti elementlerinin değişimi ve (c)1 ile gösterilen bölgenin alan analizi 156
- 5.67. (Devam)(a) $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de havada 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş $Ti_xC_yN_z/Si_3N_4$ -Süperalaşım numunesinin SEM-BEI görüntüsü ve (b,c,d) 1, 2 ve 3 ile gösterilen bölgelerin nokta analizleri..... 157
- 5.68. (a) PZT-Ag kaynağının SEM-BEI görüntüsü, (b) 1 ile gösterilen noktanın analizi ve (c,d,e,f,g) kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca Ag, O_2 , Pb, Ti, Zr, ve Ti elementlerinin değişimi 159
- 5.69. PZT-Ag numunesinin SEM-BEI görüntüsü (a-d), WDX çizgi analizi (b,c,e,f)..... 160

ÇİZELGELER DİZİNİ

4.1. Kaynaklanan malzemeler, kullanılan folyolar ve uygulanan ısıl işlem sıcaklıkları.....	50
--------------------------------------------------------------------------------------------	----

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Al ₂ O ₃	:Alümina
BEI	:Geri yansıyan elektron görüntüsü
BF	:Aydınlık alan
BN	:Bor nitür
BSE	:Geri yansıyan elektron
C	:Konsantrasyon
CCD	:Algılayıcı, Yüklenme iliştilmiş araç
CP	:Kesit parlatma
DF	:Karanlık alan
Dk	:Dakika
EDX	:Enerji saçılımlı x-ışınları spektrometresi
EEL	:Elektron enerji kaybı
EELS	:Elektron enerji kaybı spektrometresi
EFTEM	:Enerji filtreli geçirimli elektron mikroskobu
EPMA	:Elektron prob mikroanaliz
eV	:Elektronvolt
Fa-129	:Demir alüminat alaşımı
FEG	:Alan yayınlımlı elektron tabancası
FIB	:Fokus iyon inceltme
HAADF	:Yüksek açılı halkasal alan
HRTEM	:Yüksek ayırma güçlü geçirimli elektron mikroskobu
J	:Joule
keV	:kiloelektronvolt

kJ	:kilojoule
kN	:kilonewton
kV	:kilovolt
Mm	:Mikrometre
MnO ₂	:Magnezyum oksit
MPa	:megapaskal
MT-DATA	:Termodinamik hesaplama programı
N	:Newton
Pa	:Paskal
µm	:Mikrometre
nm	:nanometre
PEELS	:Paralel elektron enerji kaybı spektrometresi
PVD	:Fiziksel buhar çöktürme
PZT	:Piezoelektrik seramik
RGB	:Kompozit haritalama (kırmızı, yeşil, mavi)
SAD	:Seçilmiş alan elektron difraksiyonu
SE	:İkincil elektron
SEM	:Taramalı elektron mikroskobu
SI	:Spektrum görüntüleme
sn	:Saniye
Si ₃ N ₄	:Silisyum nitrür
SiC	:Silisyum karbür
TEM	:Geçirimli elektron mikroskobu
Ti _x C _y N _z	:Titanyum karbonitrür

X_N	:Molar konsantrasyon
XRD	:X-Işını difraksiyonu
W_{ad}	:Yapışma kuvveti
WDX	:Dalga boyu saçılımlı X-ışınları spektrometresi
α	:Alfa
β	:Beta
γ	:Arayüzey serbest enerjisi
γ_{lv}	:Sıvı yüzey gerilimi
γ_{sl}	:Kı-tı-sıvı arayüzey enerjisi
γ_{ss}	:Kı-tı-reaksiyon tabakası arayüzeyinin enerjisi
γ_{sv}	:Kı-tı-bıhar arayüzey enerjisi
θ	:Temas açısı
ΔG°	:Gibbs standart serbest enerjisi
$\Delta_{x,y,z}$: Uzamsal boyutlar

1. GİRİŞ

Kaynaklama, özdeş ya da birbirinden farklı kimyasal ve fiziksel özellikteki malzemelerin birleştirilmesi yöntemlerini kapsar. Kaynaklama işleminin nedeni; çeşitli hasarlar sonucu kırılmış, kopmuş parçaları tekrar servise kazandırmak olduğu gibi birbirlerini tamamlayan özelliklerin aynı anda istendiği yerlerde farklı türdeki malzemelerin birleştirilmesi gerekliliğidir [1].

Metallerin birbirleri ile kaynaklanması çok eskilere dayanmakta ve günümüzde çok ileri tekniklerle kaynaklanmış metal ve alaşımlarından oluşturulmuş yapılar ve makina parçaları üretilmektedir. Ancak seramik endüstrisi ve proses tekniklerindeki son yılları kapsayan hızlı gelişime paralel olarak, endüstrinin çoğu alanında seramiklerin kendi aralarında ve metallerle birleştirilmesi gündeme gelmiştir. Bu sayede, hem metalik malzemelere göre şekillendirme zorluğu gösteren seramiklerin kaynağıyla daha karmaşık parçalar üretilebilmekte, hem de metal ve seramiğin birbirini tamamlayan özelliklerinin geliştirilmesi sonucunda yeni bir mühendislik yaklaşımı ile endüstriyel beklentilere cevap verilebilmektedir.

Birçok uygulamada seramikler tek başına kullanılmamakta, büyük konstrüksiyonların ya da parçaların bir kısmını oluşturmaktadır. Bu nedenle seramiklerle metallerin kaynaklanması günümüzde artık gereklilikten çok zorunluluk halini almıştır. Özellikle uzay ve havacılık endüstrisinde, içten yanmalı motorlarda, türbin motorlarında ve ısı dönüştürücülerinde seramik ve metalin kaynağı daha büyük öneme sahip olmaktadır [2-8]. Örneğin, ısı motorlarında güç iletimi için seramik rotor ile metal shaftın birleştirilmesi gerekmektedir. Bu yüzden seramiklerin ana yapı içerisinde fonksiyonlarını tam olarak sağlayabilmeleri için, uygun malzemelerle kaynaklanmaları ve oluşturulan kaynağın sıcaklık, korozyon ortam gibi şartlar altında mukavemet ve kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerini koruması önemlidir [9]. Ayrıca kaynak, çalışılacak sıcaklıkta termal kararlılığa sahip olmalıdır.

Seramik malzemelerin, kimyasal kararlılıkları, yüksek aşınma dayanımları, düşük termal genleşme katsayıları gibi yüksek sıcaklık özelliklerinin iyi olması, hareketli kısımlar da ise metallerin kullanılması, yapının seramik kısmı

için yüksek olan sıcaklık değişimlerinde ya da yüksek gerilim değerlerinde daha dayanıklı olmasını sağlamaktadır. Seramik malzemelerin, elektronik endüstrisinde ki kullanımlarının hızla artmasına ve metallere karşı üstün özelliklere sahip olmalarına rağmen, birçok endüstriyel alanda kullanımları henüz hissedilir miktarda değildir [10]. Bunun birçok sebebi vardır, en önemli olanlarından bir tanesi karmaşık şekilli seramik parçaların güvenilir, ucuz ve hızlı bir şekilde üretilmemesidir. Çünkü çoğu seramik malzeme yüksek sıcaklıklarda bile kırılğan özellik göstermektedir. Ayrıca gelişmiş ısı motorlarında bazı karmaşık seramik parçaların üretimi çok zor ve işlenmeleri yüksek maliyetlidir. Her bir parçanın daha basit bir şekilde üretimi işlenme maliyetlerini de önemli ölçüde düşürecektir. Hatta, seramiklerin ideal şartlarda kaynaklanması ile bazı durumlarda işlenmelerine bile gerek kalmayacaktır.

Seramik ve metallerin kaynaklanmasında bir diğer önemli nokta, yapı bütünlüğünün ve güvenliğinin iyi olmasıdır. Seramikler; kırılğan yapılarından, üretim yöntemlerinden, ya da prosesleri sırasında kullanılan ilavelerden dolayı çatlak gibi süreksizliklere oldukça duyarlıdır. Bu tür süreksizliklerin bir an önce ortaya çıkarılması, olası hataların yol açabileceği kazaların ve kayıpların önlenmesini sağlayacaktır. Kaynaklanmadan önce basit parçaların tahribatsız muayene teknikleri gibi kalite kontrol yöntemleri ile test edilmesi, şüphesiz karmaşık yapılara göre çok daha kolay olmakta ve yapısal bütünlüğü iyi ve maliyeti düşük parçalar elde edilebilmektedir.

Seramik-metal, cam ve diğer seramikler üzerine yapılan geniş bir kaynak çalışması; monolitik seramikler, kaplama ve aynı zamanda kompozit malzeme uygulamalarını da kapsamaktadır. Seramik-metal kaynağında yeterli ölçüde kaynak mukavemeti elde etmek, hem kimyasal hem de fiziksel özellikleri göz önünde bulundurmaya gerektirir. Kimyasal olaylar, seramik ve metal arasında arayüzey reaksiyonlarını kontrol ederken, fiziksel parametreler ise, mikroyapı özellikleri, kaynak kalınlığı ve arayüzey bölgesindeki gerilim dağılımları tarafından belirlenir [11]. Kaynak mekanizmasını anlamak ve tanımlayabilmekteki en önemli etkenler, kaynaklanacak malzemelerin yüzey özellikleri ve aralarında oluşan arayüzeydir. Genellikle arayüzey mukavemeti çok önemli bir parametre olup, hem kaynaklanmış yapılar ve kaplamalarda, hem de

kompozitlerdeki seramik fiber bütünlüğü üzerinde direkt bir etkiye sahiptir. Bu nedenle, kaynağın mukavemeti arayüzey özelliklerine bağlı olacağından, arayüzeyin yüksek sıcaklık kimyasının anlaşılması belirleyici bir faktör olmaktadır [12].

Seramiklerin kendileri ile ya da aratabaka olarak metal veya alaşımlarının kullanılmasıyla geliştirilen kaynaklama tekniklerinin çoğu, uygulamada ancak belirli sıcaklık değerleriyle kısıtlanmıştır. Dolayısıyla yüksek sıcaklık uygulamalarında halen problemler yaşanmaktadır. Özellikle mekanik birleştirmeler, seramik malzemelerin kırılğan yapısından ötürü, düşük sıcaklık kullanımları için bile önerilmemektedir [13]. Öte yandan, seramik ve metaller gibi farklı mühendislik özelliklerindeki malzemelerin uygun kaynak yöntemleri ve uygun aratabakalarla birleştirilmesinin güçlüğü, günümüz teknolojisinde halen üstesinden gelinmesi gereken önemli bir problemdir. Örneğin, yüksek sıcaklıklarda metal-seramik etkileşimi sonucunda, arayüzeyde oluşan reaksiyon ürünleri, bazı durumlarda kaynak mukavemetini azaltarak, çatlak oluşumuna neden olabilmektedir [14]. Bu nedenle, kaynaklanacak yapının dizayn gereklilikleri, hem kaynak, hem de oluşan arayüzey hakkında detaylı bilgiyi gerektirmektedir. Kaynak analizi ve sistem performansı ancak uygun malzeme özellikleri bilinirse gerçekleştirilebilir. Bu özellikler; termal genişleme, ısı işlem etkisi, viskozite, elastik modülü, dayanım, kırılma tokluğu, sürünme ve yorulma şeklinde özetlenebilir ve aynı zamanda hepsi sıcaklığın bir fonksiyonu olmaktadır. Mevcut kaynak teknikleri ve kaynak özellikleri hakkındaki bilgi, yüksek sıcaklık yapısal seramiklerinin tasarımlarını da olumlu yönde etkileyecektir.

Kaynak parçaların karmaşık yapıda olup olmamasına bakılmaksızın, bazı prensiplerin uygulanması ile çeşitli malzemeler için bilinen temel gereksinimler doğrultusunda, cam-metal, seramik-metal ve seramik-seramik kaynakları gerçekleştirilebilmektedir. Yapı bütünlüğünün sağlanması bakımından mukavemeti yüksek bir kaynağın elde edilmesindeki temel gereklilikler aşağıda özetlenmiştir:

(i) Uygun aratabaka seçimi, optimum kaynaklama şartlarının sağlanması ve arayüzey boyunca bağlanmanın gerçekleşmesi

(ii) Kaynaklanacak malzemelerin termal genleşme katsayılarının birbirleri ile uyumluluğu ve seramik-metal etkileşimi sonucunda oluşan reaksiyon ürünlerinin kontrol altında tutulması gibi faktörler, mukavemet gibi özellikleri etkileyecektir [15,16].

Arayüzeydeki kimyasal bağlanma kaynaklanacak malzemelere bağlı olarak;

(i) Katılar arasında uygulanan basınçla lokal deformasyonların oluşması, katı-sıvı bağlanması için ise reaksiyon ya da basınç nedeni ile ısınmanın gerçekleşmesi sonucunda atomik olarak arayüzeyde bağlanmanın oluşması

(ii) Metal-metal ve seramik-seramik kaynaklarında, ergiyik reaksiyonları ve arayüzeyde doygunluğa ulaşılması bakımından, difüzyon kaynağı örnek verilebilir. Cam-metal ve seramik-seramik kaynakları için ise, metal üzerindeki oksit tabakasının çözülmesi, redoks reaksiyonları ve arayüzeyde bileşik oluşumu ile arayüzeyde termodinamik olarak kimyasal kararlılığa erişilmesi esastır.

Endüstride bu şartları sağlayacak şekilde, kaynaklanacak malzemelere ve kullanılacak ortam şartlarına bağlı olarak 3 farklı yöntemden söz edilebilir:

(i) Mekanik Yöntemler: Bu yöntemler hem geleneksel hem de yeni uygulamalarda kullanılmaktadır. Aynı cins ya da farklı özellikte malzemelerin perçin, cıvata, vida, kama gibi çeşitli birleştirme elemanları ile birbirlerine geçirilmesi ya da tutturulması işlemlerini kapsar. Örneğin yüksek sıcaklık fırınlarında metal kanca ile refrakterlerin beraber kullanılması, uzay mekiklerinde kullanılan teknikler ve üretim proseslerinde sıklıkla kullanılan soğuk geçme bu yöntemlere örnek olarak verilebilir.

(ii) Direkt Kaynaklama: Yüzeyleri iyi hazırlanmış malzemelerin uygun aratabaka kullanılarak basınç ve sıcaklık yardımıyla kaynaklanması yöntemlerini kapsar. En genel örnek olarak difüzyon kaynağı verilebilir. Ayrıca elektron demeti kullanılarak yapılan füzyon kaynağı ve lazer teknikleri kullanılan diğer uygulamalardır.

(iii) Endirekt Kaynaklama: Endüstride yaygın kullanımı olan, en genel metottur. Prensipinde kaynağı yapılacak malzemeler arasına uygun aratabakalar yerleştirilerek işlem gerçekleştirilir. Organik yapıştırıcılar, cam ya da cam seramikler ve aktif metaller gibi çok çeşitli aratabakalar kullanılabilir. Her

teknikte belirleyici olan etkin parametre arayüzey özellikleridir. Özellikle kaynaklanacak olan malzemelerin termal genleşme katsayıları arasındaki uyum, hem kaynaklama, hem de kullanım sıcaklıklarında hayati öneme sahiptir. Kaynaklanacak malzemelerin bahsedilen termal genleşme katsayı uyumsuzluğundan kaynaklı problemleri gidermek için, son yıllarda çok katmanlı ve kompozit aratabakalar kullanılmaktadır.

Genel olarak metal-seramik arayüzeyinin fabrikasyonu zordur. Bu durum dizayn ya da maliyet gibi mühendislik sorunlarından daha çok, zorlukların pratik ya da uygulanabilir olmamasındandır. Çünkü her metal, her seramiği yeterli bir şekilde ıslatamadığından dolayı, malzemelere göre yöntem farklılıkları olmaktadır. Yeni yöntemlerin geliştirilmesi zorunluluğu ve her malzeme çifti için en uygun parametre ve aratabakanının belirlenmesi, başarılı bir kaynak için kaçınılmaz olmaktadır. Örneğin aktif metal kaynağı için aratabaka alaşımında Ti, Hf veya Zr aktif elementlerinin bulunması ile çoğu kaynak başarı ile gerçekleştirilebilmektedir [17].

Kaynaklama teknolojileri, 1930'lu yılların başlarından bu yana gelişim göstermektedir. Başarılı bir kaynağın anahtarı, bilimden çok sanatsal bir özellik taşımaktadır. Çünkü kaynak kalitesini ve iyi bir karakterizasyonu, numune hazırlama tekniklerinin başarısı belirlemektedir. Günümüze kadar olan kaynaklama çalışmalarında teknoloji, temel prosedürlerin ve arayüzeyde oluşan reaksiyonların anlaşılması üzerine kurulmuştur. Bu alandaki en önemli gereksinimler, mukavemet ve tokluğunun yükseltilmesi ile yüksek sıcaklık kimyasının ilgili tekniklerle anlaşılmasıdır. Ayrıca kaynaklanmış parçanın, kullanıldığı ortamdaki korozif direncinin de yüksek olması gerekmektedir.

Literatürde günümüze kadar yapılmış kaynak çalışmaları, elektronik endüstrisi dışında çok geniş bir uygulama sahasına sahip değildir. Bu yüzden; kaynaklanacak malzemenin uygun yöntem, aratabaka, ideal şartlar ve uygulama alanlarına dönük kaynaklanması konusunda geliştirilmiş standartlar yoktur. Daha çok deneysel çalışma düzeyinde araştırmalar devam etmektedir. Öte yandan aynı eksiklik, kaynaklanmış parçaların mukavemet ölçümleri için de geçerlidir. Çünkü mukavemet ölçümleri için çok çeşitli yöntemler ve farklı malzeme geometrileri kullanılmaktadır. Bu yüzden farklı çalışmalardan alınan verilerin

kıyaslanabilmesi, ancak aynı yöntemlerin ve aynı test parçası geometrilerinin kullanılması ile gerçekleştirilebilecektir. Devamlı gelişim halinde olan seramik-metal kaynaklama çalışmaları sonucunda ilgili standartların geliştirilmesi mümkün olabilecektir [2]. Özellikle aktif metal kaynağı üzerine literatürde çok geniş bilimsel çalışmalar mevcuttur. Direkt bir yöntem olan difüzyon kaynağı içinde daha önce yapılmış çalışmalara da bu tez kapsamı içinde değinilecektir.

Yapısal seramikler kimyasal olarak çok kararlı malzemeler olduklarından dolayı metaller tarafından ıslatılmaları oldukça zordur ve bu durumda iki malzemenin istenilen şekilde birleştirilmesi mümkün olamamaktadır. Metalin seramiği ıslatabilmesi ancak aratabaka da aktif elementlerin kullanılması ile mümkündür. Bunun önemli iki nedeni;

(i) Seramik-metal arayüzündeki oluşum enerjisi, seramik ve aktif metal arasındaki Gibbs standart serbest enerjisinin negatif katkısı ile azalmaktadır.

(ii) Reaksiyon ürünleri uygun özelliklere sahipse, ergimiş aktif metal aratabaka tarafından ıslatılabilirler [18]. Böylece, endirekt kaynaklama yöntemi olan aktif metal kaynağı ile kaynaklama kolaylıkla gerçekleştirilebilir. Yöntem, kaynaklanacak olan seramikte ıslatmayı arttıracak bir kaplamanın yapılması ya da aratabaka olarak aktif bir metalin kullanılması prensibine dayanır. Eğer seramiğin yüzeyi aktif metalle kaplanarak kaynak gerçekleştirilecekse genellikle Mo-Mn prosesi olarak bilinen yöntem kullanılır. Ancak bu yöntemin dezavantajı sadece oksit seramiklere uygulanabilmesidir [19,20]. Bu yöntem özellikle alümina (Al_2O_3) seramikleri için çok kullanılır. Mo-Mn prosesinde, Mo tozu, Mn ve MnO_2 içeren çamur ve çeşitli cam oluşturu bileşiklerin, yüzeye boya şeklinde uygulanması ve yaklaşık $1500\text{ }^{\circ}C$ 'de pişirilerek seramik üzerine bağlanması sağlanır. Kolay uygulanması, prosesdeki küçük değişimlerin kaynak kalitesini etkilememesi ve hidrojen, vakum, inert atmosferde uygulanabilmesi gibi farklı alternatifleri sunması günümüzde hala yaygın olarak kullanılmasının nedenleridir.

Bu yönteme ek olarak seramik yüzeyinin aktif bir metalle kaplanması da uygulanan bir tekniktir. Daha önce yapılan çalışmalarda silisyum nitrür (Si_3N_4) ve Al_2O_3 üzerine titanyum başarılı bir şekilde kaplanarak kaynak gerçekleştirilmiştir [21,22]. Sadece oksitlere uygulanabilen Mo-Mn prosesi ve Ti kaplama dışında, buhar çöktürme, termal sprey ve iyon implantasyon teknikleri de kullanılmakla

beraber yüksek maliyetlerinden dolayı endüstriyel ölçekte çoğunlukla tercih edilmemektedir.

Aktif-metal kaynaklama yöntemi, aratabaka olarak aktif bir metali içeren alaşımın kullanılması ve kaynaklanacak malzemelerin arasında sandviç pozisyonuna getirilerek, uygun basınç ve sıcaklık yardımı ile fırın içinde kaynağın gerçekleştirilmesi esasına dayanır. Aratabakanın ergime sıcaklığı ana malzemelerden düşük olup, kompozisyona bağlı olarak belirli bir sıcaklık aralığında ergiyip, soğuma esnasında tekrar katılarak kaynak arayüzeyini oluşturur. Aratabaka özellikle alaşımlandırılarak seramik üzerinde ısıtmanın artırılması sağlanır. Aratabaka olarak kullanılacak bu “aktif kaynak dolgu metali” kaynak şartlarına bağlı olarak geliştirilmekte ve çeşitlilik göstermektedir.

Bu tez kapsamında, Si_3N_4 , TiCN kaplı Si_3N_4 , SiAlON ve elektroseramik malzemelerin (PZT) özellikle Ti, süperalaşım ve Ag gibi farklı aratabakalar ile kaynaklanması amaçlanmıştır. Metal ve seramikler arasında oluşabilecek reaksiyonların belirlenmesi bilimsel açıdan ve endüstriyel uygulamalar için oldukça önemlidir. Örneğin, çelik ve süperalaşım türü malzemeler, seramik kesici uçlar ile arayüzeyde oluşan reaksiyonlar nedeniyle işlenememektedir [23-27]. Bu teknik ile kaynaklanan malzemelerin arayüzeylerinin çeşitli mikroskoplar (özellikle yüksek ayırma gücüne sahip taramalı ve geçirimli elektron mikroskobu) ile incelenerek olası reaksiyonların belirlenmesi ve seramik kesici uçların da bu alanlara yönelik olarak geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca günümüzde çoğu metal ve seramik malzeme yüksek sıcaklık uygulamalarında beraber kullanıldıklarından aralarındaki etkileşimin bilinmesi önem taşımaktadır. Öte yandan, seramiklerin metallere göre şekillendirilme güçlükleri nedeniyle karmaşık geometride üretilmeleri mümkün olamamaktadır. Bu nedenle uygun aratabakalar kullanılarak birbirleri ile kaynaklanmaları, istenilen formda üretilebilmelerine imkan vermektedir. Uygun tekniğin seçilmesi; maliyet, işçilik ve zaman gibi faktörlerden tasarruf sağlayacağından çok önemlidir. Henüz endüstriyel uygulaması olmayan kapasitör deşarj tekniğinin, diğer kaynaklama yöntemlerine göre avantajlarına dikkat çekilerek, bu teknikle kaynaklanmış numunelerin analitik SEM ve TEM teknikleri ile detaylı karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

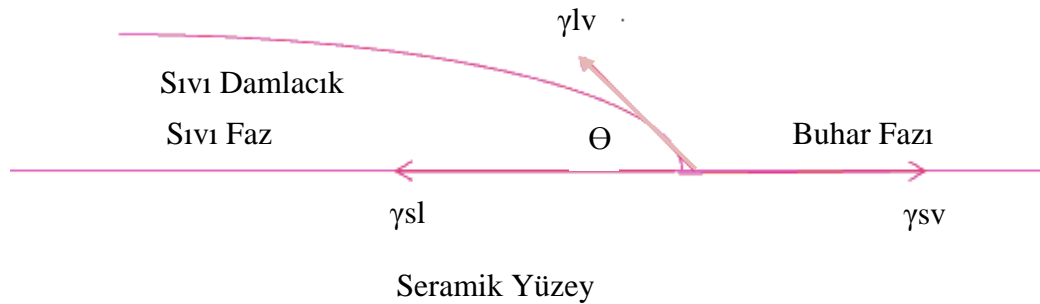
2. SERAMİKLERİN METALLER TARAFINDAN ISLATILMASI VE KAYNAKLAMA

2.1. Seramiklerin Metaller Tarafından Islatılması ve Termodinamik Yaklaşım

İki malzemenin sağlam bir şekilde kaynaklanmasında iki etkin parametre, arayüzeyin termodinamik ve mekanik özellikleridir. Termodinamik olarak kararlı bir arayüzey oluşumu için şart, arayüzey serbest enerjisinin, katı-buhar arayüzeyi toplam serbest enerjisinden küçük olmasıdır [28]. Bu aynı zamanda enerji arayüzeyin oluşabilmesi dolayısı ile başarılı bir kaynak için itici güçtür. Mekanik açıdan bakıldığında ise, iki malzemenin termal genişleme katsayıları uyumlu dolayısı ile arayüzey gerilimleri minimum olmalıdır. Başarılı bir kaynak için en önemli kriter, kimyasal olarak kararlı ve sürekli bir arayüzeyin kimyasal bir bağlanma biçiminde elektronik yapı şeklinde oluşabilmesidir. Sistemde bileşenlerden biri sıvı fazda olduğu için, sıvı arayüzey oluşumu esnasında katı üzerinde belirli bir açı oluşturarak tüm sistemin serbest enerjisini düşürür. Denge durumunda yani reaksiyonun gerçekleşmediği durumda temas “ Θ ” açısı Young denklemi ile verilir;

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \Theta = 0, \text{ buradan; } \gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \Theta \quad (2.1)$$

Denklem 2.1’de, γ : Arayüzey serbest enerjisi, γ_{sv} : Katı-buhar arayüzey enerjisi, γ_{sl} : Katı-sıvı arayüzey enerjisi ve γ_{lv} : Sıvı yüzey gerilimine karşılık gelmektedir.



Şekil 2.1. Seramik yüzeyin sıvı metal tarafından ıslatılmasının şematik gösterimi [12]

Islatma davranışını anlamak için birçok çalışma yapılmış ve tahmini modeller kullanılarak atom-atom hesaplamaları ile sıvı metal ve seramik arasındaki yapışma kuvveti ya da iki bileşeni arayüzeylerinden ayırabilmek için gerekli kuvvet “ W_{ad} ”;

$$W_{ad} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad \text{ya da} \quad W_{ad} = \gamma_{lv}(1 + \cos \Theta) \quad (2.2)$$

ile formüle edilmektedir.

Seramik yüzey üzerinde kaynaklama için kullanılacak aratabaka metali damlacığının şekli, kütle çekimi ve belirtilen iç kuvvetler tarafından belirlenmektedir. Katı yüzeyi ile sıvı damlacığın oluşturduğu Θ açısı $0-180^\circ$ arasında değişebilmektedir. Eğer γ_{sl} değeri yüksek ise sıvı küresel bir form oluşturma eğiliminde olup temas açısını azaltmaktadır. Eğer γ_{sv} görece olarak yüksekse, damlacık yayılma eğiliminde olmaktadır. Sıvı-buhar arayüzey enerjisi “ γ_{lv} ” (yüzey gerilimi) direkt etkili bir parametre değildir. Eğer, sadece yüzey gerilim enerjisi düşerse, temas açısı da düşmekte ve bu durum da ıslatmayı arttırmaktadır ($\Theta < 90^\circ$). Ancak yüzey gerilimi arttığında, $\Theta > 90^\circ$ olmakta ve ıslanma gerçekleşmemektedir. $\Theta=0^\circ$ olduğunda ise sıvı tüm yüzeye yayılmakta ve ıslatma tamamlanmaktadır [29,30].

Eğer sıvı katı ile reaksiyona girerse Young denklemi;

$$\gamma_{ss} + A\Delta G = \gamma_{lv} \cos \Theta \quad (2.3)$$

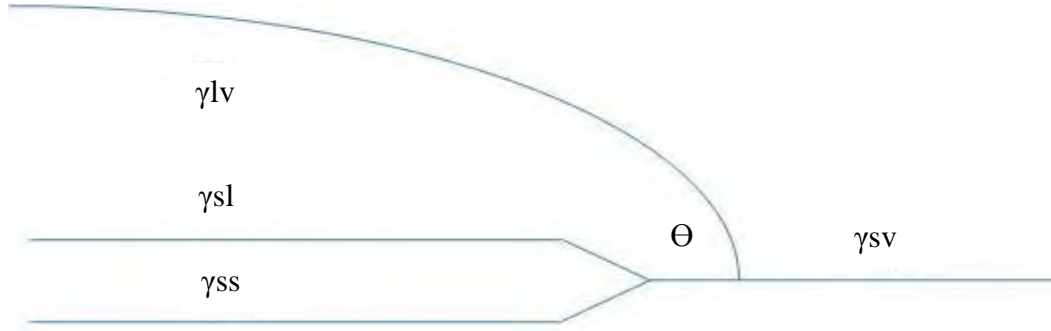
ile ifade edilir.

Burada γ_{ss} , Şekil 2.2’de görüldüğü gibi katı-reaksiyon tabakası arayüzeyinin enerjisi olarak verilmektedir. ΔG ; reaksiyon için Gibbs standart serbest enerjisi ve A ; katı üzerindeki damlacığın birim uzunluğu için oluşmuş ürünün mol sayısına bağlı bir sabittir. Reaksiyon gerçekleştiğinde,

$$W_{ad}, W_{ad} = \gamma_{lv} (1 + \cos \Theta) + \gamma_{ss} - A\Delta G \quad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir. Bu yüzden bir sistemde reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için “ ΔG ” ‘nin negatif olması gerekmektedir ve bu durumda W_{ad} kuvveti artmakta ve diğer bütün şartlar eşitken, temas açısı düşük olmaktadır. Zaten bahsedildiği üzere ıslanmanın gerçekleşmesi ve bağlanmanın sağlanması için Θ açısı 90° ’den küçük

olmak zorundadır. İyi bir bağlanmanın gerçekleşebilmesi için temas açısı 5-20° arasında olmalıdır. Açının düşük olması, yüksek yüzey gerilimi nedeni ile sıvının yüzeye iyi bir şekilde tutulmasını sağlar. Termodinamik olarak, bu yapışma ya da tutulma mekanizması bahsedildiği gibi Young eşitliğine göre açıklanabilir ve termodinamik yapışma, kaynak mukavemetinin ana şartıdır [31].



Şekil 2.2. Katı-reaksiyon tabakası arayüzey enerjisinin şematik gösterimi [12]

Özellikle aktif-metal kaynağı konusunda deneysel çalışma ve araştırmalar yaygın olarak devam etmektedir. Basitliği, düşük maliyeti, yüksek kaynak mukavemeti ve farklı büyüklük ve geometrilerdeki parçalara uygulanabilirliği nedeni ile en etkili tekniktir [32]. Bu teknik için de, ıslanmayı hangi parametrelerin etkilediği ve nasıl geliştirilebileceği ile yüzey temizliği ve düzgünlüğünün önemi, yeni seramik ve metalik malzemeler geliştirildikçe önem kazanmaktadır. Temizlik, proses ve kaynak kademeleri buna bağlı olarak geliştirilmektedir. Yapılan çalışmalar, aktif metal ve alaşımlarının, temas açısını düşürüp, ıslatmayı arttırdığını göstermiştir [33].

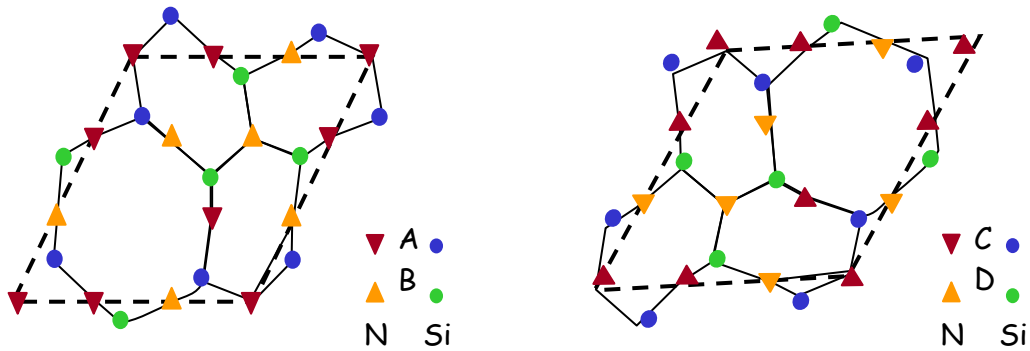
Ti çok aktif bir element olmakla beraber, alaşımları çok sert, kırılğan olduğu için ve termal genleşme katsayısının uyumsuzluğundan dolayı, seramik-metal sistemlerinde kullanımları kısıtlıdır. Bu durumda bu gibi alaşımların organik yapıştırıcı içeren toz ya da pastaları kullanılmakta ancak bu da arayüzeyde kirliliğe neden olup kaynağı olumsuz etkilemektedir. Ancak hızlı bir şekilde katılaştırılmış Ni, Co, Cu, Ti ve Zr esaslı metalik camlar ise nispeten sünek, yüksek dayanımları, sızdırmazlık özellikleri, şok ve titreşime dayanımları ve mükemmel korozyon dayanımları nedeni ile günümüzde aratabaka olarak kullanılmaktadır [34].

2.2. Si₃N₄ Seramiklerinin Yapısı ve Kristal Kimyası

Si₃N₄ ve Si₃N₄ esaslı seramikler, yüksek sıcaklıklardaki kimyasal kararlılıkları, iyi korozif ve yüksek aşınma dayanımı gibi özellikleri ile pratikte sıklıkla kullanılan malzemelerdir. Ancak yüksek sertlikleri nedeniyle toklukları düşük olduğundan, kristal kimyalarını anlamak ve tokluklarını iyileştirmeye yönelik birçok çalışma yapılmıştır.

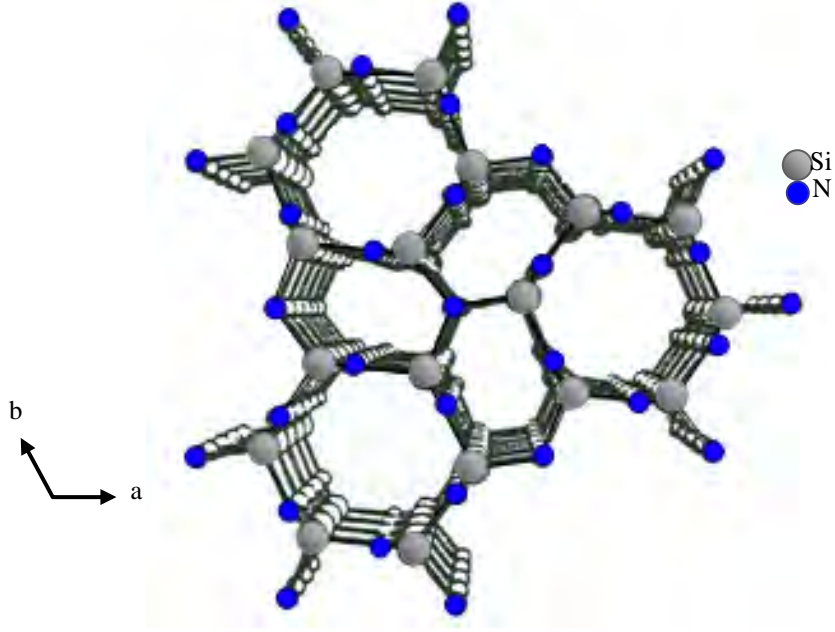
Si₃N₄'ün bilinen modifikasyonları α ve β 'dir. Bununla beraber, γ Si₃N₄ kristal yapı modifikasyonuna sahip olduğu bilinse de, üretimi yüksek sıcaklık ve basınç gerektirdiğinden, endüstriyel uygulaması yaygın değildir. Bununla beraber, α ve β Si₃N₄'ün üretim kolaylığı, endüstriyel tercih nedeni olmaktadır. Şekil 2.3'de AB ve CD tabakaları ve α ve β modifikasyonlarına bağlı olarak tabaka dizilimi verilmiştir.

α ve β Si₃N₄ hekzagonal yapıya sahiptir. ($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$ ve $\gamma=120^\circ$). α -Si₃N₄, $a=0.7749-0.7757$ nm ve $c=0.5616-0.5622$ nm ve P31c trigonal boşluk, β -Si₃N₄ ise $a=0.7605-0.7608$ nm ve $c=0.2907-0.2911$ nm ve P63/m hekzagonal boşluk grubundadır. α ve β kristal yapıları, SiN₄ tetrahedral ünitelerinin bağlanmasından oluşan, farklı dizilimde bir ağ yapısına sahiptir.



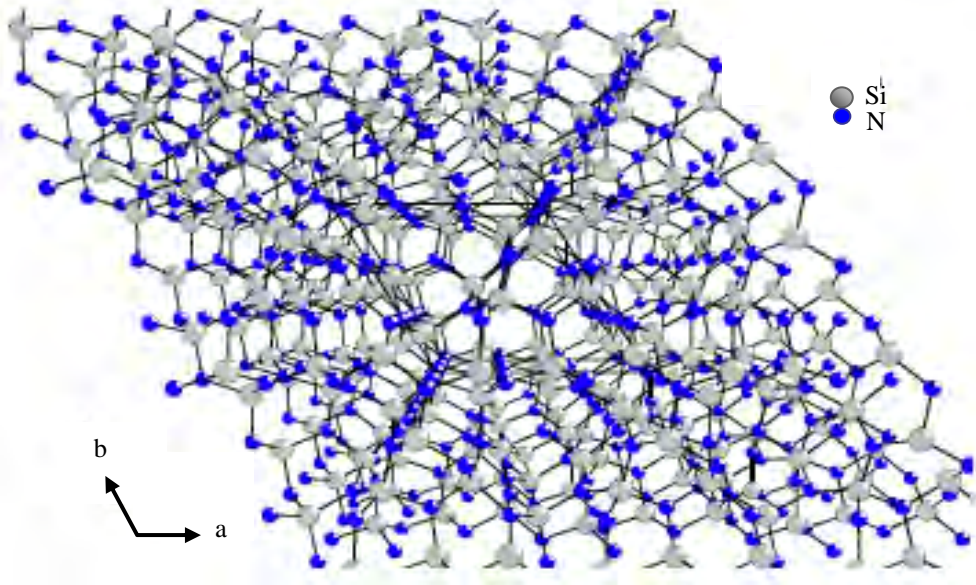
Şekil 2.3. Si₃N₄'de AB ve CD tabakaları. Tabakaların dizilimi β modifikasyonunda ABAB....şeklinde, α modifikasyonunda ise ABCD.... şeklindedir [35]

Şekil 2.4'de β -Si₃N₄'ün c ekseninden görünümü verilmiştir. β yapısı, bu tabakaların ABAB....şeklinde diziliminden oluşmakta ve yapı içinde c yönüne paralel yönde sürekli kanallar bulunmaktadır.

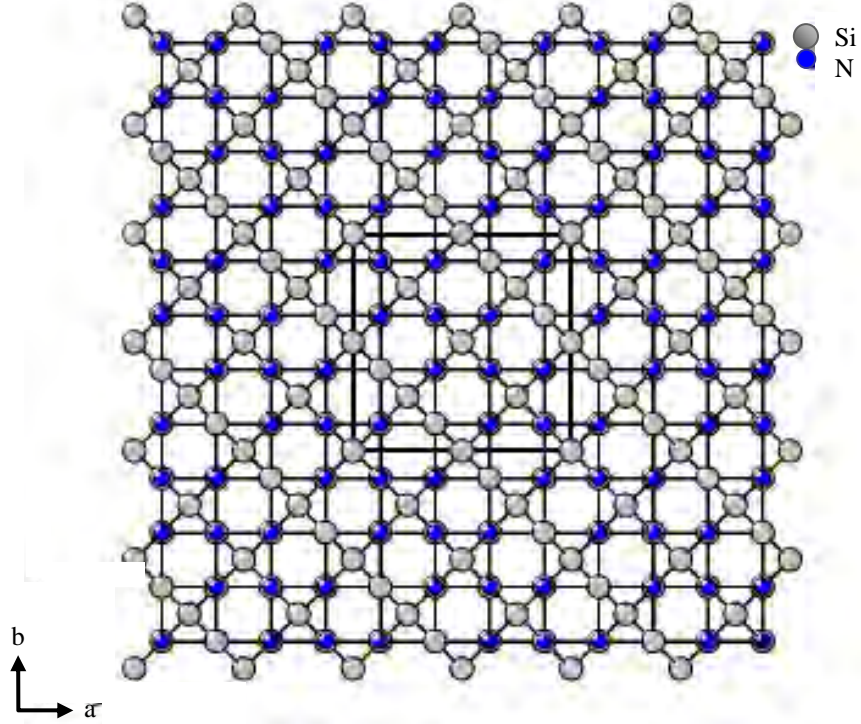


Şekil 2.4. β - Si_3N_4 'ün c ekseninden görünümü

α Si_3N_4 yapısı ise, düzlemlerin ABCDABCD... biçiminde diziliminden oluşmaktadır (Şekil 2.5). Bu dizilim, üstteki AB tabakasının 180° dönmesiyle yapıdan ayrılıp, tekrar üst tabaka olarak yerleşmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Şekil 2.6'da γ - Si_3N_4 'ün c ekseninden görünümü verilmiştir.



Şekil 2.5. α - Si_3N_4 'ün c ekseninden görünümü



Şekil 2.6. γ - Si_3N_4 'ün c ekseninden görünümü

2.3. Si_3N_4 -Ti Sisteminde Difüzyon Mekanizması

Malzemelerin işlenme süreçlerinde önemli olan çoğu reaksiyon ve proses, spesifik bir katı, sıvı, gaz ya da diğer bir katı fazdan kütle transferine dayanmaktadır. Bu süreç, atomik hareketlilik yoluyla malzeme taşınımı şeklinde tanımlanan difüzyon ile gerçekleşmektedir [36]. Atomik açıdan bakıldığında difüzyon, bir düzlemden diğer bir düzleme atom göçü olarak tanımlanabilir. Ortam içindeki bu tür bir hareketliliğin sağlanabilmesi iki şartın gerçekleştirilebilmesine bağlıdır:

- (i) Atomun yerleşebileceği mutlaka uygun bir boşluk bulunmalıdır.
- (ii) Atom, komşu atomla olan bağı kopartabilecek kadar enerjiye sahip olmalıdır. Ayrıca, yer değiştirmesi sırasında bazı düzlemsel bozulmalara neden olmalıdır.

Difüzyon olayında gerekli olan bu enerji, titreşimsel bir yapıdadır. Belirli bir sıcaklıkta, malzeme içindeki atomların küçük bir kısmı titreşim enerji seviyelerine bağlı olarak yer değiştirme potansiyeline sahiptirler ve bu yetenek sıcaklıkla doğru orantılı olarak artmaktadır. Bu atomik hareketlilik durumu için

2.3. Si₃N₄-Ti Sisteminde Difüzyon Mekanizması

Malzemelerin işlenme süreçlerinde önemli olan çoğu reaksiyon ve proses, spesifik bir katı, sıvı, gaz ya da diğer bir katı fazdan kütle transferine dayanmaktadır. Bu süreç, atomik hareketlilik yoluyla malzeme taşınımı şeklinde tanımlanan difüzyon ile gerçekleşmektedir [36]. Atomik açıdan bakıldığında difüzyon, bir düzlemden diğer bir düzleme atom göçü olarak tanımlanabilir. Ortam içindeki bu tür bir hareketliliğin sağlanabilmesi iki şartın gerçekleştirilebilmesine bağlıdır:

- (i) Atomun yerleşebileceği mutlaka uygun bir boşluk olmalıdır.
- (ii) Atom, komşu atomla olan bağını kopartabilecek kadar enerjiye sahip ve yer değiştirmesi sırasında bazı düzlemsel bozulmalara neden olmalıdır.

Difüzyon olayında gerekli olan bu enerji, titreşimsel bir yapıdadır. Belirli bir sıcaklıkta, malzeme içindeki atomların küçük bir kısmı titreşim enerji seviyelerine bağlı olarak yer değiştirme potansiyeline sahiptirler ve bu yetenek sıcaklıkla doğru orantılı olarak artmaktadır. Bu atomik hareketlilik durumu için birkaç difüzyon modeli oluşturulmuş olmakla beraber, özellikle metalik malzemeler için başlıca iki tür difüzyon yaklaşımından bahsedilebilir:

(i) Anayer Difüzyonu: Bu difüzyonda atomlar, buldukları normal latis pozisyonunu terk ederek, Şekil 2.7' (a)'da şematik olarak gösterildiği gibi boş olan komşu latis pozisyonuna yerleşirler. Bu yüzden bu mekanizmaya anayer difüzyonu adı verilmektedir. Doğal olarak bu difüzyonun gerçekleşebilme potansiyeli yapıdaki boşluk miktarı ile doğrudan ilgilidir ve metalik malzemeler söz konusu olduğunda, artan sıcaklıkla bu boşluklarında yani olası latis hatalarının da artacağı söylenebilir. Atomik difüzyon ile boşluklar yer değiştireceğinden dolayı, bu ikili hareketin ters yönde gerçekleşeceği anlaşılmaktadır. Saf metallerde gerçekleşen ve tüm atomlar için karşılıklı yer değiştirmelerin aynı tipte olduğu model ile iki farklı tür metal arasında gerçekleşen model, anayer difüzyonu karakterinde olmaktadır.

(ii) Arayer Difüzyonu: Bu tip difüzyonda atomlar, komşu atomlar arasındaki arayerlere yerleşecek şekilde hareketlilik gösterirler. Arayerlere difüzyonun gerçekleşebilmesi de, ancak yabancı atomların iyonik çaplarının küçük olması ile mümkün olacağından genellikle H, C, N ve O gibi atomlarda bu

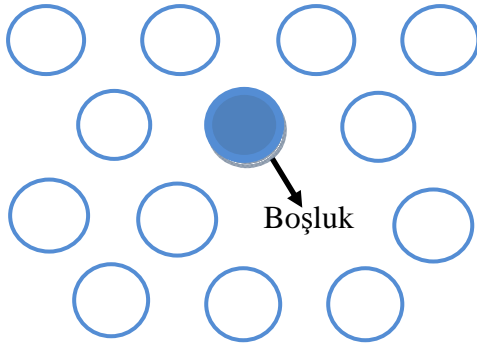
tarz difüzyon gözlenmektedir. Anayer atomları çok nadir olarak arayerlerde konumlanacağından normalde bu mekanizma ile yer değiştiremezler. Birçok metal alaşımında bu tip difüzyon, arayer atomlarının oldukça küçük olması nedeni ile anayer difüzyonuna göre çok daha hızlı gerçekleşir. Ayrıca anayere göre daha fazla boşluk söz konusudur ve bu yüzden atomik hareketlilik anayer difüzyonunda olandan daha büyük olmaktadır. Arayer difüzyonun şematik gösterimi Şekil 2.7 (b)' de verilmiştir.

Difüzyon, zamana bağlı bir prosestir. Bir miktar elementin, diğer bir ortama zamana bağlı olarak hareketine dayanmaktadır. Bu ise yüksek konsantrasyonlu bölgeden düşük konsantrasyonlu bölgeye atom göçü yani difüzyon olarak tanımlanmaktadır. Eğer difüzyon hızı ya da kütle transfer oranı bilinmek istendiğinde, bu difüzyon akısı (J);

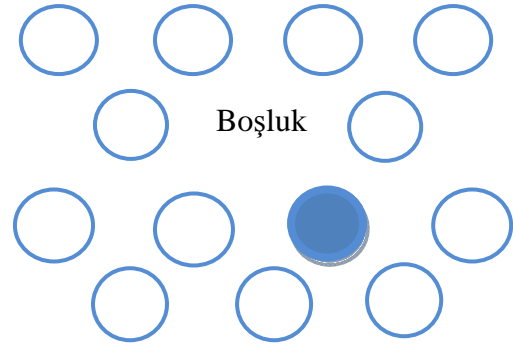
$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.5)$$

eşitliği ile formüle edilebilir [I. Fick Kanunu].

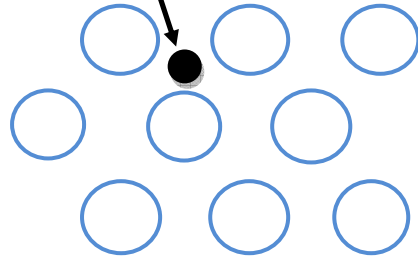
(a) Anayer atomunun boşluğa difüzyonu



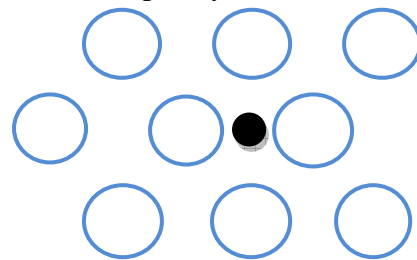
Difüzyon sonucunda oluşan yeni boşluk



(b) Difüzyondan önce yer alan atomu



Difüzyon sonrası yer alan atomunun pozisyonu

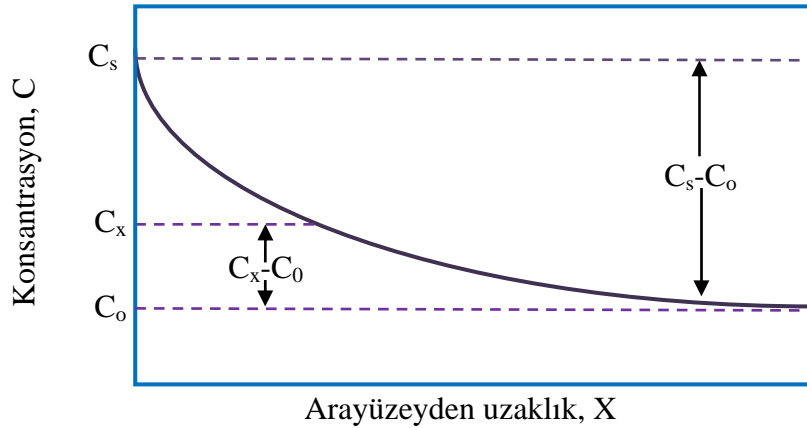


Şekil 2.7. (a) Anayer ve (b) Arayer difüzyonunun şematik gösterimi [36]

Burada; D: Difüzyon katsayısı, dC/dx ise konsantrasyon gradyenti olarak verilmektedir. Eşitliğin negatif değerde olması ise, yüksek konsantrasyonlu bölgeden düşük konsantrasyonlu bölgeye doğru difüzyon yönü ile ilgilidir. Bazı durumlar için itici güç kavramı; hangi parametrelerin, kimyasal reaksiyon oluşumlarını etkilediğidir. Difüzyon reaksiyonları için, birkaç belirleyici güç mümkündür ve yukarıdaki eşitlik için bu itici güç konsantrasyon gradyentidir. Ancak çoğu pratik uygulamada, difüzyon için değişken bir durum söz konusudur. Örneğin, seramik ve metal malzemelerin kaynaklandığı ve yüksek sıcaklıklara maruz kaldıkları durumlarda difüzyon mekanizması farklılık göstermektedir. Bu, difüzyon akısının ve konsantrasyon gradyentinin katı içindeki belirli bir noktada zamana bağlı olarak, difüzyon ürünlerinin birikmesi ya da azalması sonucunu doğurmaktadır. Bu yaklaşım formüle edildiğinde;

$$C_x - C_0 / C_s - C_0 = 1 - \text{erf}(x/2\sqrt{Dt}) \quad (2.6)$$

eşitliği elde edilir [II. Fick Kanunu]. Burada, C_0 : Başlangıç konsantrasyonu, C_x : t zaman sonra x derinliğindeki konsantrasyon C_s : Yüzey konsantrasyon sabiti ve $\text{erf}(x/2\sqrt{Dt})$: Gaussian hata fonksiyonudur.



Şekil 2.8. Değişken durum difüzyonu için konsantrasyon profili [36]

Difüzyon mekanizmasını etkileyen en önemli parametre sıcaklıktır. Sıcaklığa bağlı difüzyon katsayısı,

$$D = D_0 \exp(-Q_d/RT) \quad (2.7)$$

“Arrhenius” eşitliği ile verilmektedir. Burada; D_0 :Sıcaklıktan bağımsız difüzyon katsayısı (m^2/s), Q_d :Difüzyon için gerekli aktivasyon enerjisi (J/mol, cal/mol ya da eV/mol), R:Gaz sabiti (8.31 J/mol) ve T:Sıcaklık (Kelvin)’a karşılık gelmektedir.

Difüzyon mekanizmasında, aktivasyon enerjisi bir mol atomun harekete geçebilmesi için gerekli enerji miktarı olarak açıklanabilir ve bu enerjinin büyüklüğü göreceli olarak küçük difüzyon katsayısı sonucunu doğurmaktadır. Seramik ve metallerin temas halinde kullanıldığı sistemler ya da kaynak gibi özel uygulamalarda, difüzyon mekanizması daha çok metal kısımda etkin olmaktadır. Çünkü difüzyon, metalik bağ yapısı nedeniyle metallerde daha kolay gerçekleşmektedir. Özellikle iyonik bağlı seramik sistemlerde, farklı yüklerdeki iyonlar difüzyon için güçlük doğurmaktadır. Ancak kısıtlı da olsa, yük dengesinin korunduğu koşullarda anayer difüzyonu gözlenmektedir.

Bu çalışma kapsamında yapılan mikroskobik incelemelerde, Si_3N_4 -Ti kaynağındaki seramik kısma doğru az miktarda Ti difüzyonu gözlenmiştir. Ancak belirtilen difüzyon mekanizmasının doğası gereği, reaksiyon tabakasının büyük oranda metal kısmın arayüzeyinde ve etkin olarak Si, N difüzyonu şeklinde gerçekleştiği görülmüştür. Kapasitör deşarj tekniği, diğer kaynaklama yöntemlerinden prensip olarak farklı olduğundan, fırın koşullarında uzun sürelerde meydana gelen olaylar, bu sistemde, aratabakaya anlık bir enerji akışı sonucunda mikro saniyelerde tamamlanmakta ve kaynak gerçekleşmektedir. Dolayısı ile bu esnada 6-7 kV değerlerindeki yüksek deşarj enerjisi, aratabakayı yüzey alanına ve kalınlığına bağlı olarak tamamen ya da kısmen buharlaştırabilmektedir [37,38]. Buna göre, en azından aratabaka ve hemen seramik metal arayüzeyindeki sıcaklığın Ti’un ergime sıcaklığı üzerine çıktığı söylenebilir ki, bu da Si_3N_4 ’deki Si ve N’un bağlarını koparıp arayüze difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisinin sağlanması demektir.

2.4. Kaynaklama Üzerine Önceden Yapılmış Çalışmalar

2.4.1. Aktif metal kaynağı

Ni esaslı metalik cam aratabakalar (MBF-20 ve MBF-30), SiC-SiC, C-SiC ve C-C kompozitlerinin Ti ve Ni esaslı süper alaşımlarla kaynağında kullanılmıştır [39]. SEM ve EDX incelemelerine göre, yapı ayrışmasından dolayı ikincil faz çökeltisi sonucu kompozisyonel değişime ve kompozitlerdeki bazı katmanlardaki hatalara rağmen arayüzey bağlanması gözlenmiştir. Kaynaktaki artık gerilmeler, arayüzey boyunca sertliğin farklılık göstermesine neden olurken, bu gerilmelerin içyapı çatlak oluşumunu engellediği belirlenmiştir. Aktif metal kaynağında, arayüzey dolgu metalinin önemli bir işlevi kaynaklanacak iki farklı malzeme arasındaki termal genleşme uyumsuzluğunu kompanse edebilmesidir. Örneğin çoğu zaman SiC ve çeliğin direkt kaynağı imkansızdır [40]. Bu nedenle, termal genleşme katsayıları seramiğe çok yakın Mo ve alaşımları, metal ve seramiğin arasına konularak kaynak gerçekleştirilmiştir. Diğer taraftan Cu gibi sünek metaller de, plastik deformasyon nedeniyle termal gerilmeleri azaltıcı etki göstermektedirler.

Aktif-metal kaynağında, sıklıkla Ag, Cu, Al ve Ti elementlerinin çeşitli kompozisyonlarındaki alaşımları kullanılmaktadır. Nitrür seramiklerinin (AlN, BN, Si₃N₄ ve SiAlON) aktif metalle kaplanmasına gerek kalmadan bu yöntemle kaynaklandığı bir çalışmada saf Al, % 90 Cu-% 10 Ti alaşımı ve % 27 Cu-% 2 Ti içeren Ag alaşımları kullanılmıştır. Yaklaşık 950-1150°C sıcaklık aralığında tüm bileşimlerde ıslatma gerçekleşmiştir. Özellikle Cu-Ti alaşımının çok iyi ıslatma özelliğine sahip olduğu, genel olarak BN'ün zor ıslanırken, SiAlON seramiğin Al tarafından çok kolay bir şekilde ıslatıldığı belirlenmiştir [41].

Ti-Cu alaşımının aratabaka olarak kullanıldığı bir diğer çalışmada, ısıtma sırasında argon akışı altında Ti-Cu alaşımının CCD kamera ile Si₃N₄ üzerindeki davranışı incelenerek, sıvı katı arasındaki temas açısı sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Ti-Cu alaşımının Si₃N₄ üzerindeki ıslatma kabiliyetinin, Ti ve seramik arasındaki etkileşime bağlı olarak değiştiği, ıslatma davranışının ise artan Ti oranı ve sıcaklıkla iyileştiği saptanmıştır [42].

Benzer şekilde yapılan bir diğer çalışmada, Cu'nun Si_3N_4 yüzeyindeki ıslatma karakteristiği üzerinde ilavelerin etkisi, Si_3N_4 ile Cu/80Ni-20Cr/Cu kaynak çalışmasına paralel olarak incelenmiştir. 80Ni-20Cr alaşımı ve Cr ilavesi ile Cu'nun Si_3N_4 yüzeyi ile temas açısını düşürdüğü gözlenmiştir. Temas açısındaki bu değişimin, damlacık testindeki Cr miktarına ve zamana bağlı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, arayüzey reaksiyon ürünlerinin direkt olarak kaynağın mukavemetini etkilediği saptanmıştır [43].

Nitrür seramiklerden SiAlON'un paslanmaz çelikle kaynaklanması endüstriyel açıdan büyük bir öneme sahiptir. Aktif metal kaynaklanmasıyla yapılan bir çalışmada, Cu-Ag ötektik alaşımının $900^\circ C$ 'de SiAlON ile etkileşmediğinden ıslatmanın olmadığı dolayısı ile kimyasal bağlanmanın gerçekleşmediği tespit edilmiştir [29]. Ancak Ti aktif elementi bu alaşıma küçük bir oranda katıldığında ıslanmanın gerçekleşip $950^\circ C$ 'de kimyasal bağın oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca, In elementinin yüzey aktifleştirici etkisinden dolayı, seramik aratabaka ve çelik aratabaka arayüzeyinde farklı etkiler gösterdiği gözlenmiştir. In ilavesinin, Cu-Ag ötektik alaşımındaki Ti'un aktivitesini artırması sonucu, seramik-aratabaka arasındaki reaksiyonların hızlanırken, çelik-aratabaka arayüzeyinde ise çelikteki metalik elementlerin çözünürlüğünü ve difüzyonunu sınırlayarak, gerçekleşen reaksiyonların azaldığı gözlenmiştir. En çok kullanılan aktif element Ti olup bunun yanı sıra V, Nb, Ta, Zr, Hf ve La elementleri de yaklaşık 30 yıl kadar önce patentleşmiştir.

Bir çok denge durumunda olmayan sıvı metal-katı sistemlerinde, kimyasal reaksiyonlar meydana gelip, arayüzey bileşikleri oluştuğunda, yüksek derecelerde ıslatmanın gerçekleştiği bilinmektedir. Bu türden ıslanma olayı, faz sınırlarındaki kimyasal fazların oluşumu ile ilgilidir. Oksit ve karbür seramikler genellikle Cu, Sn, Ag, Au, Pb gibi metaller tarafından zorlukla ıslatıldığından, Ti ve Cr metalleri alaşım ilavesi olarak katılarak kimyasal bağ oluşumu sağlanabilmektedir [44].

Islatma verimliliğinin artırılması konusunda yapılan yeni bir çalışma, karbon seramik malzemelerinin tekli ve çoklu enerji plazması prosesi ile ilgilidir. Çalışmanın ilk aşamasında, seramik yüzey önce Ti iyon implantasyonu ile ön işleme tabi tutulmuş ya da yüksek yoğunlukta plazma kullanılarak Ti yüzeye

çöktürülmüştür. Bunu takiben, ark PVD tekniği ile daha kalın bir ilave Ti tabakası yüzeye çöktürülmüştür. Son çalışmada ise, bu iki kademeli proses, tek bir kademeye düşürülüp, sadece “pulse” plazma ön işleminin çeşitli kombinasyondaki pulse ve enerji yoğunluklarında denemeler yapılmıştır. Ti’un plazma “pulse” çöktürme prosesi ile oluşturulan kaplama sayesinde, Cu karbon seramik yüzeyi ıslatmış ve kaynak gerçekleştirilmiştir. Islatmanın, saf metalik Ti’den ziyade, TiC ve TiN fazlarının oluşumu ile sağlandığı belirlenmiştir. Diğer bir sonuç, artan pulse sayısı ile Ti içeriği de artmış ve bu da C/C kompozitinde bile Cu ile arasındaki temas açısını düşürdüğü gözlenmiştir [45].

Islatma mekanizması anlaşıldıktan sonra uygun oranda aktif element içeren alaşımlar ve optimum kaynak parametreleri ile birçok malzemenin bu teknikle kaynağı mümkündür. Aktif-metal kaynaklama tekniği, direk olarak kaynaklanamayan malzemeler için, uygun aratabakalarla yapının sandviç konfigürasyonunda kaynaklanması esasına dayanmakta ve 1940’lı yıllardan beri kullanılmaktadır. Önceleri sadece Ti kullanılmış, bu durum hem kaynağın kırılma olmasına hem de yüksek sıcaklıklarda kırılma titanyum oksit ve nitrür bileşiklerinin oluşmasına yol açtığı saptanmıştır. Bu problem Ti’un az miktarlarda Cu-Ag-Ti, Cu-Ag-In-Ti gibi çeşitli alaşımlara değişen oranlarda ilavesi ile giderilmiş ve günümüzde halen ideal kompozisyonlar için çalışmalar devam etmektedir. Literatürde en çok rastlanan aratabaka, Ag-Cu-Ti alaşımı ile yapılan çalışmaları kapsamaktadır.

Çoğu endüstriyel uygulamada, Si_3N_4 seramiklerinin; yüksek sıcaklık, termal şok, yorulma, korozyon ve erozyon dayanımları mükemmel olduğundan metallerle beraber kullanılmaktadır. Otomobiller için gelişmiş gaz türbinlerinde yapılan çeşitli kaynak çalışmaları buna örnek olarak verilebilir. Yapılan bir çalışmada, radyal türbin tekerleği metal şafta kaynaklanmıştır [3]. Bu çalışmada % 50 Pd-% 50 Cu alaşımı kullanılmıştır ve aktif element olarak sırasıyla Ti, Nb ve W seçilmiştir. PdCu matrisi için alaşım elementi olarak Nb katıldığında en iyi sonuç alınmıştır.

Aktif metal kaynağında, termal genleşme katsayıları farklılığından dolayı soğuma sırasındaki artık gerilmeleri azaltması bakımından aratabakanın sünek bir alaşımdan seçilmesi çok önemlidir. Ancak özellikle uzay aracı parçalarında bu tür

aratabakaların kullanılmasıyla kaynak hacminin ve parça ağırlığının artması problem yaratabilmektedir. Bu durumda fiber ya da parçacık takviyeli seramiklerin kullanılması termal genleşme uyumsuzluğunun yarattığı gerilmeleri minimuma indirebilecektir. Böyle bir çalışmada 1 µm kalınlığında Ti ile kaplanmış iki SiC arasına SiC partikülleri ve 1.5 µm Ti ile kaplanmış Cusil ABA (%35.5Ag-%1.75Cu-%62.57Ti) konularak kaynak gerçekleştirilmiştir [46]. Ti kaplamasının partikül-aratabaka etkileşimini arttırdığı gözlenmiş ve bu teknoloji kullanımının, seramik ve metaller arasında uygun bir termal genleşme katsayı oluşturabileceği belirlenmiştir.

Seramik-metal arasındaki termal genleşme katsayılarının uyumsuzluğunda dolayı oluşan arayüzey gerilmelerini dengeleyebilmek, her durumda aratabakanın sünek olmasını gerektirir. Bu yüzden Ag ve Al esaslı sünek alaşımlar sıklıkla kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada, Ti içeren Sn esaslı aratabakaya (% 95 Sn-% 5 Ti) sırasıyla az miktarda Ag, Cu, In, Ni ve Al ilave edilerek kaynak mukavemetleri ölçülmüş ve Al dışında, yaklaşık % 10 miktarından daha az orandaki diğer elementlerin mukavemeti yükseltici etkisi gözlenmiştir [47]. Ayrıca kaynak mukavemetini arttırmak için aratabakanın yüksek yüzey enerjisine, çok iyi ıslatma karakterine ve iyi mukavemet özelliklerine sahip olması gerektiği belirlenmiştir.

Diğer bir çalışmada, cam seramik ve Ti kaynağı üzerindeki sıcaklığın ve tutma zamanının etkisi incelenmiştir. Aratabaka olarak % 64Ag-34.5Cu-1.5Ti ve %50.8Ag-46.5Cu-2.7Ti alaşımları kullanılmıştır. Aratabaka ve her iki malzeme arasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucu, farklı kompozisyon, morfoloji ve genişlikte çeşitli arayüzey reaksiyon tabakalarının oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca arayüzeylerde porların oluşmadığı, test prosesindeki değişikliklerin arayüzey reaksiyon ürünlerinin doğasında ve mekanik özelliklerde önemli farklılıklara yol açmadığı belirlenmiştir. Artan tutma süresi ve kaynak sıcaklığının özellikle, Ti'a ve Ag katı çözültisi fazına komşu reaksiyon tabakasının, arayüzey boyunca genişliğini etkilediği gözlenmiştir. Kırılmanın her zaman, en sert arayüzeyde ve kısmen seramik-cam boyunca oluştuğu tespit edilmiştir [48].

Benzer bir çalışmada, Ag-Cu-Ti aktif aratabakası kullanılarak Si₃N₄, Cu ile kaynaklanmıştır. Kaynak sonuçlarına göre, Cu esaslı ana metal yüzeyi ne kadar

düzgünse, kaynak mukavemetinin de o kadar arttığı saptanmıştır. Ayrıca uygulanan yükün küçük olmasının, kaynak mukavemetine olumlu etkisi belirlenmiş ve bunun, Ag'ce zengin sıvının daha çok sünek, güçlü kaynağa neden olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir [49].

Farklı bir çalışmada Si_3N_4 , iki farklı Ag-Cu-Ti alaşımı ile kaynaklanarak oksidasyon davranışı incelenmiştir. 400, 500 ve 600 °C' de gerçekleştirilen deneylerde, Ag'ün oksitlenmediği ancak, Cu ve Ti'un parabolik oksitlenme davranışı gösterdiği belirlenmiştir. Oksit ürünlerinin O_2 difüzyonu sonucu CuO , Cu_2O ve TiO , Ti_2O_3 kompozisyonlarında olduğu belirlenmiştir. 400-600 °C'de $\text{Ag}_{56.9}\text{Cu}_{37.6}\text{Ti}_{5.5}$ alaşımının oksidasyon davranışının ve $\text{Ag}_{54.7}\text{Cu}_{36.3}\text{Ti}_{9.0}$ alaşımına göre daha iyi olduğu saptanmıştır. Bu da, fazla miktardaki Ti'un oksidasyon direncini düşürdüğünü göstermektedir [50].

TiAl bileşiği ile metalik malzemelerin kaynaklandığı bir çalışmada, aratabakanın kaynak özelliklerine olan etkisi incelenmiş ve aratabakada istenilen özellikler ile karşılaşılan problemler incelenmiştir [51]. Hemen hemen kullanılan bütün aratabakaların TiAl ile reaksiyona girdiği ve TiAl ile aratabaka bileşenlerinden, Cu, Ni ve Au arasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucu aratabakada ve TiAl sınırlarında AlM_2Ti tipinde sert B2 ($\text{Al}(\text{Cu},\text{Ni})_2\text{Ti}$) intermetalik bileşiklerinin oluştuğu gözlenmiştir. TiAl alaşımının ıslanması, mikroyapı özellikleri ve elde edilen sertlik bakımından Ag ve Au esaslı aratabakaların, diğer aratabakalara göre kullanım potansiyellerinin daha çok olduğu belirlenmiştir. TiAl bileşiminin çeşitli aratabakalarla ıslanma davranışı incelendiğinde, sadece TiNi aratabaka ile ıslatılmadığı çünkü Ti esaslı metallerin genelde, kolayca oksitlenme eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca TiAl kaynağının, yüksek reaktifliği ve sert faz oluşturması nedeni ile diğer metalik malzemelere göre daha zor olduğu tespit edilmiştir. TiAl kaynağından yüksek sıcaklık mukavemeti elde etmek için, Cu, Ni ve Au gibi sertleştirici özellikteki elementlerin miktarı ile kaynak sertliğinin ayarlanması gerektiği belirtilmiştir.

Si_3N_4 ve Cu-Zn-Ti aratabakası kullanılarak yapılan başka bir aktif-metal kaynak çalışmasında, kaynak koşullarının mikroyapı ve özelliklere etkisi incelenmiştir [52]. Buna göre, kaynak mukavemetini, mikroyapı ve kaynaklama sıcaklığı, tutma zamanı ve Cu-Zn-Ti aratabakasındaki Ti miktarı gibi kaynak

şartlarının etkilediği belirlenmiştir. Ayrıca aratabaka ile seramik arasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucu, TiN, Ti₂N ve az miktarda Ti₅Si₃ fazının yanı sıra, kaynağın orta bölgelerinde Cu-Zn çözeltisi ile beraber Cu₂TiZn ve az miktarda Ti₅Si₃'e rastlanmıştır. Kaynaklama sıcaklığı arttıkça, reaksiyon tabakasının kalınlığının arttığı ve Cu-Zn katı çözeltisi içindeki Ti₅Si₃ fazının miktarı artarken, yüksek kaynaklama sıcaklığı sonucu Zn'nin buharlaşması ile Cu₂TiZn miktarının azaldığı gözlenmiş ve artan kaynaklama sıcaklığı ile kaynak mukavemetinin de arttığı belirlenmiştir. Ayrıca tutma süresi arttığında ve 950 °C kaynaklama sıcaklığı koşullarında (CuZn)85Ti15 aratabakası kullanıldığında, aynı şekilde reaksiyon tabakası kalınlığının ve Cu-Zn katı çözeltisindeki Ti₅Si₃ fazı miktarının arttığı görülürken, Cu₂TiZn miktarının azaldığı gözlenmiş ve bunun da kaynak mukavemetini arttırıcı etkisi belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklıkla ve Cu-Zn-Ti alaşımındaki artan Ti içeriği ile beraber reaksiyon tabakası kalınlığı artarken, kaynak kalınlığı azalmış ve bu durumun da, kaynak mukavemetini arttırdığı gözlenmiştir.

Bir diğer çalışmada, Ni ve Fe metalleri Cu-Ti aratabakası ile kaynaklanarak, aktif kaynak arayüzeyine etkisi termokimyasal açıdan araştırılmıştır [53]. Ni metalinin kullanıldığı durumda, Cu-Ti alaşımının sıvılaştırma sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta Cu esaslı aratabakadaki Ti'un, kimyasal aktivitesinin, aynı aratabaka sisteminde Fe metali kullanıldığı duruma göre büyük oranda azaldığı gözlenmiştir. Bu çalışmadaki termodinamik hesaplamalar "Thermo-Calc" programı ile gerçekleştirilmiştir. Oluşan reaksiyon ürünlerinin doğası ve seramik metal arasındaki reaksiyonların aktif aratabakadaki Ti'un kimyasal aktifliğinin bir fonksiyonu olduğu gösterilmiş ve kaynaklanan metalin niteliğinin de direkt olarak aktif aratabaka reaktifliği üzerinde etkili olduğu belirtilmiştir. Uygun kaynak dizaynında bu parametrelerin yanı sıra işlem sıcaklığının ve sürenin önemi üzerinde de durularak, Ni esaslı metalin kullanıldığı durumlarda aktif aratabaka ile aralarında gerçekleşen aşırı reaksiyonlar üzerindeki etkisi gösterilmiştir.

Başka bir çalışmada, Si₃N₄ ve paslanmaz çelik Ti-Ag-Cu aktif tabakası ile kaynaklanarak mukavemet ve artık gerilim dağılımına sıcaklığın etkisi araştırılmıştır [54]. Sıcaklık arttıkça kaynak mukavemetinin, termal genleşmeye

bağlı olarak arayüzeyde gerilim yoğunlaşması sonucu düştüğü, oda sıcaklığında yapılan mukavemet testinde ise, çekme hızı arttıkça (mm/dk) mukavemetin de arttığı saptanmıştır. Buna karşılık 100-500 °C arasında, sabit çekme hızında yapılan deneyde (0.5mm/dk) fazla bir sapma olmadığı, seramik arayüzeyine komşu bölgedeki artık gerilmelerin ise seramik ve aratabakanın elastik-plastik özelliklerine bağlı olduğu gösterilmiştir.

Si_3N_4 ile Fe esaslı intermetalikğin kaynaklanabilmesi için Cu aratabakanın kullanıldığı bir diğer çalışmada, aratabakanın artık gerilmeleri soğurması üzerine çalışılmıştır [55]. Çalışma sonucunda sünek Cu aratabakanın soğuma sonucunda artık gerilmeleri azalttığı belirlenmiştir. Si_3N_4 ve Cu arayüzeyinde termodinamik açıdan oluşma olasılığı en yüksek TiN ve Ti_5Si_3 fazları reaksiyon tabakasında belirlenmiş ve reaksiyon tabakasının oluşması için gerekli aktivasyon enerjisi 137 kJ/mol olarak tespit edilmiştir.

Bir diğer çalışmada, Si_3N_4 -TiN kompoziti çeliğe (14NiCr14) tek ve çift katmanlı aktif tabaka ile kaynaklanmış ve CB6 (%98.4 Ag, % 1 In, % 0.6 Ti) ve CuSnTiZr alaşımlarının kaynaklama davranışı karşılaştırılmıştır [56]. Ayrıca, çift katmanlı tabaka WC partikül takviyeli ve takviyesiz olarak kaynaklanıp incelenmiştir. Çift katmanın kullanıldığı (CuSnTiZr + Incusil 15) sistem CB6 alaşımına göre daha yüksek kaynak mukavemeti vermiştir. Bunun nedeni ise soğuma sırasında çift katmanlı aratabakanın termal gerilmeleri azaltarak, eğme mukavemetini arttırması ve kaynak bölgesinin kimyasını değiştirerek olumsuz reaksiyonların ve kırılma fazların oluşumunu engellemesidir. WC partikül takviyeli numunelerle yapılan denemeler ise, WC partiküllerinin termal genleşme katsayısını etkilemesinin yanı sıra kimyasal reaksiyonları da değiştirdiğini göstermiştir. Eğme mukavemeti takviyeli olanlarda fazla olmakla beraber, elde edilen sonuçlar, bunun tek başına takviyeli malzemenin termal genleşme ve Young modülü için esas alınamayacağını ortaya koymuştur. Ayrıca kırılma mekaniği açısından, yüksek mukavemetli kaynaklardaki hataların, seramik prosesinden kaynaklanan çatlaklardan ve aktif tabakanın bu çatlaklarla etkileşimiyle bağıntılı olduğu belirlenmiştir.

Başka bir çalışma, SiC takviyeli aktif aratabaka kullanılarak Si_3N_4 kompozitinin çeliğe (14NiCr14) kaynağı üzerine gerçekleştirilmiştir [57]. Dört

farklı kaynak konfigürasyonu üzerinde mukavemet ölçümleri yapılmış ve en yüksek sonuç, Incusil (% 59 Ag, % 27.25 Cu, % 12.5 In ve % 1.25 Ti) direkt iki seramik arasına konularak kaynaklandığında alınmıştır. Aynı aratabaka kullanılarak seramik çelikle, ayrıca sırasıyla %10 ve 30 SiC + Incusil aratabakası ile kaynaklanarak artan SiC oranı ile mukavemetin arttığı gösterilmiştir. Ayrıca çelik, SiC ve Incusil arasında zararlı bir reaksiyon gerçekleşmemiş ve optimum SiC içeriği ve partikül boyutunun, seramik ve çelik arasındaki artık gerilmeleri azalttığı saptanmıştır.

Bir diğer çalışmada, kübik BN ile kaynaklanmış aktif aratabakanın arayüzeyindeki Ti davranışı incelenmiştir [58]. Kaynak sonrasında, TiB₂ ve TiN fazlarının sadece arayüzey reaksiyonları tarafından değil, aynı zamanda aktif metalden (Ag-Ti-Cu) tane yüzeylerine Ti difüzyonu sonucu oluştuğu gözlenmiştir. Yeni oluşan TiB₂ ve TiN faz şekillerinin, denge şartları altındaki ideal olanla aynı olduğu belirlenmiştir. Parabolik büyüme kuralı ve modellenen kinetik analize göre efektif aktivasyon enerjisi, değişen 880-920 °C sıcaklıkları için 232.8 kJ/mol olarak belirlenmiş ve arayüzey reaksiyon tabakasının yeni oluşan bileşiklere göre, başlıca dış TiN katmanının etkisi altında geliştiği saptanmıştır.

Si₃N₄ seramiğinin Cu-Pd-Ti aktif tabakası ile kaynaklandığı bir çalışmada, arayüzey mikroyapısı incelenmiştir [59]. Aynı şekilde bu çalışmada da Si₃N₄ ve aratabaka arasında yaklaşık 5 µm kalınlığında TiN fazı oluşumu gözlenmiştir. Ayrıca Cu[Pd] katı çözeltilisi içinde Pd₂Si, PdTiSi, Ti₅Si₃ ve TiN oluşumları SEM yanı sıra TEM yardımıyla da gözlenmiştir. Hem 1100 °C hem de 1200 °C'lerde mükemmel bir kaynak gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık artınca TiN reaksiyon tabakası değişmemiş ancak Cu[Pd] katı çözeltilisi içindeki TiN ve Pd₂Si fazlarının miktarı artarken, PdTiSi fazının azaldığı belirlenmiştir.

Aynı araştırmacılar tarafından yapılan benzer bir çalışmada, aynı kompozisyondaki (Cu_{76.5}Pd_{8.5}Ti₁₅) Cu-Pd-Ti tabakası, 1100-1200 °C'de 30 dk tutma süresi ile 2x10⁻³ MPa basınç altında Si₃N₄ ile kaynaklanmıştır [17]. Si₃N₄ ile aratabaka arasında TiN reaksiyon tabakasının yanı sıra kaynağın orta bölgesindeki Cu[Pd] katı çözeltilisi ve Pd₂Si, PdTiSi ve TiN fazları oluşmuştur. Kaynak esnasında meydana gelen etkileşimler;

(i) İşlem sıcaklığı 950 °C'ye ulaştığında, ergimiş Cu-Ti alaşımı içindeki Ti'un, Si₃N₄'e difüzyonu sonucu, arayüzeyde TiN fazı oluşmuştur.

(ii) İşlem sıcaklığı daha da arttıkça, Cu-Ti alaşımındaki Pd ve 1100 °C'de tüm alaşım ergimiştir.

(iii) Si₃N₄ ve Ti etkileşimi sonucunda, açığa çıkan Si, ergimiş alaşıma difüze olarak, Pd₂Si, PdTiSi fazlarını oluşturmuştur.

(iv) Oluşan bu silisitlerin, Ti₅Si₃ oluşumunu engellediği gözlenmiştir.

(v) Si₃N₄'ün ayrışması sonucu açığa çıkan N, Ti'un yoğun olduğu bölgede ergiyik ile reaksiyona girerek TiN reaksiyon tabakasının yanında, TiN partiküllerini oluşturduğu şeklinde özetlenebilir.

Aynı araştırmacılar tarafından yapılan benzer bir çalışmada, aynı kompozisyondaki Cu-Pd-Ti tabakası, farklı Ti içeriklikleri ile 1150 °C'de, 30 dk tutma süresinde Si₃N₄ ile kaynaklanmıştır [60]. Ti miktarının % 15 olduğu durumda, kaynak mukavemeti ve reaksiyon tabakası kalınlığı en yüksek değere ulaşmış ve sırasıyla 155.8 Mpa ve 8 µm olarak belirlenmiştir. Ti miktarının % 10 altında olduğu durumlarda ise, birkaç reaksiyon fazı gözlenirken, reaksiyon tabakasının son derece ince olduğu saptanmıştır. Aratabakadaki Ti miktarının artması ile reaksiyon tabakasının kalınlaştığı ve Ti₅Si₃ Pd₂Si ve PdTiSi gibi reaksiyon ürünlerinin olduğu, ayrıca, Cu[Pd] katı çözeltilisinin daha homojen dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Ancak Ti miktarının % 15'i geçtiği durumlarda, reaksiyon tabakası kalınlığının tekrar azaldığı belirlenmiştir. Reaksiyon tabakası kalınlığı ve seramik-metal arayüzeyinde oluşan fazlar üzerinde tam bir kontrol sağlandığında, kaynak mukavemetinin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca aratabakadaki Ti içeriğinin, kırılma mekanizması üzerinde bir etkisi olmadığı ve tüm hataların kaynak arayüzeyi üzerinde gözlemlendiği saptanmıştır.

Bir diğer çalışmada, Si₃N₄ intermetaliklerle kaynaklanmıştır. Ag-Cu-Ti aratabakasının yanı sıra Ni ve Ti' da kullanılmıştır [61]. Kaynak konfigürasyonu Si₃N₄/Ag-Cu-Ti/Ti/Ni/Ti/Ag-Cu-Ti/Si₃N₄ şeklinde sandviç formda ve kaynaklama, 850-1000 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, tutma zamanı, Ag-Cu-Ti aratabaka kalınlığı, Ni/Ti atom oranı arttıkça kaynak mukavemetinin de arttığı saptanmıştır. Kaynaklar, Ag esaslı matris içinde homojen bir şekilde dağılmış Cu-Ni-Ti intermetalik partiküllerinden meydana

gelmiştir. Arayüzeyin seramiğe komşu kısmının TiN, diğer tarafının ise Ti₅Si₃ ve Ni-Si bileşiğinden oluştuğu, kaynak mukavemetinin de, takviye intermetalik partiküllere ve kaynak artık geriliminin azalmasına bağlı olarak arttığı belirlenmiştir.

Bir diğer çalışmada, Ni esaslı süperalaşım (GH3044), Ni, Ni/W/Ni ve Kovar (Fe-% 32Ni-% 15Co)/W/Ni kombinasyonları ile SiC kaynaklanmıştır [62]. Aratabaka hızlı katılaştırma tekniği ile üretilmiş ve kaynak, 1150 °C’de gerçekleştirilmiştir. Sonradan, SiC/GH3044, Ni ile ya da Ni/W/Ni üçlü aratabakası ile beraber CoFeNi(Si,B)CrTi ile kaynaklanmış ve kaynak mukavemeti çok düşük olmuştur. Bu durumun, Ni’in, SiC ile aratabaka arasında meydana gelebilecek normal reaksiyonların doğasını bozmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Kovar aratabaka kullanıldığı durumda ise mukavemetin hızla arttığı saptanmıştır. Bunun, Kovar’ın düşük termal genleşme katsayısından kaynaklandığı belirtilmiştir. Bu yüzden, belirtilen bu iki faktörün, kaynak mukavemetini arttırdığına inanılmaktadır.

Bir başka çalışmada, karbon fiber takviyeli SiC kompozitleri, Ag-Cu-Ti kısa karbon fiberler kullanılarak, Ti alaşımı ile kaynaklanmıştır [63]. Karbon fiber içeriği, kaynaklama sıcaklığı, tutma süresinin mukavemet ve mikroyapı değişimine etkisi incelenmiştir. Toz Ag-Cu-Ti alaşımı ile uygun oranda karbon fiberlerin kullanıldığı durumda, fibersiz işleme göre kaynak mukavemetinin daha fazla olduğu ölçülmüştür. Kaynak sırasında C difüzyonu nedeni ile TiC_x fazı saptanmıştır. Mukavemetteki bu artışın, fiberlerin termal gerilmeleri azaltıcı etkisine bağlı olduğu belirtilmiştir. Fazla kaynaklama sıcaklığı, tutma zamanı ile yüksek karbon fiber içeriğinin, aşırı arayüzey reaksiyonlarına neden olduğu ve bu yüzden kaynak mukavemetini azalttığı gösterilmiştir.

Ti ile mekanik olarak kaplanan Al₂O₃, farklı aratabakalar kullanılarak Fe-Ni-Co ile kaynaklanmış ve arayüzey mikroyapısı incelenmiştir [64]. Ötektik Ag-Cu aratabakasının kullanıldığı durumlarda, kaynaklama sıcaklığı için yaklaşık 820°C’e yeterli iken, ötektik Au-Ni aratabakası için 1000 °C’nin ve fazlasının gerektiği belirtilmiştir. Ag-Cu-Pd aratabakasının kullanıldığı durumda ise, diğer aratabakalara göre yüksek içerikte intermetalik faz oluştuğu saptanmıştır. Ayrıca metalik olarak kaplanmış Al₂O₃ ile Ag-Cu-Ti aratabakasının kaynak işlemi için

kullanıldığı durumlarda, önemli bir mikroyapısal farklılığa rastlanılmamıştır. Ag-Cu-Pd aratabakası kullanıldığında, Pd-Ti içinde kırılma intermetalik fazların oluştuğu ve çökelti fazı bölgesinde dağıldığı belirlenmiştir. Ayrıca, Au-Ni aratabakasının kullanıldığı durumlarda reaksiyon tabakası gözlenmemiştir.

Bu yeni geliştirilen mekanik Ti kaplama tekniği sayesinde, kaynak maliyetinin azaltıldığı belirtilmiş ve bu tekniğin hem oksit hem de oksit olmayan seramiklere uygulanabileceği gösterilmiştir.

Diğer bir çalışmada, arayüzey kalınlığı ve artık gerilimlerin Al_2O_3 /Paslanmaz çelik kaynağı mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir [11]. Kaynak 900-1000 °C ve 1100 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Mikroskobik incelemeler sonucunda, paslanmaz çelik arayüzeyinde FeTi ve $Fe_{35}Cr_{13}Ni_3Ti_7$ fazları belirlenirken, Al_2O_3 arayüzeyinde ise TiO, Al_2TiO_5 ve Cu_3Ti_3O fazları saptanmıştır. Artan sıcaklık dolayısı ile oluşan farklı ürünlerin reaksiyon tabakası kalınlığı ve kaynak mukavemeti ile parabolik bir gelişim içinde olduğu gösterilmiştir. Ayrıca 1000 °C'nin, en yüksek mukavemet ve termal genleşme uyumsuzluğunun zararlı etkisini en aza indirmek için optimum sıcaklık olduğu saptanmış, arayüzey kalınlığı ve arayüzeydeki farklı reaksiyon ürünlerinin mikroyapısal dağılımının, kaynağın mekanik özelliklerini belirlediği tespit edilmiştir. Bunun için, çalışmadaki optimum proses parametreleri belirlenmiştir.

İleri teknoloji seramiklerinin aktif metal kaynağı ve sıvı metal tarafından ıslatılmasının tartışıldığı bir çalışmada, aktif-metal kaynağı ile difüzyon kaynağı, oksit, karbür, nitrür ve bor esaslı seramikler için geliştirilerek, yeni aratabaka kompozisyonları denenmiş ve kaynak sıcaklığı optimize edilerek mukavemet hesaplamaları yapılmıştır [65]. Kübik boron nitrürün (BN) kaynaklandığı durumlarda ayrı ayrı Cu, Ag, Sn, Cu + % 10 Sn, Cu + % 20 Sn, Cu + % 10 Sn + % 15 Ti, Cu + % 20 Sn + % 15 Ti, aratabakaları kullanılmış ve sadece son iki aratabakada düşük temas açıları elde edilmiştir. Ti ve Zr içeriği arttıkça, temas açısının düştüğü belirlenmiştir. Si_3N_4 seramiğinin sıcaklığa bağlı olarak yapılan mukavemet testinde artan sıcaklıkla mukavemetin düştüğü gösterilmiş ve Al_2O_3 -Pt kaynağında, sıcaklık ve basınç sabitken, artan tutma süresi ile kaynak mukavemetinin de arttığı, kaynak sıcaklığı arttığında ise, düşük basınç ve az

tutma süresine rağmen en yüksek mukavemetin elde edildiği gösterilmiştir. Benzer sonuca ZrO₂-Pt kaynağı için de ulaşılmıştır.

Diğer bir çalışmada, kısmi sinterlenmiş Al₂O₃, Ti içerikli Ag-Cu, Cusil ve Ticusil aratabakaları ile kendi arasında ve Ti, Hastelloy ayrıca C-SiC kompoziti ile 1200-1500 °C'ler arasında kaynaklanmıştır [66]. Genel olarak, kimyasal reaksiyon ve difüzyon sonucunda arayüzeyde oluşan Ti'ca zengin reaksiyon ürünlerinin bağlanmayı sağladığı gösterilmiştir.

Diğer bir çalışmada, ark-eritme tekniği ile üretilen Ti esaslı aktif aratabakaların SiC seramiği ile ıslatma davranışı ve mikroyapısı incelenmiştir [67]. SiC yüzeyinde, çeşitli aratabakaların ıslatma davranışı, vakumda, 1400 °C'de 10 dk tutma süresinde damla testi ile gerçekleştirilmiştir. Ti-Si ve Ti-Si-Cu esaslı aratabakaların hepsi SiC yüzeyi üzerinde iyi ıslatma davranışı göstermekle beraber, soğuma sonrasında Ti içeriğinin yaklaşık % 80-90 arasında olduğu ve aratabakaların kötü kohezyon davranışı gösterdiği belirlenmiştir. Ti-Si alaşımına Cu ilavesi sonucunda, Ti-Cu katı çözeltilisi oluşumu ile aratabakanın sünekliliği artmış, bu da Ti-Si kristal çekirdeğinin oluşum enerjisini düşürerek, kaynak alaşımı tanelerinin saflaşmasını sağlamış ve ergime sıcaklığının düşmesi ile ıslatma kabiliyetinin arttığı gözlenmiştir.

Ti kaynağının mikroyapısı ve mekanik özelliklerine kaynak parametrelerinin etkisinin incelendiği bir çalışmada, aratabaka olarak, Incusil (Ag-Cu-In-Ti) kullanılmıştır [68]. Kullanılan sıcaklıklar ve tutma süreleri sırasıyla; 710, 750, 800 °C ve 5, 30 ,90 dk olarak belirlenmiştir. Özellikle 800 °C'de, Ti difüzyonu sonucunda aratabaka ve Ti arasında etkin reaksiyonlar gözlenmiş ve TiCu, Ti₂Cu, Ti₃In, Cu-In ve TiAg fazları saptanmıştır. Optimum kaynak sıcaklığı 750 °C ve tutma süresi de 90 dk olarak belirlenmiştir. Kaynak mukavemetindeki geniş bir değişim aralığının, oluşan reaksiyon tabakası kalınlığının bir fonksiyonu olduğu ve en iyi sonucun, optimum ıslatma davranışı ve uygun aratabaka ile sağlanacağı gösterilmiştir.

Si₃N₄ seramiği Cu-Pd-Ti (Cu76.5Pd8.5Ti15) aratabakası ile 15-90 dk tutma sürelerinde 1150 °C'de kaynaklanmış, ayrıca tutma süresinin mikroyapı ve kaynak mukavemetine etkisi araştırılmıştır [69]. Oluşan reaksiyon tabakasının ince ve kaba TiN fazından oluştuğu mikroskobik çalışmayla gösterilmiştir.

Optimum tutma süresi, en yüksek mukavemet değeri olan 172 MPa için, 15 dk olarak saptanmış, zaman arttıkça reaksiyon tabakası kalınlığının da artmasından dolayı, kaynak mukavemetinin düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca bu durumda, kaynakta Ti-Si fazı yerine daha çok miktarda Pd-Si fazı olduğu görülmüştür. Reaksiyon tabakası kalınlığının ve çeşitli reaksiyon ürünleri miktarının ise mukavemet özelliklerini belirlediği saptanmıştır.

Si_3N_4 , $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{20}$ amorf alaşımı ile kaynaklanmış, kaynak sıcaklığı ile tutma süresinin mikroyapı ve kaynak mukavemetine etkisi incelenmiştir [32]. Elde edilen sonuçlara göre, oluşan reaksiyon tabakası kalınlığının bir fonksiyonu olarak, artan kaynaklama zamanı ve sıcaklığı ile, kaynak mukavemetinin önce arttığı, sonra azaldığı belirlenmiştir. Aynı alaşımın kristalin olanı ile kıyaslama yapıldığında ise, gelişmiş ıslatma davranışı nedeni ile amorf aratabakanın kaynak mukavemetini, diğer aratabakalara oranla daha fazla arttırdığı saptanmıştır. Aratabakadaki artan Ti içeriğinin temas açısını düşürdüğü ve en yüksek kaynak mukavemeti olan 160 MPa değerine 1050 °C'de ulaşıldığı gözlenmiştir.

Si_3N_4 'ün Ni-Cr-Si alaşımı ile kaynaklandığı başka bir çalışmada, ısınma ve bağlanma davranışının seramik yüzey üzerindeki etkisi incelenmiştir. Mikroyapı ve kimyasal analizler, optik mikroskop, SEM, elektron prop ve XRD analizi ile incelenmiştir. Si_3N_4 'ün 1150-1200 °C'lerinde çok iyi ısındığı, ancak bu sıcaklıklarda oluşan katı çözeltiler ve kırılma fazlardan olan Ni_5Si_2 ve Ni_2Si nedeni ile kaynak mukavemetinin düştüğü belirlenmiştir [70].

2.4.2. Difüzyon kaynağı

Difüzyon kaynak yönteminde aktif metal kaynağından farklı olarak, aratabaka ergime sıcaklığına erişmeden kaynak gerçekleştirilmektedir. Bu yüzden katı durum kaynağı olarak da adlandırılmakta ve difüzyon mekanizmasına dayanmaktadır. Bu teknikteki iki önemli parametre, kaynak yapılacak yüzeylerin birbirlerine iyi bir şekilde temas etmesi, uygun bir zaman aralığında ve basınçta aratabaka ve ana malzeme arasında difüzyonun gerçekleşebilmesidir. Farklı fazlar arasındaki bağlanma, arayüzeydeki atomik ve moleküler etkileşimden kaynaklanmaktadır. Yüzeydeki atomların asimetrik, malzeme içindikilerin ise

simetrik bir koordinatta dizildiği bir yapıda, yüzey atomları özellikle metaller için aşırı enerjik bir durumda bulunmaktadır. Sonuç olarak seramik-metal kaynağında bu yüksek yüzey enerjili durum şekil değişimi için itici ve yönlendirici güç olmakta; bu da temasta bulunmayan yüzey alanlarını azaltarak, kimyasal değişimlerin gerçekleşebilmesi için yüzey enerjisini azaltmaktadır. İdeal olarak, bu proses şartları kaynak yüzeyinde lokal plastik deformasyonlar ürettiğinden sürünme ve difüzyon ile gözenekler dolularak bağlanma tamamlanırken, aynı zamanda yapışma prosesi, arayüzeyde tane sınır mukavemeti sağlamaktadır. Ayrıca iki malzeme arasındaki kimyasal reaksiyonlar sonucu arayüzeyde yeni faz oluşumları ile reaksiyon tabakası gözlenebilmekte ve bu durum, aratabaka özelliklerine bağlı olarak; proses sıcaklığı, basınç ve zamana göre değişiklik gösterebilmektedir. Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 ve ZrO_2 gibi seramikler çok yüksek sıcaklıklar dışında deforme olmamakta ve saf malzeme olarak metallerle göre düşük difüzyon yeteneklerinden ötürü zor yoğunlaşmaktadır. Bu da, dolgu metali olmaksızın, difüzyon tekniği ile kaynaklanmalarında çeşitli zorluklar doğurmaktadır.

Difüzyon kaynağının aktif metal kaynağı kadar yaygın olarak kullanılmamasının başlıca nedeni, aratabaka olarak kullanılan metalin çok yüksek sıcaklık ($0.5-0.98 T_m$) ve basınç değerlerine dayanabilmesi şartıdır. Bununla beraber, aratabakanın sünek olması nedeniyle kolay deforme olabilmesi, temas yüzeyini arttırdığından dolayı teknik için önemli bir avantaj sağlar.

Yapılan bir çalışmada, ZrO_2 -Ti ve ZrO_2 -Ti alaşımları 1162-1494 °C arasında değişen sıcaklıklarda difüzyon tekniği ile kaynaklanmışlardır [71]. ZrO_2 -Ti kaynağında $(Ti,Zr)_2O$ fazı oluşurken, ZrO_2 -Pt-Ti kaynağı söz konusu olduğu durumda arayüzey PtTi fazı şeklinde ve yüksek sıcaklıklarda ZrO_2 'in ayrışması ve O_2 açığa çıkması sonucunda Ti_2O_3 fazı oluşmuştur. Pt'nin kullanıldığı bütün durumlarda oluşan faz Ti_3Pt_2 formundadır. Ayrıca, Ti yerine Ti-Al-V aratabakasının kullanıldığı durumlarda, oluşan oksit tabakasının TiO formunda olduğu belirlenmiştir.

AlN seramikler; Ti, V, Nb ve Ni metalik aratabakalarla kaynaklanmıştır [72]. AlN-Ti 1200 °C'de kaynaklandığında, TiN, Ti_3AlN ve Ti_3Al fazları oluşmuştur. Aynı sıcaklıkta en yüksek kaynak mukavemeti 128 MPa olarak

ölçülmüştür. Ayrıca Ti'un reaksiyonlar sonucunda tamamen tükendiği ve sistemde diğer kırılabilir faz olan Ti_2AlN oluştuğu saptanmıştır. $AlN-V$ sisteminde $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ve üstünde V_2N fazı oluşurken üçlü faz tesbit edilmemiş ve en yüksek mukavemet 120 MPa olarak belirlenmiştir. Nb, AlN ile $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ve üstünde reaksiyona girerek Nb_3Al_2N , Nb_2Al , Nb_2N fazlarını oluşturmuş, $AlN-Ni$ kaynağında ise Ni'in nitrür oluşturmama özelliği nedeni ile Ni-Al katı çözeltilisi dışında reaksiyon ürünü saptanmamıştır.

Başka bir çalışmada; Al_2O_3 , Ni, Cu ve Fe aratabakaları ile kaynaklanmış ve alınan sonuçlara göre yüksek kalitede Al_2O_3 -Metal kaynaklarının difüzyon kaynağı ile mümkün olduğu gösterilmiştir [73]. Arayüzey üzerinde yapılan mikroyapı ve kimyasal analizler, ayrıca yapışma mekanizmasına göre Ni, Cu, Fe aratabakalar ve Al_2O_3 arasındaki etkileşimin doğası gereği fiziksel ve fizikokimyasal olabileceği belirtilmiştir. Ayrıca plastik deformasyon, metal sürünmesi, yüzey difüzyonu buharlaşma-yoğunlaşma gibi diğer mekanizmaların direkt olarak mekanik yapışmayı etkilediği saptanmıştır. Ayrıca aralarındaki kimyasal etkileşim sonucunda, $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki XRD çalışması ile, az oranda $NiO.5Al_2O_3$ fazları bulunurken, Fe aratabaka ile kaynaklandığı durumda faz saptanmamış, Al_2O_3-Cu ve Al_2O_3-Ni sistemlerinde ise çok ince bir reaksiyon tabakası belirlenmiştir. Yapılan mukavemet testlerinde, Ni aratabaka için 149 MPa , Cu için ise 177 MPa değerleri ölçülmüştür. Ayrıca metalden Al_2O_3 'ya difüzyon oranı, arayüzeydeki kimyasal reaksiyonların oluşumu ve kaynak parametrelerinin mukavemeti etkilediği belirlenmiştir.

Difüzyon tekniği ile kaynaklanmış, Si_3N_4-Al ve Si_3N_4-Ni kaynakları basınç, sıcaklık ve tutma süresinin fonksiyonu olarak incelenmiştir [74]. 4 MPa yükünde, 5 saatte ve $630\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen Si_3N_4-Al kaynağının, $1150\text{ }^\circ\text{C}$ ve 5 saatte $6-10\text{ MPa}$ yüklerinde gerçekleştirilen Ni aratabakanın kullanıldığı duruma göre, yaklaşık 100 MPa 'dan daha yüksek mukavemet elde edildiği ve Si_3N_4-Ni kaynağında, arayüzeyde kırılabilir özellikteki Ni_3Si fazı gözlenmiştir. Ayrıca düşük uygulama yükünün Al için daha yüksek mukavemet sağlaması, Al üzerinde oluşan oksit tabakasının kırılmaması sonucunda, güçlü camsı arayüzey filmi oluşturmaya bağlı olabileceği açıklanmıştır.

ZrO₂, Ni ve Zr ile kaynaklanarak, difüzyon kaynağı sırasında arayüzeydeki kimyasal reaksiyonlar araştırılmıştır [75]. Yapılan SEM ve TEM çalışmaları ile, ZrO₂-Ni kaynağından farklı olarak, Ni-ZrO₂ kompozitinde reaksiyon gözlenmezken, Ni₅Zr ve Ni₇Zr₂ intermetalik fazları, 1000 °C'de ZrO₂-Ni ve Ni-ZrO₂ faz sınırında gözlenmiştir.

Si₃N₄ ve Ti, difüzyon tekniği ile kaynaklanmış ve bağlanmanın 1400 °C ve üzerinde gerçekleştiği belirlenmiştir. Arayüzeyde oluşan fazların Ti₅Si₃, TiSi ve TiN olduğu XRD çalışmalarıyla saptanmıştır. Hem parlatılmış hem de parlatılmamış yüzeylerde yapılan çalışma sonucu, arayüzeydeki reaksiyon tabakası büyüme oranının parabolik olduğu ve yüzey düzgünlüğünün arayüzey gelişiminde çok önemli bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir [76].

Diğer bir çalışmada, paslanmaz çelik aratabaka ile SiAlON kaynaklanmıştır [77]. Artık gerilmelerin, farklı termal genişleme katsayılarından kaynaklandığı ve bunun arayüzeyden kırılmaya neden olduğu gösterilmiştir. Ayrıca bu davranışın, reaksiyon tabakası tarafından ve farklı iki malzemenin asimetrik gerilim özekliklerinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Kritik çelik kalınlığının altında, artık gerilmelerin SiAlON malzemesinin kırılma gerilimden az olduğu kaynağın elde edilebileceği saptanmıştır. Ayrıca sonlu element modellemesi ile Young modülü ve arayüzeyin termal genişleme katsayısının gözlenen değer ile uyumlu olduğu ortaya konmuştur. 250 GPa değerindeki Young modülü ve $6 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ değerindeki termal genişleme katsayısının, arayüzey mikroyapısı ile uyumlu olduğu belirtilmiştir.

Farklı bir çalışmada, Al₂O₃, toz Ti ve TiH₂ toz arayüzeyi ile kaynaklanmıştır [78]. Bu tozların, TiH₂'ye bağlı olarak değişen oranda Ti içerdiği ve Ti kaynağı söz konusu olduğu durumda çatlak oluşmadığı ve kaynak mukavemetinin 150 MPa olarak ölçüldüğü belirtilmiştir. Arayüzeyde AlTi₂, AlTi₃ fazları saptanmış, Al₂O₃-Ti kaynağı, Ti+TiH₂ arayüzey bağlanmasının sonucunda elde edilmiş ve bu başarılı uygulamanın eczacılık ve işleme konstrüksiyonunda kullanılabileceği belirtilmiştir. Ayrıca pratik amaçlar için ilave arayüzeyin % 100 TiH₂ içermesi tavsiye edilmiştir.

Diğer bir çalışmada, Si₃N₄ ve Nb kaynağının arayüzey davranışı incelenmiştir [79]. Kaynak sıcaklığı olarak 1200-1600 °C arasında değişen

değerler seçilmiş ve arayüzeyde Nb₅Si₃ ve NbSi₂ fazları XRD çalışması ile tespit edilmiştir. 1400 °C’de, sadece Nb₅Si₃ fazı, 1500 °C ve daha yüksek sıcaklıklar içinse NbSi₂ fazı da arayüzeyde tespit edilmiştir. Ayrıca, Si₃N₄ ve Nb arasındaki reaksiyon miktarının mekanik özellikleri etkilediği belirtilmiştir

2.4.3. Geçici sıvı faz kaynağı

En yaygın kullanılan seramiklerden Si₃N₄, aratabaka olarak ise çeşitli oksitlerin karışımı veya metal ve alaşımları kullanılmıştır. Si₃N₄, Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ karışımı kullanılarak grafit fırında kaynaklanmıştır ve elde edilen en yüksek değer 1550°C’de kaynaklandığında 315 MPa olarak bulunmuştur [80].

Benzer bir aratabaka kullanılan bir diğer çalışmada, Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-Si₃N₄ formunda kaynak yapılmıştır [81]. Yapıştırıcı, Si₃N₄ levhaları arasında sandviçlenmiş ve grafit fırınına yerleştirilerek, 1600 °C’de 10 °C/dk hızla 30 dk için nitrojen atmosferinde 5 MPa basınç altında kaynak gerçekleştirilmiştir. Yapıştırıcı içinde Si₃N₄ tozunun artmasıyla, kaynağın bağ mukavemeti de artmıştır. Si₃N₄/(Y₂O₃+Al₂O₃+SiO₂) oranı 0.39’a eriştiğinde en yüksek bağ mukavemeti 550 MPa olarak elde edilmiştir. 0.39 oranının üstünde yapıştırıcı madde kullanıldığında ise mukavemetin düştüğü belirlenmiştir.

Bir diğer çalışmada, Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ bileşimi aratabaka olarak kullanılmıştır [82]. Deney, yukarıdaki çalışmaya benzer şekilde grafit fırın içinde gerçekleştirilmiş, en yüksek mukavemet değeri olan 200 MPa’ya 1550 °C’de ve 30 dk tutma süresinde atmosferik basınçta ulaşılmıştır.

Si₃N₄ esaslı seramiklerin yüksek sıcaklık uygulamalarına yönelik yapılan diğer bir çalışmada ise, Si₃N₄-Y₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ karışımı kullanılmış ve kaynaklama, grafit fırın içinde 1450-1650 °C arasında 0-5 MPa basınçta azot atmosferinde yapılmıştır. Kaynak mukavemeti oda sıcaklığında 550 MPa olarak ölçülürken, 1000 °C’de 332 MPa’ya düştüğü belirlenmiştir [83]. Mukavemeti arttırmak için, kaynaklara sıcak izostatik pres uygulandığında ise, oda sıcaklığındaki mukavemet 668 MPa iken, 1000 °C’de ise 464 MPa olarak ölçülmüştür.

Si_3N_4 ayrıca, demir alüminat alaşımı (FA-129) kullanılarak kaynaklanmıştır [84]. Kaynak, kısmi geçici sıvı faz kaynak tekniği ve difüzyon yönteminin kombine kullanımı ile grafit fırında gerçekleştirilmiştir. Cu-Ti kompozit tozları seramik ile reaksiyonu arttırmak için kullanılmış ve Ni arayüze yüksek miktarda difüzyon gözlenmiştir. Al aratabakanın, Ni ve Fa-129 arasına konulduğu kaynaklama çalışmasında, difüzyon nedeni ile Ni_3Al ve NiAl fazlarının oluştuğu tespit edilmiş ve bu intermetalik fazların kalınlığının, artan kaynaklama sıcaklığı ve tutma süresi ile beraber arttığı belirlenmiştir. Kaynaklama şartlarından bağımsız olarak, eğme mukavemetinin 80 MPa olarak bulunduğu ve bunun aynı mikroyapı oluşumu ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Seramik aratabaka kullanılan başka bir çalışmada, 1550°C 'de, Y-Al-Si-O-N camının farklı oranlardaki $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ile ıslanabilirliği çalışılmış ve $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranındaki artış ile beraber ıslanma kabiliyetinin de arttığı belirlenmiştir [85]. Artan kaynaklama süresinin, mukavemeti de (164 MPa) arttırdığı saptanmış, ancak TEM çalışması ile yeni faz oluşumu gözlenmemiştir.

3. KAPASİTÖR DEŞARJ TEKNİĞİ

3.1. Kapasitör Deşarj Tekniği ile Yapılmış Çalışmalar

Turan ve ark. [10,37,86-88] yaptıkları çalışmalarda, oksit (Al_2O_3 ve ZrO_2) ve oksit olmayan (SiC , Si_3N_4 ve SiAlON) seramikleri değişik metal aratabakalar ile deneysel parametreleri değiştirerek kaynaklamışlar ve sistematik olarak oluşan bağların mukavemeti ile içyapıları arasındaki ilişkileri incelemiştirlerdir. Oksit seramiklerin kaynağı üzerine yapılan bir çalışmada, Zr_2O_3 ve Al_2O_3 , Ti, Al ve amorf $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Y}_z$ aratabakası ile kaynaklanmıştır [10]. Zr_2O_3 ve Al_2O_3 seramiklerinin $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Y}_z$ aratabakası ile kaynak durumunda elde edilen bağ mukavemetinin Zr_2O_3 için daha yüksek değerde olduğu tespit edilmiştir. Aynı malzemelerin $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Y}_z$ aratabakası ile kaynaklandığı durumda en yüksek bağ mukavemetine ulaşılmıştır. Kaynakların arayüzeyleri TEM'de incelenerek, çok kristalli Al_2O_3 ve Zr_2O_3 ile amorf $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Y}_z$ aratabakası arasındaki reaksiyon tabakası gözlenmiş fakat Zr_2O_3 ile Ti aratabaka arasında kesin bir reaksiyon tabakasının oluşmadığı saptanmıştır. TEM ve EDX analizi sonuçlarına göre bu reaksiyon tabakasının Al, Y ve O_2 içerdiği fakat bunların Ni içinde tükenirken,

bitişik aratabakanın hissedilir orandaki Ni'e ek olarak Al, Y ve az oranda O₂ içerdiği gözlenmiştir. Bağlanmış Al₂O₃'ün, komşu tabakada küçük dairesel tanecikler (saf kristalin Al olarak tanımlanmış) içerdiği anlaşılmıştır. Benzer boyutta taneciklere Zr₂O₃-Al_xNi_yY_z sisteminde de rastlanmıştır. Bu iki gözlem göstermiştir ki, aratabaka içindeki Y ile Al₂O₃ ve Zr₂O₃ arasında reaksiyon oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar termodinamik olarak doğrulanmış ve küçük Al ve Zr_xAl_y taneciklerinin bu reaksiyonun ürünü oldukları tespit edilmiştir. Y'un metal ve seramik arayüzey reaksiyonlarının etkisini arttırmasıyla, kimyasal bağ oluşumundaki etkisi bu çalışmayla netlik kazanmıştır.

Kapasitör deşarj tekniği ile yapılan diğer bir çalışmada ise, azot esaslı seramikler Ti aratabaka kullanılarak kaynaklanmıştır [37]. Oluşan bağ mukavemetleri kayma testi ile ölçülmüş ve bağ mikroyapıları analiz edilmiştir. Ti aratabakası kullanıldığı durumlarda SiAlON için elde edilen bağ mukavemetinin, Si₃N₄'e göre daha yüksek değerler aldığı saptanmıştır. Bu durumda seramik kısımdan Ti aratabakaya Si, N ve Al, seramiğe ise Ti difüzyonu olduğu belirlenmiştir. Seramik ve metal arasında belirgin reaksiyon tabakası oluşumu gözlenmemiştir.

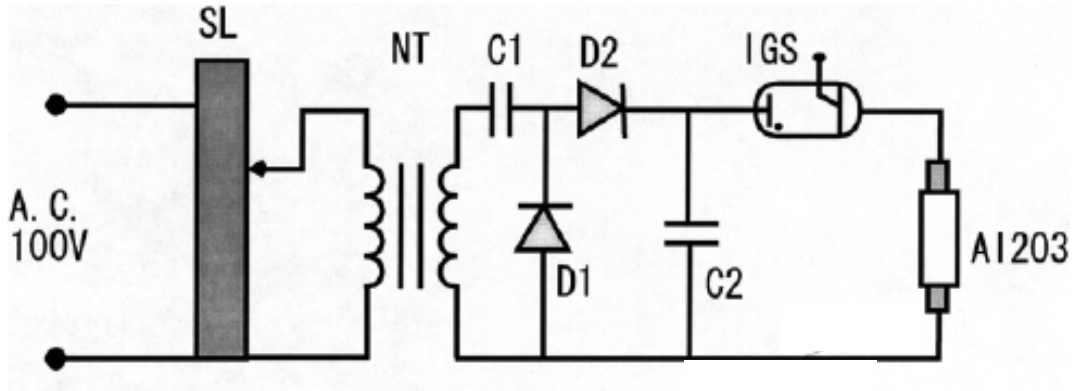
Diğer çalışmalarında, gene aynı aratabaka olan amorf Al_xNi_yY_z malzemesi ile ZrO₂ kaynaklanmış, ayrıca ZrO₂, Ti ile kaplanarak Al ile kaynaklanmıştır. TEM çalışmalarına göre, çok kristalli ZrO₂ ve Al_xNi_yY_z aratabakası arasında reaksiyon tabakası gözlenmiş ve diğer çalışmalarında olduğu gibi Y'un, metal ve seramik arasındaki reaksiyon oranını arttırdığını tespit etmişlerdir. Ayrıca, ZrO₂'ün, Ti ile kaplandığı kaynaklama çalışmasında da, Al ile arasında reaksiyon tabakasının oluştuğunu belirtmişler ve kaplanmış ZrO₂'ün mukavemetinin, kaplanmamış hale göre daha yüksek olduğunu göstermişlerdir [86].

Başka bir çalışmalarında, Al₂O₃ ve ZrO₂ seramikleri farklı metalik filmlerle (Al, Ti, Al+Y ve Nb) kaplamışlar ve Al, Ti ve Nb aratabakalar kullanarak kaynaklamışlardır. TEM çalışmasına göre, ZrO₂'ün Ti ile kaplandığı ve Al ile kaynaklandığı durumda, küçük partiküller ihtiva eden bir reaksiyon tabakasının varlığını tespit etmişlerdir. Ayrıca Ti kaplama olduğu durumlarda,

arayüzey reaksiyonlarını arttırıcı etkisinden dolayı, kaplanmış numunelerin kaynak mukavemetlerinin daha yüksek olduğunu gözlemişlerdir [87].

Kayma testi sonuçları, bazı sistemlerde oldukça yüksek güce sahip bağlar oluştuğunu göstermiştir. Bu numunelerin SEM ve TEM incelenmesi ile, güçlü bağların oluştuğu sistemlerde, seramik metal arasındaki kimyasal reaksiyonlar sonucu 100-200 nm kalınlığındaki reaksiyon tabakası tespit edilmiştir [88].

Seramik-metal sistemlerinin kapasitör deşarj tekniği ile başarıyla kaynaklanmasına rağmen, önemli bir nokta, aynı malzeme-arayüzey sistemleri için elde edilen bağ mukavemetlerinin önemli ölçüde değiştiğidir. Bu durum, seramiklerin yüzey pürüzlülüğü ile ilgilidir ve eğer iyi bir bağlanma isteniyorsa, kaynak esnasındaki parametreler kadar kaynak öncesi numune hazırlama işlemleri de büyük önem kazanmaktadır. Bu çalışmaları takiben 2002 ve 2003 yıllarında Takaki ve ark. [38,89,90] Turan ve ark. [10,37,86-88] çalışmalarından esinlenerek oluşturdukları kapasitör deşarj kaynaklama tekniği ile yaptıkları çalışmalarda, kaynaklanan seramikler için optimum enerji değerini ve bu teknikle kaynaklanan Al_2O_3 parçaların bağ mukavemetlerini incelemişlerdir. Şekil 3.1'de Takaki ve ark.'larının tasarladıkları elektronik devre verilmektedir.

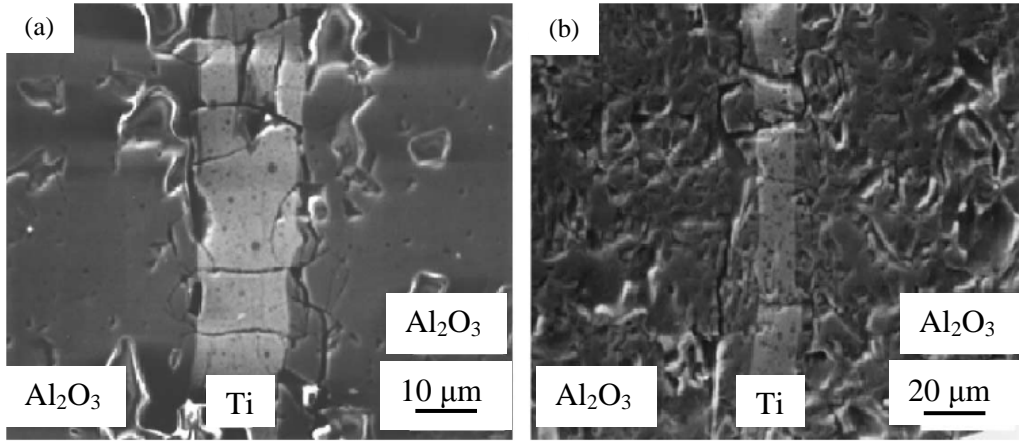


Şekil 3.1. Kapasitör deşarj deney devresi (IGS: İgnitron; NK: Sızıntı tipi dönüştürücü, SL: değişken dönüştürücü, C1-C2: Kapasitör, D1-D2: Diyot) [76]

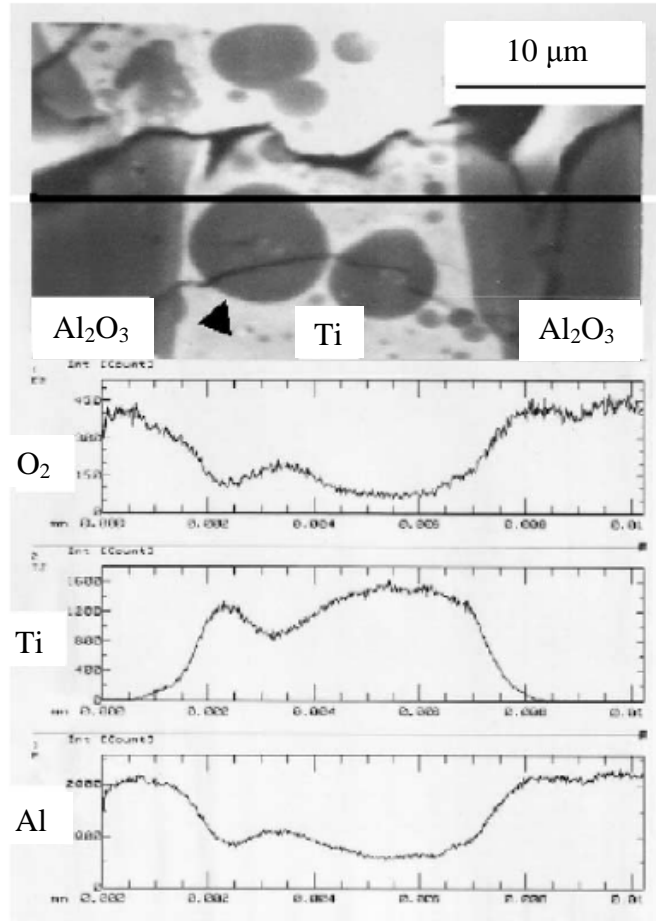
Takaki ve ark.'nın yaptıkları ilk çalışmada, Al_2O_3 -Metal- Al_2O_3 kaynağında arayüzeye deşarj olan enerjinin optimizasyonu belirlenmiştir [89]. Al_2O_3 parçaların kaynağı, kapasitördeki deşarj enerjisinin yaklaşık olarak

arayüzey aratabakasının buharlaşması için gerekli enerjiye denk olduğunda başarıyla tamamlanmıştır. Sırasıyla 20, 50 ve 100 mikron kalınlığında Ti aratabakalar kullanıldığında, bunların buharlaşma enerjilerinin 50.2, 125.5, ve 251.0 J olduğu ve bu değerlere karşılık şarj voltajlarında 3.5, 5.6 ve 7.9 kV olduğu belirlenmiştir. Bu deneysel çalışma şartları altında tüm deşarj enerjileri arayüzey aratabakası içinde harcanmıştır. Deşarj enerjisinin çok yüksek olduğu durumlarda bağ oluşmaksızın Al_2O_3 parçalar kırılmıştır. 20 μm kalınlığındaki aratabakanın 3.5 kV'da ve 100 μm kalınlığındakinin 8 kV'da kaynaklandığı numunelerin SEM görüntüleri Şekil 3.2'de verilmiştir. EPMA tekniği kullanılarak yapılan incelemelerde arayüzeyde oluşan reaksiyon tabakasının varlığı ve EDX sonuçları Şekil 3.3'de, farklı aratabaka kalınlıklarında ve şarj enerjilerindeki bağlanma sonuçları ise Şekil 3.4'de verilmiştir.

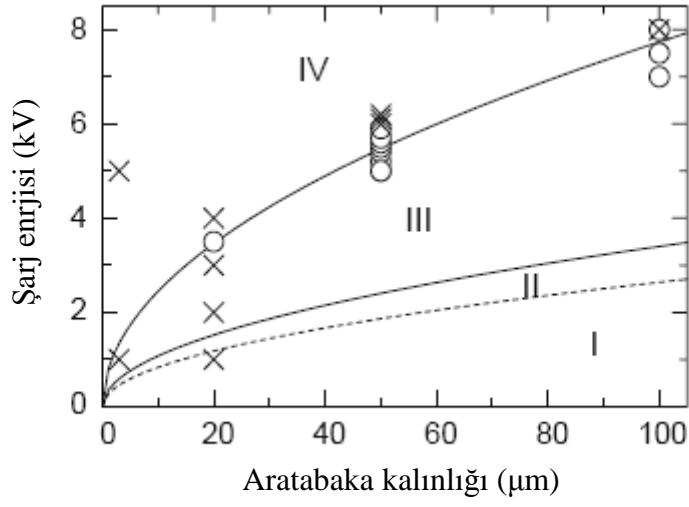
Gerçekleştirilen ikinci çalışmada ise, Al_2O_3 parçaların başarı ile kaynaklandığı ve bağ mukavemetlerinin, Ti aratabakaya deşarj olan enerji seviyesinin artması ile yükseldiği belirlenmiştir [90]. Şekil 3.5'de voltaj dalga formu, akım ve farklı kapasitör enerji voltajlarında, 50 μm kalınlığındaki Ti aratabaka için harcanan enerji değerleri verilmektedir. Aynı zamanda, sıkıştırma basıncının 1.1 MPa'dan 8.3 MPa'ya yükselmesiyle, bağın kayma mukavemetinin 600 N'dan 1600 N'a çıktığı saptanmıştır (Şekil 3.6). Yüzeyi tam ıslatacak genişlikteki Ti aratabaka kullanımıyla daha yüksek bağ dayanımının sağlandığı belirlenmiştir. Şekil 3.7'de ise 0.5 cm aratabaka genişliğinde, depolanan enerjinin bir fonksiyonu olarak Al_2O_3 kaynağının kaynak mukavemeti verilmiştir.



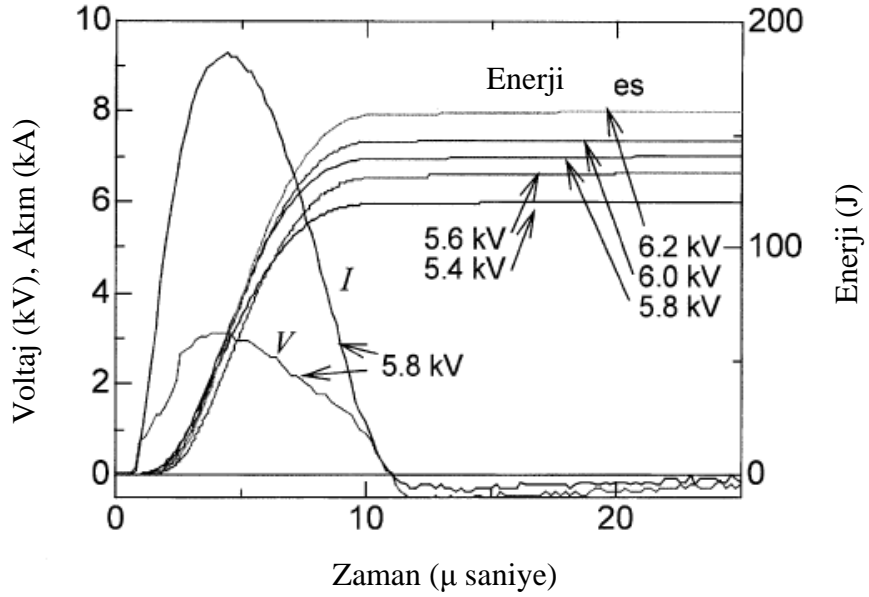
Şekil 3.2. Al₂O₃-Ti numunesinin EPMA'dan elde edilmiş mikroyapı fotoğrafları a) 20 μm 3.5 kV b) 100 μm 8 kV [76]



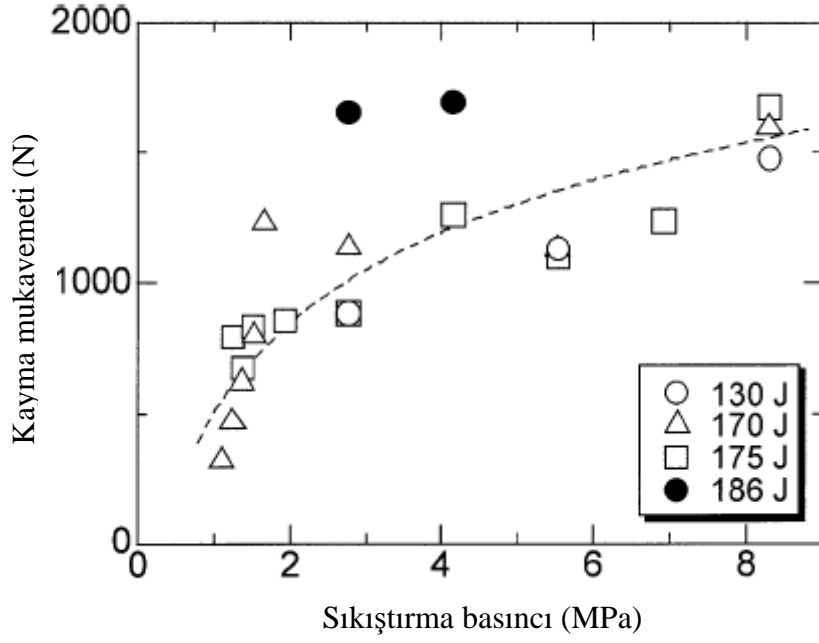
Şekil 3.3. 50 μm kalınlığındaki Ti aratabaka ile 6 kV'da kaynaklanmış numunenin EPMA mikroyapı fotoğrafı ve arayüzey boyunca O, Ti ve Al elementlerinin değişimi [76]



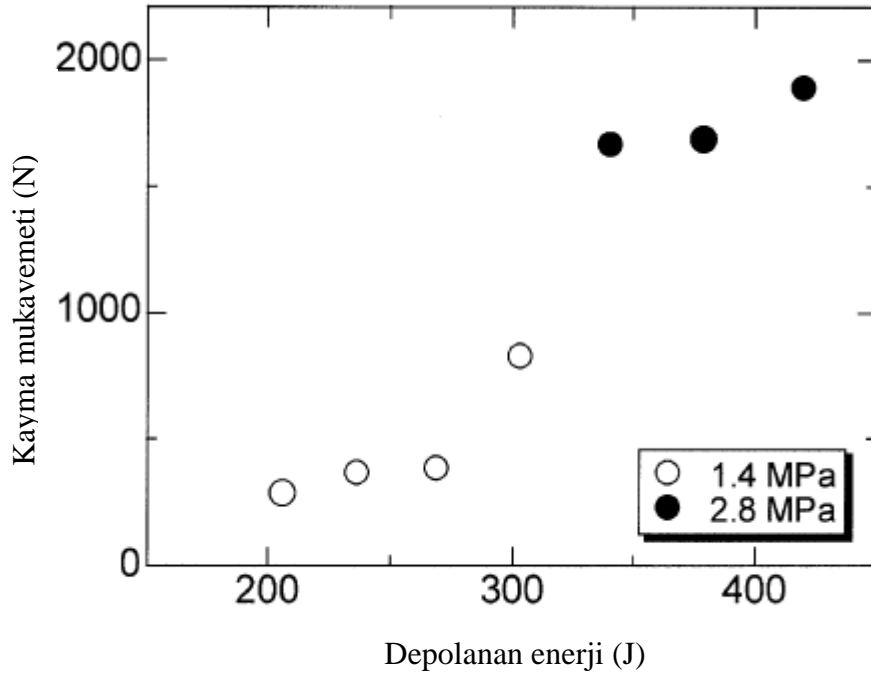
Şekil 3.4. Farklı aratabaka kalınlıklarında ve deşarj enerjilerine karşılık gelen bağlanma sonuçları (O:kaynaklanmış, X:kaynaklanamamış, I:katı veya katı-sıvı, II:sıvı, III:sıvı+gaz, IV: gaz) [76]



Şekil 3.5. Voltaj dalga formu, akım ve farklı kapasitör enerji voltajlarında 50 µm kalınlığındaki Ti aratabaka için harcanan enerji (Voltaj ve akım dalga formları 5.8 kV şarj voltajı içindir.) [81].



Şekil 3.6. 0.25 cm aratabaka eninde, sıkıştırma basıncının bir fonksiyonu olarak Al_2O_3 kaynağının kaynak mukavemeti [81]

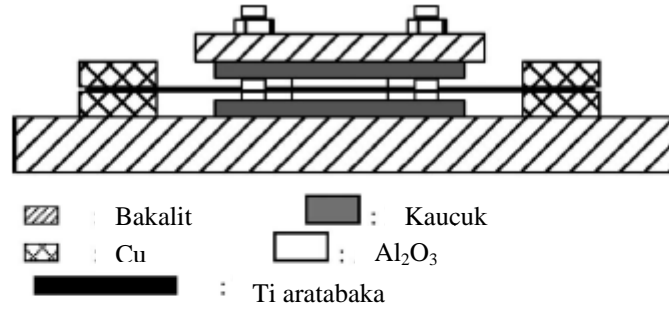


Şekil 3.7. 0.5 cm aratabaka eninde, depolanan enerjinin bir fonksiyonu olarak Al_2O_3 kaynağının kaynak mukavemeti [81]

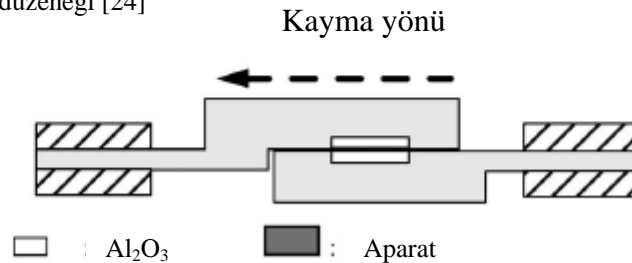
Takaki ve ark.'nın yaptıkları son çalışma, Al_2O_3 -Ti kaynağında, 1 mm'den 7.5 mm'ye değişen Ti aratabaka genişliklerinin kayma mukavemetine olan etkisini belirlemek üzerine olmuş ve aratabaka genişliği arttıkça kayma mukavemetinin de arttığı saptanmıştır [38].

Şekil 3.8'de kaynak düzeneği, 3.9'da ise kayma testi aparatının kesit görünümü verilmektedir. Bu çalışmada bir dizi deneysel çalışma yapılarak kullanılan parametrelere bağlı olarak değişen grafikler aşağıda gösterilmektedir.

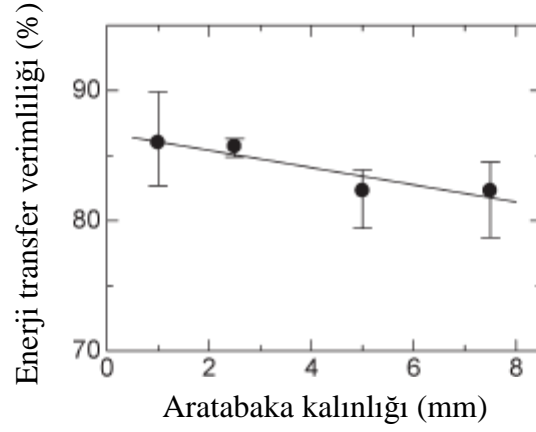
Şekil 3.10'da, 50 μm kalınlıktaki çeşitli genişliklere sahip aratabakaya deşarj olan enerji transfer verimliliği, Şekil 3.11'de enerjinin bir fonksiyonu olarak kayma mukavemeti (kg), Şekil 3.12'de aratabakayı buhar fazına geçirebilmek için gerekli enerjinin bir fonksiyonu olarak kayma mukavemeti, Şekil 3.13 ve 3.14'de kaynaklandıktan sonra arayüzeyden ayrılmış ve kırılmış numunelerin fotoğrafları, Şekil 3.15'de ise 3 farklı aratabaka genişliği için enerjinin bir fonksiyonu olarak toplam Ti yapışma alanı ve farklı aratabaka genişliği için toplam Ti alanının bir fonksiyonu olarak kayma mukavemet değerleri verilmiştir.



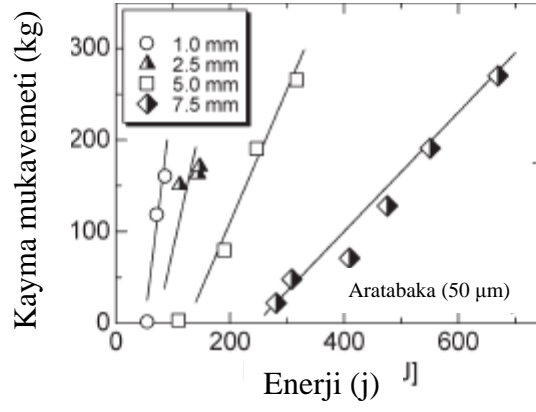
Şekil 3.8. Kaynak düzeneği [24]



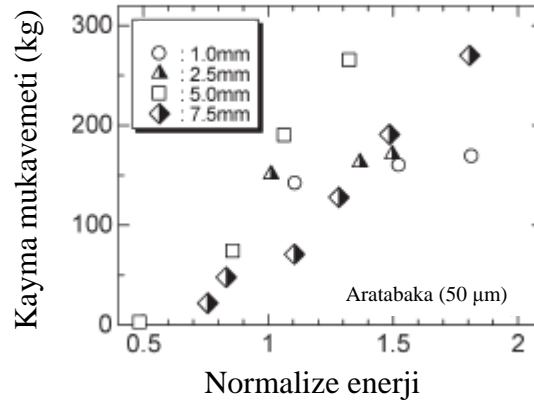
Şekil 3.9. Kayma testi aparatının kesit görünümü [24]



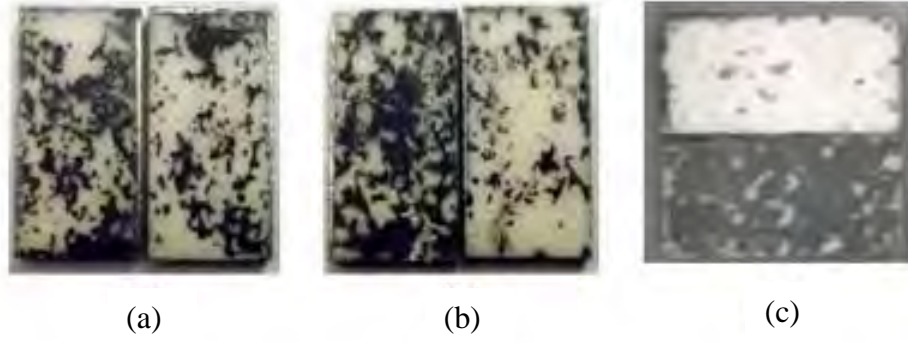
Şekil 3.10. 50 μm kalınlıkta ve çeşitli genişliklerdeki aratabakaya şarj olan enerji transfer verimliliği [24]



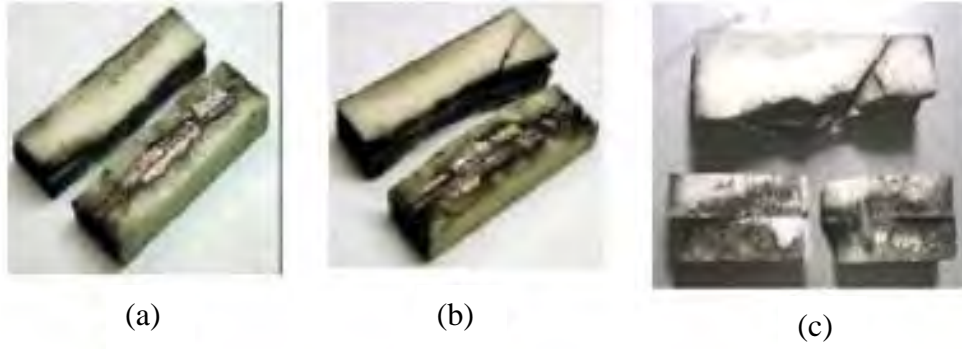
Şekil 3.11. 50 μm kalınlıktaki çeşitli genişliklere sahip aratabakada enerjinin bir fonksiyonu olarak kayma mukavemeti (kg) [24]



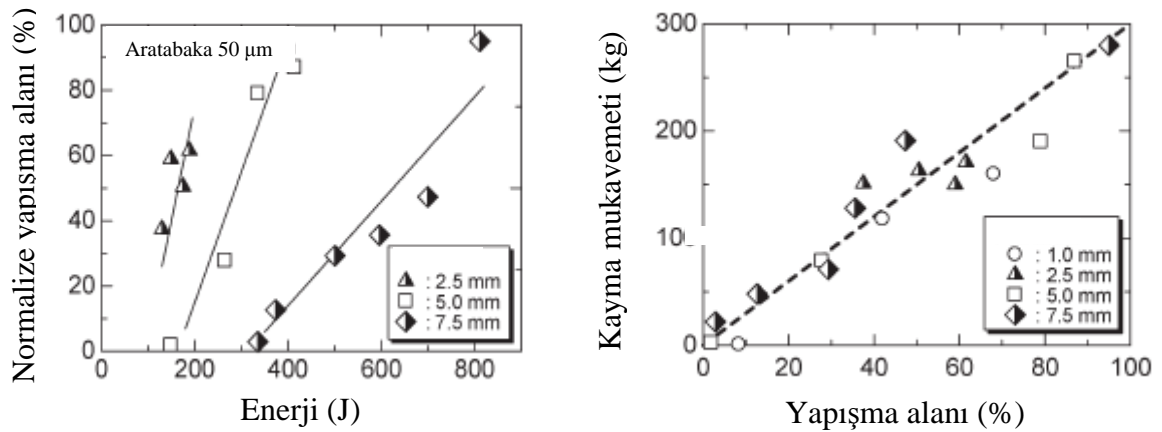
Şekil 3.12. Aratabakayı buhar fazına geçirebilmek için gerekli enerjinin bir fonksiyonu olarak kayma mukavemeti [24]



Şekil 3.13. Farklı aratabaka genişliklerinde ve deşarj enerjilerindeki kaynaklanmış numunelerin kayma testinden sonraki fotoğrafları, (a) 2,5 mm 6 kV, (b) 5 mm 10 kV ve (c) 7.5 mm 14 kV [24]



Şekil 3.14. Farklı aratabaka genişliklerinde ve deşarj enerjilerindeki kırılmış numunelerin fotoğrafları, (a) 2,5 mm 9 kV, (b) 5 mm 11 kV ve (c) 7.5 mm 16 kV [24]



Şekil 3.15. (a) 3 farklı aratabaka genişliği için enerjinin bir fonksiyonu olarak toplam Ti yapışma alanı, (b) Farklı aratabaka genişliği için toplam Ti alanının bir fonksiyonu olarak kayma mukavemeti [24]

Kapasitör deşarj tekniğinin kullanımı ile tek katmanlı yapıların gerçekleştirilmesine benzer şekilde, aynı malzemeden çok katlı tabakalı yapıda rahatlıkla oluşturulabilir. Çok katmanlı seramik malzemeler çeşitli uygulama alanlarında kapasitör [91], aktüatör [92-97] vb olarak kullanılmaktadır. Çok katmanlı yapı farklı tekniklerle oluşturulmaktadır. Çok katmanlı elektronik seramiklerde altın ve gümüş gibi pahalı elektrot malzemeleri yaygın olarak kullanılmakta ancak, fiyatı çok daha düşük ve elektriksel iletkenliği yüksek olan bakırın kullanılmasında oksitlenmeden dolayı büyük sorunlar yaşanmaktadır.

Kapasitör deşarj sisteminin Yushchenko ve ark. [98-100] öncülüğünde geliştirilmesinden sonra projeyi tekrar ele alan Turan ve ark. geliştirdikleri yeni sistemle oksit, Si₃N₄ ve SiC esaslı seramiklerin kaynağı, mekanik özellikleri ve mikroskobik karakterizasyon çalışmalarına ağırlık vermişlerdir. Seramik-metal arayüzey özelliklerinin kaynak mukavemeti üzerindeki etkisi bilindiğinden, özellikle arayüzey etkileşimlerini anlamaya yönelik bilimsel çalışmalar gerçekleştirmişlerdir.

Benzer bir sistemi, Turan ve ark.'dan esinlenerek Japonya'da geliştiren Takaki ve ark., ise daha çok aratabakanın ergimesi için gerekli optimum enerji değerleri, kaynak mukavemeti ve aratabaka genişliğinin kaynak mukavemetine etkisi ile ve genel olarak elektriksel özellikler konusuna yoğunlaşmışlardır [38,89,90].

Yapılan çalışmalarda eksikliği görülen iki noktada; hem kaynak tekniğini daha pratik bir şekilde uygulayabilmek ve hem de seramik-metal etkileşimi konusunda detaylı bilgiye sahip olabilmek için, öncelikle daha gelişmiş bir kapasitör deşarj cihazı tasarımının gerektiği anlaşılmıştır. Çünkü mekanik özellikleri direkt etkileyen seramik-metal arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonların, ileri karakterizasyon teknikleri ile incelenebilmesi için, ancak hassas bir yükleme ve iyi tasarlanmış elektronik tertibata sahip bir cihazla mümkün olabileceği düşünülmüştür.

Bu amaçla, her iki sistemde gözlenen yetersizlikler değerlendirilerek, mevcut problemleri gidermek ve seramiklerin seri bir şekilde kaynaklanmasını sağlayabilmek için, gelişmiş özelliklerde kapasitör deşarj cihazının tasarımı için çalışmalar başlatılmıştır.

3.2. Amaç ve Önem

Si_3N_4 esaslı seramiklerin ve PZT malzemelerin; Ti, süperalaşım ve Ag gibi farklı aratabakalar ile kaynaklanması ve arayüzey reaksiyonlarının belirlenmesi bu tezin öncelikli amaçlarındandır.

Kaynaklama işleminden sonra, bağlanma mekanizmasının anlaşılması ile arayüzeyde gerçekleşen olası kimyasal reaksiyonların ve oluşan fazların belirlenmesi, günümüz endüstriyel uygulamalarında, özellikle yüksek sıcaklıklarda çalışan seramik-metal sistemlerin davranışlarını açıklaması bakımından bilimsel olarak çok önemlidir. Örneğin, çelik ve süperalaşım türü malzemeler seramik kesici uçlar ile arayüzeyde oluşan reaksiyonlar nedeniyle işlenememektedir. Diğer taraftan, seramik-metal sistemlerinin yüksek sıcaklık davranışlarının açıklanabilmesi, seramik kesici uçların da bu alanlara yönelik olarak geliştirilmesini sağlayacaktır. Ayrıca, yüksek sıcaklıklardaki uygulamalarda, mekanik özelliklerin korunabilmesi ve korozif etkilere dayanıklı, kimyasal olarak kararlı sistemlerin oluşturulması bakımından, kaynaklanacak seramiklere uygun metal ya da çeşitli alaşımlarının seçimi de çok önemli bir kriterdir. Bu yüzden, seramik-metal arayüzey etkileşimlerini anlamak için SEM ve TEM teknikleri ile gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları büyük önem taşımaktadır. SEM ve TEM teknikleri ile güvenilir sonuçlara ulaşabilmek, kaynaklama sonrasında gerçekleştirilen numune hazırlama tekniklerinin çok iyi bir şekilde uygulanmasına bağlıdır. Bundan dolayı bu tez çalışmasında, hem SEM, hem de TEM tekniklerinin kullanımı ile seramik-metal etkileşimi sonucunda oluşan reaksiyonların etkin bir şekilde anlaşılabilmesi için, kaynaklanmış numunelere uygulanan numune hazırlama işlemleri üzerinde önemle durulmuştur. Bu amaçla, kaynaklanan numunelerin özellikleri ve uygulanan tekniğe bağlı olarak, farklı numune hazırlama teknikleri üzerinde çalışılmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kapasitör Deşarj Tekniği ve Sistemin Kurulması

1990 yılında eski Sovyetler Birliği'nde deneysel olarak gerçekleştirilen ancak Sovyetler Birliği'nin dağılması ile ortada kalan kapasitör deşarjı ile seramiklerin kaynaklanması [98] fikri; Cambridge Üniversitesi'nde [10] ve Japonya'da inşa edilen [89] düzenek ile gerçekleştirilmiştir. Ancak Cambridge Üniversitesi'nde tasarlanan cihazın yüksek enerjilerde çalışmaya imkan vermemesi gibi teknik açıdan yetersizlikleri göz önünde bulundurularak, kapasitör deşarj ünitesi, baştan tasarlanmıştır.

Prof. Dr Servet Turan öncülüğünde, Prof. Dr Aydın Doğan ve SİFF Elektromekanik San. ve Tic. Ltd. Şti (Bursa) tarafından tasarlanarak, sonradan aynı firma tarafından montajı gerçekleştirilen kapasitör deşarj cihazının, özellikle hassas bir yükleme ile beraber gelişmiş elektronik donanım tertibatına sahip olması amaçlanmıştır. Cihaz ayrıca, seri, pratik ve güvenli bir şekilde kaynaklamaya imkan verecek özellikte geliştirilmiştir.

Sistemde, ortamdan yalıtılmış özel kabin içinde yüksekliği ayarlanabilir numune haznesi ve yükleme tertibatı bulunmaktadır. Bu tasarım, sisteme kullanım kolaylığı ve güvenlik sağlamakta ve daha önce diğer ünitelerde tasarlanandan farklı olarak ard arda kısa süreler içinde farklı tipte numunelerin kaynaklanmasına olanak tanımaktadır.

Kapasitör deşarj cihazı ve cihazın parçaları Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Sistem; voltaj ayarı için varyak trafo, yüksek voltaj için besleme trafosu, diyod, şarj direnci, ignitron, özel elektrot grubu malzemeleri, izolatörler, kablolar ve montaj malzemelerinden oluşmakta olup, daha önce yapılan iki prototipe göre daha donanımlı ve kontrollüdür.

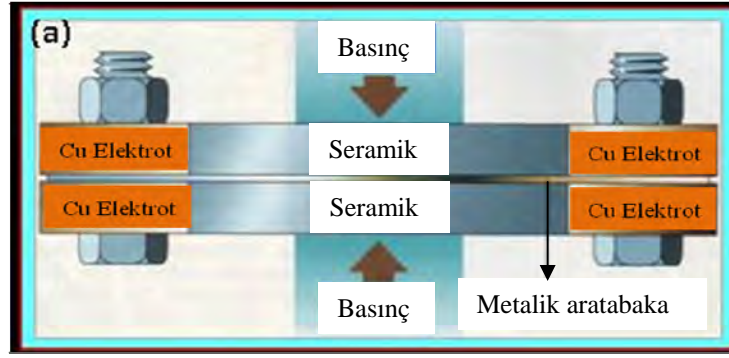
Kaynak makinesi 220 V/50 Hz elektrik enerjisi ile beslenecek şekilde imal edilmiştir. Kaynaklama işleminin gerçekleşeceği bölüm, yüksek gerilim ve deşarj sırasında meydana gelen yüksek ses göz önünde bulundurularak, özel bir kabinle dış ortamdan izole edilmiştir. Kabin içerisinde, kaynak yapılacak malzemenin istenilen kuvvet altında sıkıştırılabilmesine ve ara malzemenin

elektrotlarla uygun temasına olanak sağlayacak şekilde tasarlanmış mekanik bir sistem, bu mekanik sistemin bir parçası olarak malzemeye uygulanan kuvveti ölçmek üzere tabana yerleştirilmiş bir yükleme hücresi (ESIT TCS 2 Ton 2mV/V), kabin kapağının konumunu algılamak üzere yerleştirilmiş bir kapak anahtarı ve ara malzeme üzerinden elektrik akımının akmasına olanak sağlayan iki adet bakır elektrot bulunmaktadır (Şekil 4.1 (b-c)). Makine üzerinde kaynak parametrelerinin ayarlanmasına, kontrolüne, takip edilmesine ve kaynaklama işleminin gerçekleştirilmesine olanak sağlayan bir kontrol panosu yer almaktadır (Şekil 4.1 (d)). Kontrol panosu üzerinde, deşarj anındaki gerilim ve akım değerlerinin değişimlerini görüntülemek ve görüntülenen sinyalleri kaydetmek üzere bir dijital osiloskop yerleştirilmiştir (Şekil 4.1 (e)). Kapasitörün kapasitans değerleri $10 \mu\text{F} \pm \%10$ 'dur. Voltaj değeri ise 10 kV dc'dir. Bu sistem, Cambridge [10] ve İwate Üniversitelerindeki [89] sistemlerden daha gelişmiştir ve daha yüksek enerji seviyelerinde daha kalın, daha geniş ve ergime noktası daha yüksek metaller ile kaynaklamaya izin verecek şekilde dizayn edilmiştir.

Endüstriyel olarak kullanılan ve henüz deneysel çalışma aşamasında bulunan tekniklerden kimyasal olanlar, hermetik sızdırmazlık sağlaması açısından önemli bir yere sahiptir. Her ne kadar seramik yapıştırıcılar yüksek sıcaklıkta kararlı iseler de, oluşan bağın mukavemeti düşük olmaktadır. Buna karşın difüzyon bağlaması ve aktif metal kaynaklama tekniklerinin her ikisi de, seramik parçaların uzun bir süre yüksek sıcaklıklarda tutulmasını gerektirmektedir ki, bu pahalı olduğu gibi seramiklerin özelliklerini de değiştirebilmektedir. Bu yöntemlerin yetersiz kaldığı noktaları tamamlamak üzere ve seramiklerin daha yaygın bir şekilde kullanılması için geliştirilmiş, güvenilir, ucuz ve hızlı kaynaklama tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ihtiyaçlara cevap vermek üzere kapasitör deşarj tekniği geliştirilmiştir. Bu yönteme göre metalik bir aratabaka iki seramik arasında sandviçlendikten sonra kapasitörün elektrotlar aracılığı ile deşarj edilmesi sonucu metalik malzemenin "plasma" haline getirilmesi ile aratabakanın her iki tarafındaki seramikler birbirine kaynaklamaktadır (Şekil 4.2). Bu teknik son derece hızlı olup kaynaklama işlemi 40 ile 60 μs 'de gerçekleşmektedir.



Şekil 4.1. (a) Kapasitör deşarj kaynaklama cihazı (b) Numune haznesi ve sıkıştırma tertibatı (c) Numune haznesi, sıkıştırma ve mekanik yükleme tertibatı (d) Kontrol panosu elemanları (e) Tektronix cihazı



Şekil 4.2. Kapasitör deşarj tekniği ile seramiklerin kaynaklanmasının şematik gösterimi

Bu tekniğin diğer kaynaklama tekniklerine göre en büyük avantajı, oda sıcaklığında kaynaklama işleminin gerçekleştirilmesi, herhangi bir özel atmosfer koşuluna gereksinim duyulmaması ve kaynaklama süresinin son derece kısa olmasıdır. Karbürlü, borürlü, oksitli ve azotlu seramikler aynı anda farklı aratabakalar kullanılarak oda sıcaklığında kaynaklanabilmektedir. Eğer kaynaklama, difüzyon bağlama gibi geleneksel yöntemler ile yüksek sıcaklıkta yapılırsa, bu durumda sistemde mevcut farklı seramiklerden dolayı oluşabilecek etkileşimleri azaltmak için özel atmosfer koşulları sağlanması gerekecekti.

Seramik-metal kaynağında günümüzde mevcut teknikler, elektronik devre uygulamalarını, uzay mekiklerinde kanat, gövde bağlantılarını ve uydu çalışmalarını kapsayacak yönde gelişim göstermektedir. Literatürde şu ana kadar yapılan çalışmalarda, özellikle Si_3N_4 , SiAlON , SiC ve Al_2O_3 gibi yüksek teknoloji seramiklerinin çeşitli metal ve alaşımlarla, farklı kaynaklama teknikleri kullanılarak kaynağı gerçekleştirilmiştir. Metal ve seramik arasındaki olası reaksiyonları anlamak ve tespit etmek üzere çeşitli yöntemlerle arayüzeyin karakterizasyonu yapılmış ve iki malzeme arasında oluşan bağın kayma mukavemeti ölçülmüştür.

4.2. Kullanılan Malzemeler

Yapılan deneysel çalışmalarda, seramik malzeme olarak Si_3N_4 , SiAlON , $\text{Ti}_x\text{C}_y\text{N}_z$ ile kaplanmış Si_3N_4 ile PZT kullanılmıştır. Kaynaklanacak SiAlON , Si_3N_4 , $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ti}_x\text{C}_y\text{N}_z$ numuneleri 12.7×12.7 mm boyutlarında ve yaklaşık 4 mm kalınlıkta iken, PZT'ler ise dairesel formda ve 5 mm kalınlıktan uygun ebatlarda

kesilerek kaynaklamaya hazır hale getirilmişlerdir. Kaynaklama işleminde aratabaka olarak ise, Ti, Ag ve süperalaşım kullanılmıştır (GOOD FELLOW). Kaynaklanan seramikler ve kullanılan aratabakalar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kaynaklanan malzemeler, kullanılan aratabakalar ve uygulanan ısı işlem sıcaklıkları

Malzemeler	Aratabaka	Isıl işlem sıcaklığı (°C)								
		A.R	900		1000		1100		1200	
			Hava	Argon	Hava	Argon	Hava	Argon	Hava	Argon
Si ₃ N ₄	Titanyum	√	√		√					
	Süperalaşım	√	√		√		√		√	
SiAlON	Titanyum	√	√		√				√	√
TiCN- Si ₃ N ₄	Titanyum	√	√							
	Süperalaşım	√	√		√		√			
PZT	Gümüş	√								

4.3. Malzemelerin Kaynaklanmaya Hazır Hale Getirilmesi

Kaynaklanacak olan malzemeler, parlatma işleminden önce ortadan kesilerek (BUEHLER/Isomet 1000/11-2180 ve PRESİ) kaynaklama işlemi için uygun boyuta getirilmişlerdir. Parlatma işleminin nedeni, yüzeylerin pürüzlülük derecesini en aza indirerek, numuneler kaynaklama için sandviç pozisyonuna getirildiğinde mümkün olan en iyi teması sağlayarak, çok iyi bir bağlanma gerçekleştirmektir. Daha sonra numuneler, otomatik parlatma cihazında (STRUERS/Tegrapol-25) sırası ile MD-Piano 220 aşındırıcı diskinde 1.5 dk 300 rpm, MD-Largo’da 5 dk 150 rpm, MD Dac’da 5 dk 150 rpm, MD Nap’da 3 dk 150 rpm ve son olarak MD-Chem’de 2 dk süreyle 150 rpm hızda parlatma işlemine tabi tutulmuşlardır. Parlatma işlemini takiben yaklaşık 3-4 mm genişliğinde kesilen aratabakalar, kaynaklama işleminden önce seramik uçlar ile beraber sıvı deterjan içinde ultrasonik olarak temizlenmiştir. Temizlik iyi bir kaynak kalitesi için son derece önemlidir. Ayrıca arayüzey inklüzyon içermemeli, gözenekli bir yapıya sahip olmamalı ve gazlardan arındırılmış olmalıdır.

4.4. Kaynaklama İşlemi

Ultrasonik banyodan sonra metalik aratabaka iki seramik parça arasında sandviç formuna getirilerek, yaklaşık 5-7 kV arasında değişen kapasitör deşarjı ve 10 MPa basınçta Şekil 4.1'deki kaynak cihazı kullanılarak kaynak gerçekleştirilmiştir. Ancak her kaynak işleminden önce, kapasitörden taşınan enerjide kayıp olmaması için, elektrodların uçları ince zımpara ile zımparalanmış ve asetonla silinerek, aratabaka kalıntıları, kir, yağ gibi pisliklerden arındırılmıştır.

4.5. Isıl İşlem

Bazı kaynaklanmış numunelere havada (NABERTHEM/HT08-17) ve argon atmosferi (CARBOLİTE/STF 16-75-450) altında ısıl işlem uygulanmıştır. Uygulanan ısıl işlemler Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

4.6. SEM ve TEM Numune Hazırlama Teknikleri

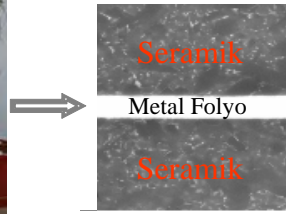
Numune hazırlama teknikleri, güvenilir bir şekilde tamamlanmış SEM ve TEM karakterizasyonu için çok önemli bir parametredir. Hem görüntü hem de kimyasal teknikleri direkt olarak etkilediğinden, numune hazırlama adımları çok dikkatli ve özenli bir şekilde gerçekleştirmelidir. Kaynaklanmış numuneler için SEM ve TEM numune hazırlama prosedürü Şekil 4.3 ve 4.4'de verilmiştir.

Bu çalışmada kaynaklama ve ısıl işlem sonrası elde edilen numuneler, SEM'de kesme işlemi için soğuk kalıba alınarak arayüzey kesitine dik olarak hassas kesme cihazında kesilmişlerdir. Özellikle kalıba alma kesme işlemi için çok önemlidir. Çünkü kesme işlemi sırasında kalıba alınmamış numunelerin, kesme diskinin dönme etkisiyle arayüzeyleri devamlı titreşime maruz bırakmasından ötürü, kaynağın arayüzeyden ayrıldığı gözlenebilirken, kalıplanmış numunelerde kalıp malzemesinin titreşimleri sönümleyici etkisi nedeni ile kesme işlemi sorunsuz gerçekleştirilebilmektedir.

Ortadan kesilmiş numuneler, soğuk olarak ya da bakalite alma cihazında (STRUERS/Labopress3) sıcak iletken tozla kalıplanmış ve kaynak işlemi öncesi uygulanan ve bölüm 4.3'de anlatılan parlatma prosedürü uygulanarak parlatılmışlardır.



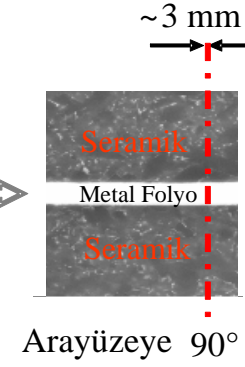
1. Kaynaklama



2. Soğuk Kalıp



3. Kesme



4. Bakalite Alma



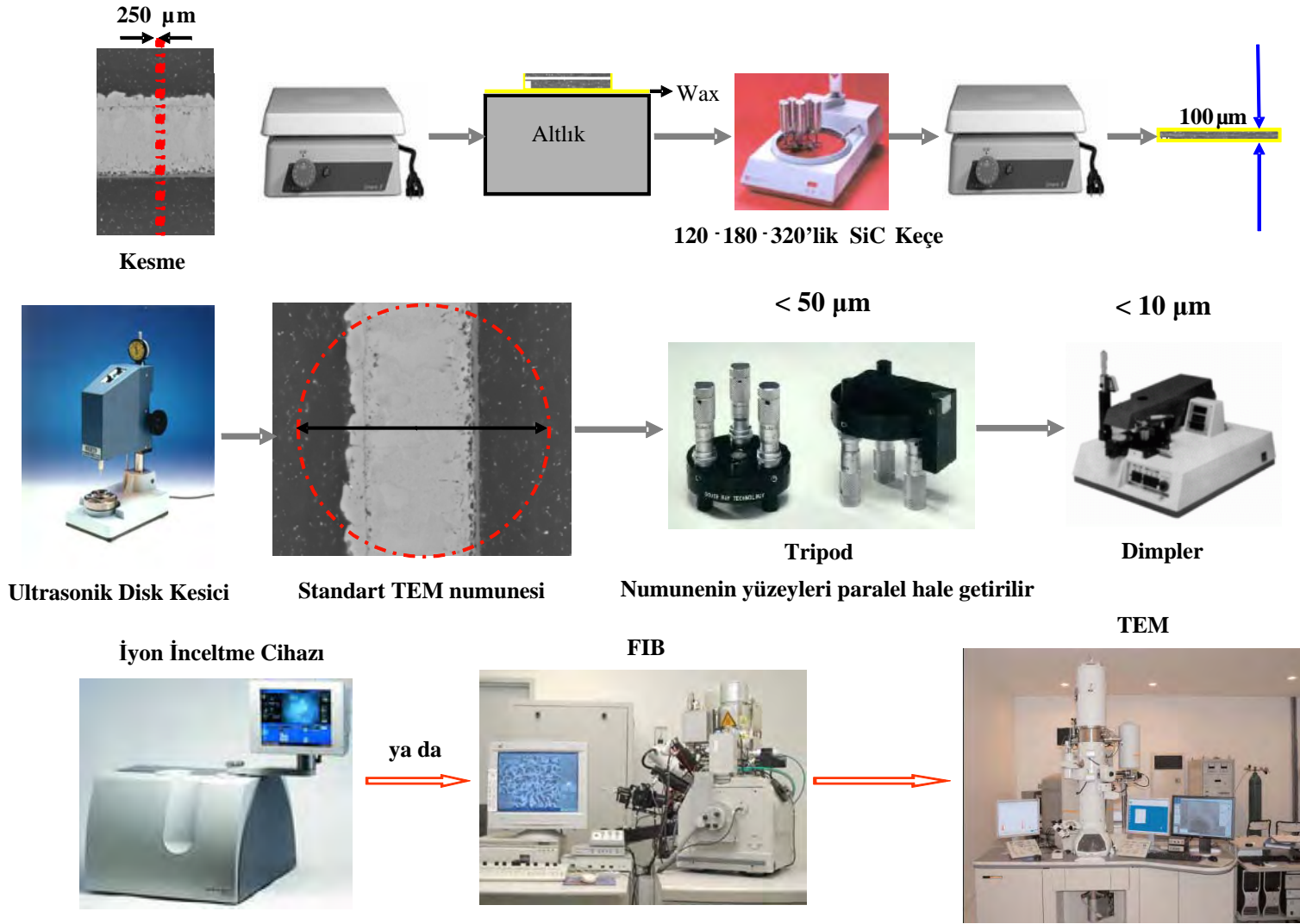
5. Otomatik Parlatma

ya da,



6. Argon İyon Demeti ile Kesit Parlatma

Şekil 4.3. Kaynaklanmış numunelerin SEM teknikleri için numune hazırlama prosedürü



Şekil 4.4. Kaynaklanmış numunelerin TEM teknikleri için numune hazırlama prosedürü

4.7. SEM ve TEM Teknikleri ile Karakterizasyon

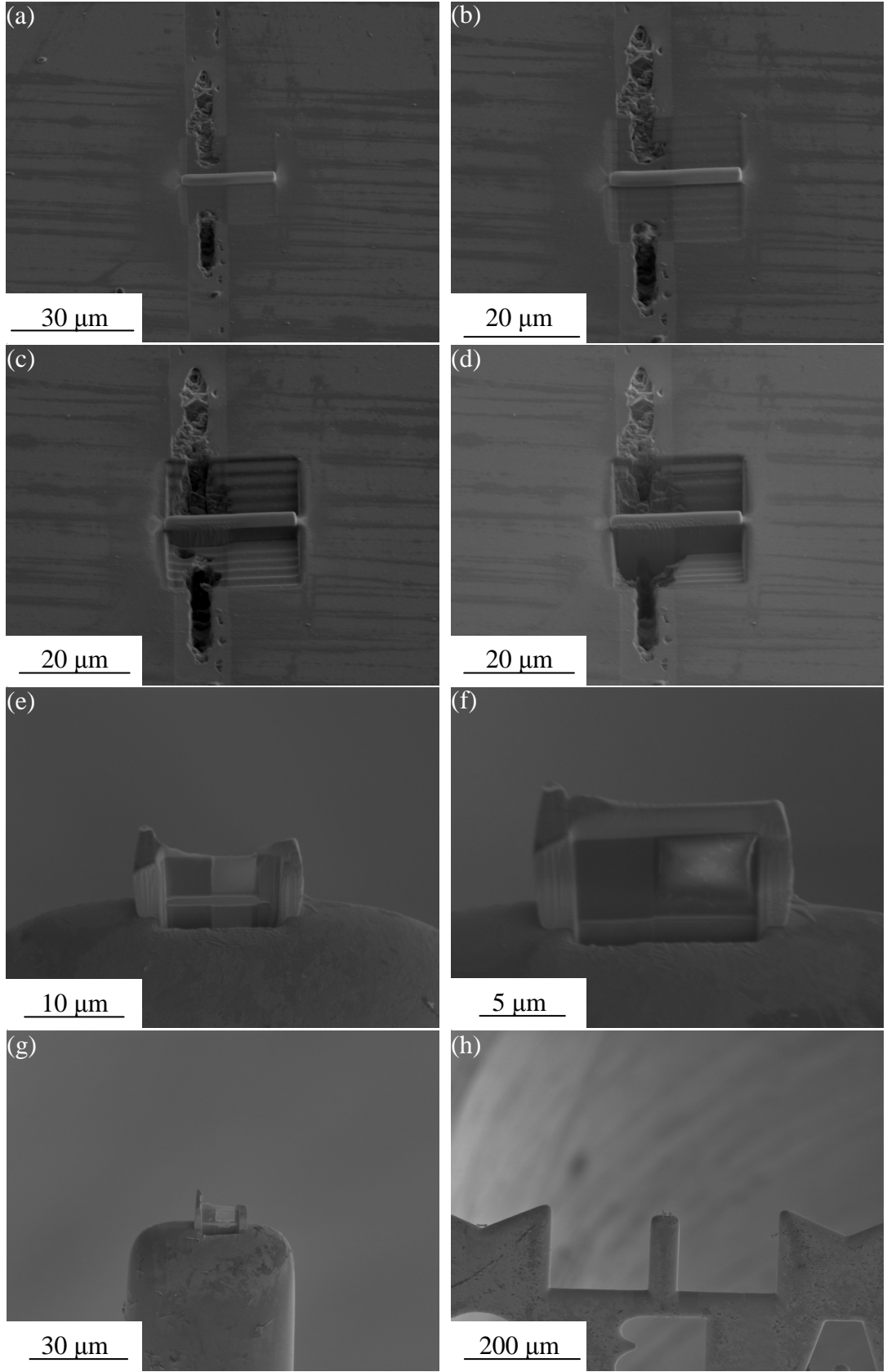
4.7.1. SEM teknikleri ile karakterizasyon

SEM ile mikroyapı incelemeleri, Oxford Instrument EDX detektörü ve INCA enerji yazılımına sahip ZEISS Supra 50 VP marka SEM'de gerçekleştirilmiştir.

SEM'de numunelere nokta, alan ve çizgi WDX analizleri yapılarak, seramik, aratabaka ve kaynak arayüzeyindeki element değişimleri ve oluşan farklı fazlar konusunda bir önbilgi edinilmesi amaçlanmıştır.

4.7.2. TEM teknikleri ile karakterizasyon

FIB cihazı (FEI Novalap 600) kullanılarak hazırlanan kaynak numunelerinin, işlem aşamaları sırasıyla Şekil 4.5'de verilmektedir. TEM için numune hazırlamada, kesme cihazında 0.6-0.7 mm inceliğinde kesilen numuneler, sıcak tabla üzerinde wax ile Al altlığa yapıştırılarak, 120'lik SiC zımpara kağıdında, yaklaşık 100 mikrona gelene kadar inceltilmiştir. Sonra tekrar sıcak tablaya alınan numuneler, wax'ın yumuşamasıyla altlıktan dikkatli bir şekilde alınarak, ultrasonik disk kesicide (SOUTH BAY TECHNOLOGY/380) 3 mm çapında kesilerek, tripod tekniği ile 15, 9, 6, 3 ve 1 mikronluk özel aşındırıcı filmlerle yaklaşık 20 mikrona kadar tekrar inceltilmişlerdir. Bu aşamanın başka bir alternatifi, 3 mm çapında kesilmiş numuneyi wax ile altlığa yapıştırarak, dönen elmas diske sahip dimpler cihazı (SOUTH BAY TECHNOLOGY/515 CE) kullanarak, yüzey merkezinden kabadan inceye doğru uygun özellikteki elmas süspansiyonlar ile aşındırmaktır. Ayrıca tripod ve dimpling teknikleri kombine olarak da kullanılabilir. Numuneler son olarak, iyon inceltme cihazında (BALTEC RES 101), argon iyon demetinin düşük açılarda yüzeyi aşındırarak atomların kopartılması ve belirli bir süre sonra yüzeyin elektron transparans hale gelmesi ile TEM incelemesine hazır hale getirilmişlerdir. Geleneksel yöntemlerin yanı sıra, diğer önemli bir yöntem FIB tekniğidir. Bu teknik, Ga elementi atomları ile yüksek enerjilerde, numunenin istenilen bölgesinin seçilerek kesilmesi ve sonradan kesilen parçanın cihaz haznesinde gride kaynaklanarak elektron transparan hale gelene kadar inceltilmesi esasına dayanır.



Şekil 4.5. FIB tekniği ile hazırlanan $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ti}$ numunesinin işlem kademelerinin SEM-SE görüntüleri (a,b,c,d,e,f,g,h)

TEM karakterizasyonu, taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM), enerji filtreli geçirimli elektron mikroskobu (EFTEM), EFTEM spektrum görüntüleme (EFTEM-SI), EFTEM-SI elektron enerji kaybı spektrumu (EFTEM-SI-EELS) ve paralel elektron enerji kaybı spektrometre (PEELS) modlarına sahip TEM (JEOL 2100F) cihazında gerçekleştirilmiştir.

TEM, malzemelerin mikroyapılarını atomik ölçekte incelemenin yanı sıra mikron ve/veya nano ölçekte bulunan fazlardan kimyasal analiz elde ederek yeni malzemelerin tasarımına da olanak sağlaması sebebiyle, malzemelerin karakterizasyonu için çok etkili bir araç haline gelmiştir. Daha da ötesinde, geleneksel TEM'lerin enerji saçınımlı x-ışını spektrometresi (EDXS), yüksek açılı halkasal karanlık alan (HAADF) ve aydınlık alan (BF) detektörleri içeren taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) ünitesi ve EEL spektrometresine sahip enerji filtresi ile donatılması sonucu elde edilen analitik özellikleri oldukça yüksek TEM'ler, malzemelerin karakterizasyonun da vazgeçilmez cihazlar olarak görülmeye başlanmıştır [101].

Çeşitli kaynak yöntemleri kullanılarak elde edilen seramik-metal kaynak sistemlerinin TEM teknikleri ile karakterizasyonu detaylı bir şekilde incelendiğinde, genellikle geleneksel TEM-BF/DF (karanlık alan) ve HRTEM görüntüleme, SAED (seçilmiş alan elektron difraksiyonu) kristallografik ve EDXS gibi kimyasal analiz tekniklerinin kullanıldığı görülmektedir [59].

Ancak geleneksel TEM teknikleri kullanılarak seramik-metal kaynak sistemlerindeki bu çalışmalarda dikkat çeken en önemli nokta, nanometre seviyesinde oluşan yeni faz veya fazların kimyasal analizlerinin belirlenmesinde yalnızca TEM modunda EDX spektrometresinin kullanılmış olması ve bu fazların EDX ile elde edilen kimyasal kompozisyon verileri doğrultusunda hangi bileşik olduğunu kesin olarak söylemek için ise yalnızca SAED çalışmalarının yapılmış olmasıdır. Oysaki TEM'de yapılan EDX analizinin ayırma gücü; TEM'de kullanılan elektron tabancasına, EDX analizinin hangi yöntem ile elde edildiğine ve numunenin inceliğine bağlı olarak değişmektedir [102]. Dolayısı ile seramik-metal kaynak sistemlerinde oluşan yeni faz veya fazların ne oldukları hakkında kesin sonuçları söyleyebilmek için detaylı analitik TEM tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır.

4.8 Analitik TEM Teknikleri

Isıl işlem sonrasında oluşan bu fazların kimyasal kompozisyonunu açıklamak için uygulanan analitik TEM tekniklerinden birincisi EFTEM tekniğidir. Bu teknik, elektron demetinin numune ile etkileşimi sonucu birincil elektronların inelastik enerji kayıplarına göre elektron enerji kaybı spektrometresinde bir slit kullanılması ile görüntülenmesi esasına dayanmaktadır [103].

EFTEM, numune içerisinde farklı bölgelerde (faz veya fazlar) bulunan belirli sayıdaki elementlerin kalitatif veya kantitatif olarak elementel haritalarını gösteren kimyasal analiz tekniğidir [104]. EFTEM; EELS tabanlı bir teknik olduğundan dolayı, EDX ile ayırt edilmesi çok zor olan düşük atom numarasına sahip olan elementler bu teknik ile kolayca ayırt edilebilmektedirler [105].

EFTEM görüntüleri, bir EELS spektrumundaki elemente ait olmayan background' tan dolayı kimyasal haritalar olarak direkt kullanılamamaktadırlar. Bu problemi çözmek için genellikle '3-window' olarak adlandırılan özel bir teknik kullanılmaktadır. '3-window' elementel haritalama yöntemi, background' un elektron enerji kaybı spektrumundaki belirli bir "edge" (kenarın) şiddetinden uzaklaştırılarak, elde edilen net şiddetin görüntüsüdür. Yöntem, spektrumda üç farklı enerji kaybı bölgesinden gelen elektronların kullanılması ile elde edilen üç görüntünün birleştirilmesi prensibine dayanmaktadır. Burada, tespit edilecek elemente ait elektron enerji kaybı değerinden daha az enerji kaybı değerlerinde iki adet görüntü (pre-edges) elde edilerek background' un tespit edilmesinde kullanılmaktadır. Üçüncü görüntü (post-edge) ise ilgilenilen elemente ait olan enerji kaybı bölgesinden kaydedilmektedir. Pre-edge' lerden ilgilenilen kenarın cinsine bağlı olarak farklı 'background modellerinin' kullanılması ile hesaplanan background' un post-edge' den çıkartılması ile ilgilenilen elemente ait elektron enerji kaybı bölgesindeki 'net şiddet elementel harita' oluşturulmaktadır [106].

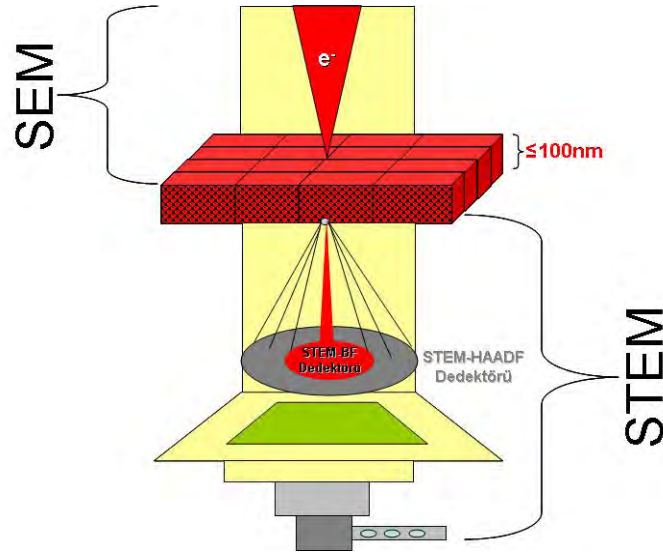
EFTEM-SI tekniği, küçük bir enerji seçme slitinin kullanılması ile belirli enerji aralığı için bu aralıkta bulunan ve enerji seçme silitine bağlı olarak filtrelenmiş her bir görüntünün üst üste koyularak Δ_x , Δ_y ve Δ_z uzamsal boyutlarında bir 'veri küpü (data cube)' oluşturulması prensibine dayanmaktadır.

Her bir görüntü, bu veri küpünün üçüncü boyutunu (Δ_z) oluşturan yani ilgilenilen elektron enerji kaybı değerlerine karşılık gelen aralık içerisinde bulunmaktadır. Dolayısıyla veri küpünün Δ_z değeri, Δ_x ve Δ_y uzamsal boyutlarının herhangi bir noktasındaki EEL spektrumuna karşılık gelmektedir. Bu teknik ise EFTEM-SI-EELS olarak adlandırılmaktadır. Δ_x , Δ_y ve Δ_z uzamsal boyutlarındaki veri küpünün herhangi bir x,y noktasındaki z boyutundan elde edilen EEL spektrumunda bulunan elementler için uygun background modelinin uygulanması ile kalitatif veya kantitatif analiz yapılabilmektedir.

Kalitatif ve kantitatif analiz sonuçlarının veri küpten çıkartılması ile istenilen her bir element için elde edilecek olan elementel haritalama tekniği ise, “EFTEM-SI-EELS elementel haritalama” olarak adlandırılmaktadır.

STEM tabanlı teknikler, görüntüleme ve kimyasal bilgi elde etmek açısından “atomik kontrast ve SI” olmak üzere iki farklı kategoriye ayrılmaktadırlar. STEM, çalışma prensibi olarak SEM’e oldukça benzemektedir.

SEM’den farkı ise; numune yüzeyine odaklanmış elektron demeti ile yüzeyin her bir noktası taranarak elde edilen sinyallerin, numunenin içinden geçip HAADF veya BF detektörleri tarafından toplanmasıdır. Bu fark Şekil 4.6’ da açık bir şekilde gösterilmektedir. STEM-HAADF detektörüne sahip bir TEM’ de görüntüler, yüksek açı (birkaç derece veya daha fazla) ile saçılan elektronların toplanması ile elde edilmektedir. Elektronların çok daha küçük açıda elastik (Bragg) olarak saçılması sonucu oluşan sinyalden elde edilen normal DF görüntülemenin tersine, STEM-HAADF sinyali daha yüksek açılarda elektronların inelastik saçılımının bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Yüksek açılar için numune içerisindeki atomlar ve gelen elektronlar arasındaki elastik ve inelastik etkileşimler görüntü kontrastı meydana getirmektedir. İnelastik saçılım bir atomdaki elektronların sayısına bağlı olduğundan dolayı, saçılımın şiddeti atom numarası ile değişmektedir. Bu nedenle bir STEM-HAADF görüntüsünde, daha parlak olarak görülen bölgeler (beyaz) yüksek atom numarasına sahip olan fazları gösterirken, daha az şiddetli olarak görülen bölgeler (siyah) ise düşük atom numarasına sahip olan fazları göstermektedir. STEM-BF görüntülerinde ise sadece direkt geçen elektronlar dedektör tarafından toplandığından burada STEM-HAADF görüntülerine göre zıt bir kontrast elde edilmektedir [107].



Şekil 4.6. Bir elektron mikroskobu kolonunda SEM ve STEM'in farkı

STEM-SI; numune yüzeyine odaklanmış bir elektron demetinin, Δ_x ve Δ_y uzamsal boyutlarındaki numunenin bütün yüzeyini tarayarak, numunenin her bir (x, y) noktasından kaydettiği EEL spektrumunun Δ_x , Δ_y ve Δ_z boyutlarında bir veri küpü oluşturması prensibine dayanmaktadır. Her bir (x, y) noktası, bu veri küpünün üçüncü boyutunu (Δ_z) oluşturan yani ilgilenilen elektron enerji kaybı değerlerine karşılık gelen aralık içerisinde bulunmaktadır. Dolayısıyla her bir (x, y) noktasının Δ_z değeri, Δ_x ve Δ_y uzamsal boyutlarının herhangi bir noktasındaki EEL spektrumuna karşılık gelmektedir. Bu teknik ise STEM-SI-EELS olarak adlandırılmaktadır. Δ_x , Δ_y ve Δ_z uzamsal boyutlarındaki veri küpünün herhangi bir x,y noktasındaki z boyutundan elde edilen EEL spektrumunda bulunan elementler için uygun background modelinin uygulanması ile kalitatif veya kantitatif analiz yapılabilmektedir. Kalitatif ve kantitatif analiz sonuçlarının veri küpünden çıkartılması ile istenilen her bir element için elde edilecek olan elementel haritalama tekniği ise, “STEM-SI-EELS elementel haritalama” olarak adlandırılmaktadır [103].

Bu tekniğin çalışma prensibi STEM-SI-EELS kantitatif elementel haritalama ile aynı prensibe sahip olup, tek farkı sadece Δ_x ve Δ_y uzamsal boyutlarından herhangi birinin sıfıra eşit olmasıdır. Bunun anlamı, oluşturulan veri küpünün iki boyutlu (2D) olmasıdır [108].

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

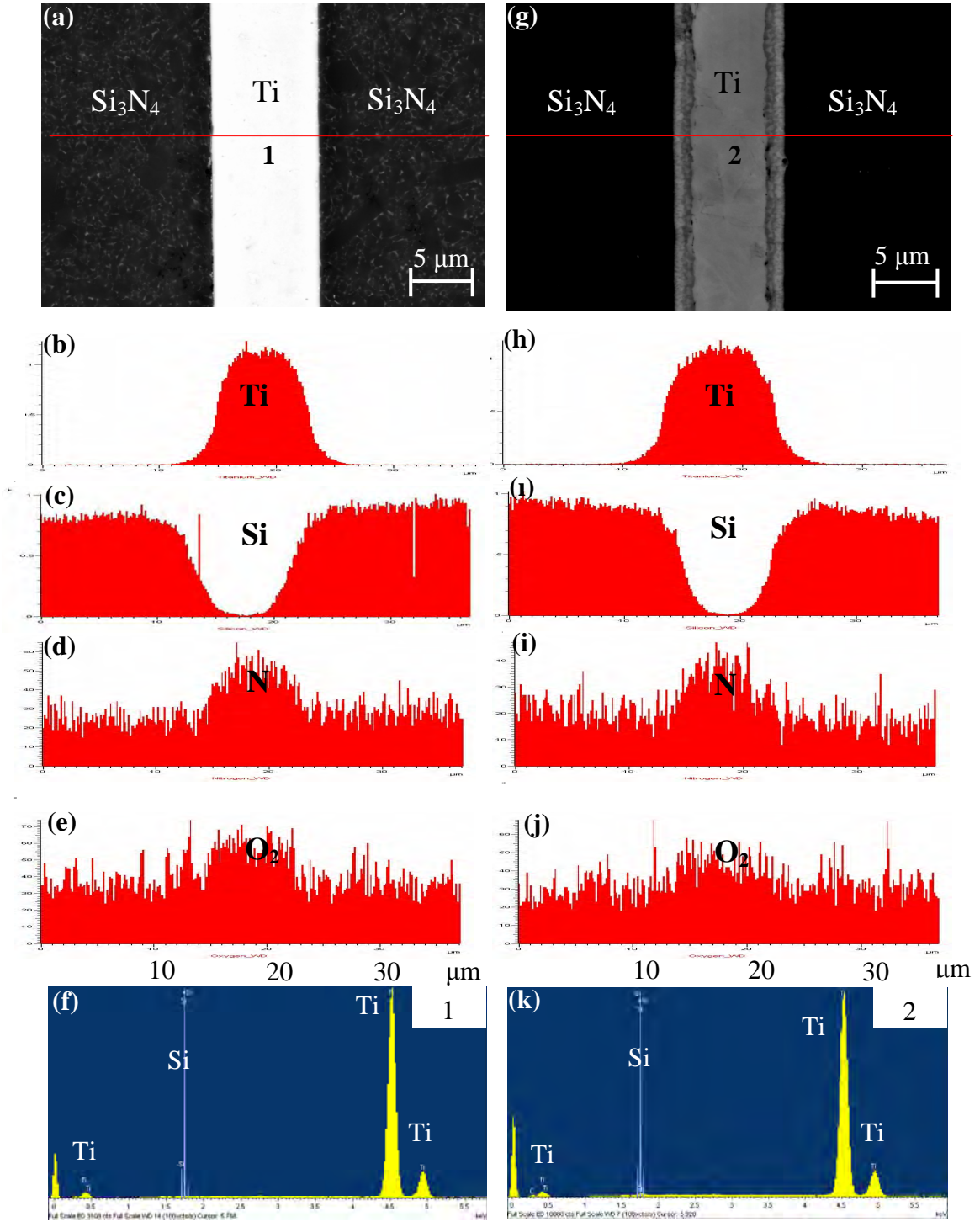
Kapasitör deşarj tekniği ile farklı seramikler, (Si_3N_4 , $\text{Ti}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{-Si}_3\text{N}_4$, SiAlON ve PZT) farklı metaller (Ti , süperalaşım ve Ag) ile kaynaklanmış ve SEM-EDX teknikleri ile incelenmişlerdir [109]. Bu çalışmanın devamında aşağıda ayrıntılı bir şekilde anlatılacak olan $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ti}$, SiAlON-Ti , $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Süperalaşım}$, kaynaklarından hazırlanan numuneler, SEM-EDX ve WDX tekniklerinin yanı sıra analitik TEM teknikleri ile incelenmiş ve sonuçlar termodinamik yaklaşımlar ile değerlendirilmiştir.

5.1 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ti}$ Kaynaklarının Karakterizasyonu

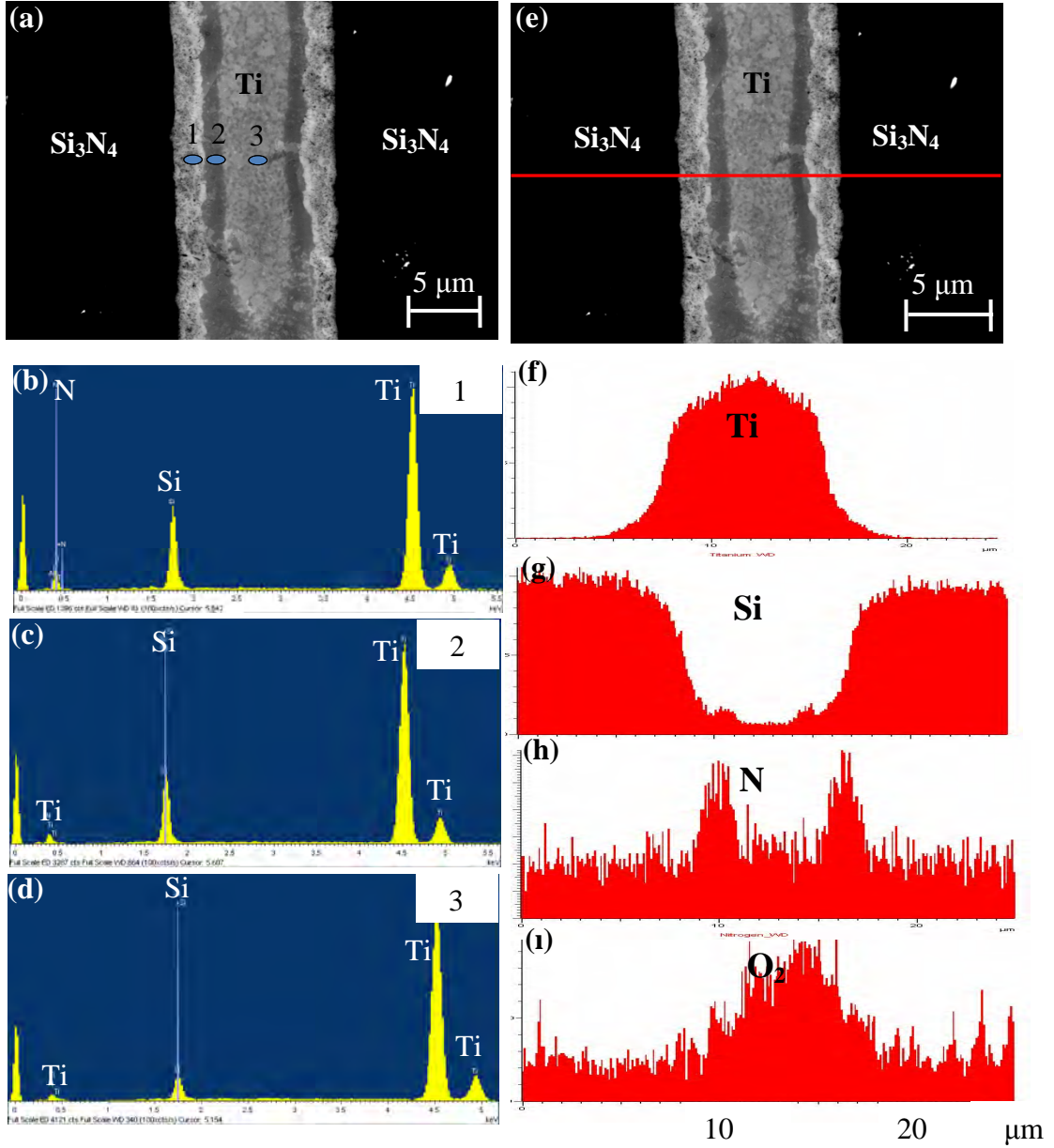
5.1.1. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ti}$ kaynağının SEM teknikleri ile karakterizasyonu

Isıl işleme tabi tutulmamış ve 900-1050 °C arasında 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ti}$ kaynak arayüzeylerinin 30 kV'da çekilen SEM-BEI görüntüsü ve mikroyapı üzerinde kırmızı çizgi boyunca yapılan WDX çizgi ve nokta analizleri Şekil 5.1 ve 5.2'de verilmiştir.

Her iki numunenin nokta (Şekil 5.1 (f, k)) ve çizgi WDX analiz sonuçlarına göre, aratabakanın merkezinde Si elementi saptanmazken, 1050 °C'deki numune için aratabaka merkezine dek Si'un difüzyonu görülmektedir. N için WDX sonuçlarına göre, N difüzyonu, spektrumlar üzerinde aratabakanın merkezine doğru artan bir şekilde net olarak gözükmektedir. Ancak Ti ve N elementlerinin K, L yörüngelerinin enerji değerleri çok yakın olduğundan (Ti-L_{3,2} (456 eV) ve N-K(401 eV)) ve bu spektrumlarda görülen N pikleri, Ti'a ait piklerle çakıştığı için normalden çok daha fazla şiddette görülmektedir. Çünkü WDX çizgi analizi boyunca aratabakanın her iki yanındaki Si_3N_4 'den gelen N pik şiddetlerinin daha yüksek şiddette olması gerekirdi. Bu durum, SEM-WDX dedektörünün ayırma gücündeki sınırlamadan kaynaklanmaktadır. Şekil 5.1 ve 5.2' de, ısıl işlemlenmiş numunelerin SEM-BEI görüntüleri incelendiğinde, arayüzey boyunca bant şeklinde uzanan iki farklı tonda reaksiyon tabakası gözükmektedir. BEI görüntüsü, atomik ağırlığa bağlı olarak zıt kontrast verdiği için dolayısı, (hafif elementler koyu, ağır elementler daha açık tonlarda) arayüzeye yakın olan reaksiyon tabakasının daha açık renkte, yani Ti ve N'ca zengin olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5.1. (a) Isıl işleme tabi tutulmamış $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ti}$ numunesinin BEI görüntüsü ve (b, c, d, e) WDX çizgi analizleri, (f) 1 ile gösterilen bölgenin nokta WDX analizi ve (g) 900 °C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ti}$ numunesinin BEI görüntüsü ve (h, i, j, k) WDX çizgi analizleri, (k) 2 ile gösterilen bölgenin nokta WDX analizi



Şekil 5.2. (a-e) 900°C 'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Si_3N_4 -Ti numunesinin BEI görüntüsü ve (b, c, d) 1, 2 ve 3 ile gösterilen bölgelerin nokta WDX analizleri, (f, g, h) WDX çizgi analizleri

WDX analizleri sonucunda, seramik kısımdan Ti aratabakaya doğru Si ve N difüzyonu nedeni ile oluşan muhtemel intermetalik fazlar konusunda bir ön bilgi elde edilmiştir. Buna göre, oluşan fazların seramiğe komşu kısımdaki açık renkteki reaksiyon tabakası için Ti_xN_y ve içteki koyu renkteki reaksiyon tabakası için ise Ti_xSi_y kompozisyonlarında olacağı söylenebilir. Ancak Ti'un seramik kısma difüzyonu konusunda WDX sonuçlarına göre kesin yorum yapmak

mümkün değildir. O₂ pikleri ise ısıtılma tabi tutulmamış ve 900 °C'de ısıtılma tabi tutulmuş kaynağın aratabakasında, merkeze doğru hafif bir artış gösterirken, bu 1050 °C'de ısıtılma tabi tutulmuş kaynağın aratabakasında ise merkeze doğru bir sıçrama şeklinde gözlenmektedir.

Isıtılma tabi tutulmamış ve 900 °C'de ısıtılma tabi tutulmuş her iki kaynağın merkezinden ve 1050 °C'de ısıtılma tabi tutulan numunede oluşan reaksiyon tabakasının 3 farklı yerinden alınan WDX nokta analizlerine (Şekil 5.1 ve Şekil 5.2) göre Si'un difüzyonunun olmadığı söylenebilir. Si için alınan nokta WDX analizlerine göre Si çizgisi, artı ve eksi işaretlerle gösterilen sıkaladan daha düşük değerde pik verdiği için, aratabakanın merkezinde Si'un olmadığı görülmektedir. Ancak bu numunenin WDX çizgi analizleri, seramiğe yakın olan kısımda Si difüzyonunu göstermektedir.

1050 °C'de ısıtılma tabi tutulan numunede (Şekil 5.2) ise seramiğe komşu açık tondaki reaksiyon tabakasından, koyu tondaki reaksiyon tabakasına ve merkeze doğru ilerledikçe, 1, 2 ve 3 ile gösterilen bölgelerden alınan WDX nokta analizlerine göre Si pikinin gittikçe zayıfladığı ancak diğer iki numuneden farklı olarak yüksek ısıtılma sıcaklığı sonucu artan difüzyon nedeniyle aratabakanın merkezinde Si'un varlığı açık bir şekilde görülmektedir.

1050°C'de ısıtılma tabi tutulan Si₃N₄-Ti kaynağının WDX çizgi analizinde, Si ve N elementlerinin pikleri (Şekil 5.2 (g,h)), 900°C'de ısıtılma tabi tutulan kaynağın analiz sonuçlarına göre daha şiddetlidir. İç kısımdaki koyu renkli reaksiyon tabakasına karşılık gelen kısımda Si piklerinde bir artış gözlenirken, aynı şekilde dıştaki açık tondaki reaksiyon tabakasına karşılık N piklerindeki bariz artış da görülmektedir. Açık tondaki reaksiyon tabakası, zıt atomik kontrasttan dolayı Ti'ca, koyu renkteki reaksiyon tabakasına göre daha zengin olduğunu göstermektedir. Oluşan muhtemel fazların 900°C'de ısıtılma tabi tutulan kaynağa benzer şekilde, dıştaki açık reaksiyon tabakası için Ti_xN_y ve içteki koyu renkteki reaksiyon tabakası için ise Ti_xSi_y kompozisyonunda olacağı söylenebilir.

900 °C'de 1 saat ısıtılma tabi tutulan, aynı Si₃N₄-Ti kaynak numunesinin farklı bir mikroskopta (ZEISS marka, ULTRA plus model) 4 kV'da çekilen SEM-BEI görüntüsü, mikroyapı üzerinde kırmızı çizgi boyunca yapılan

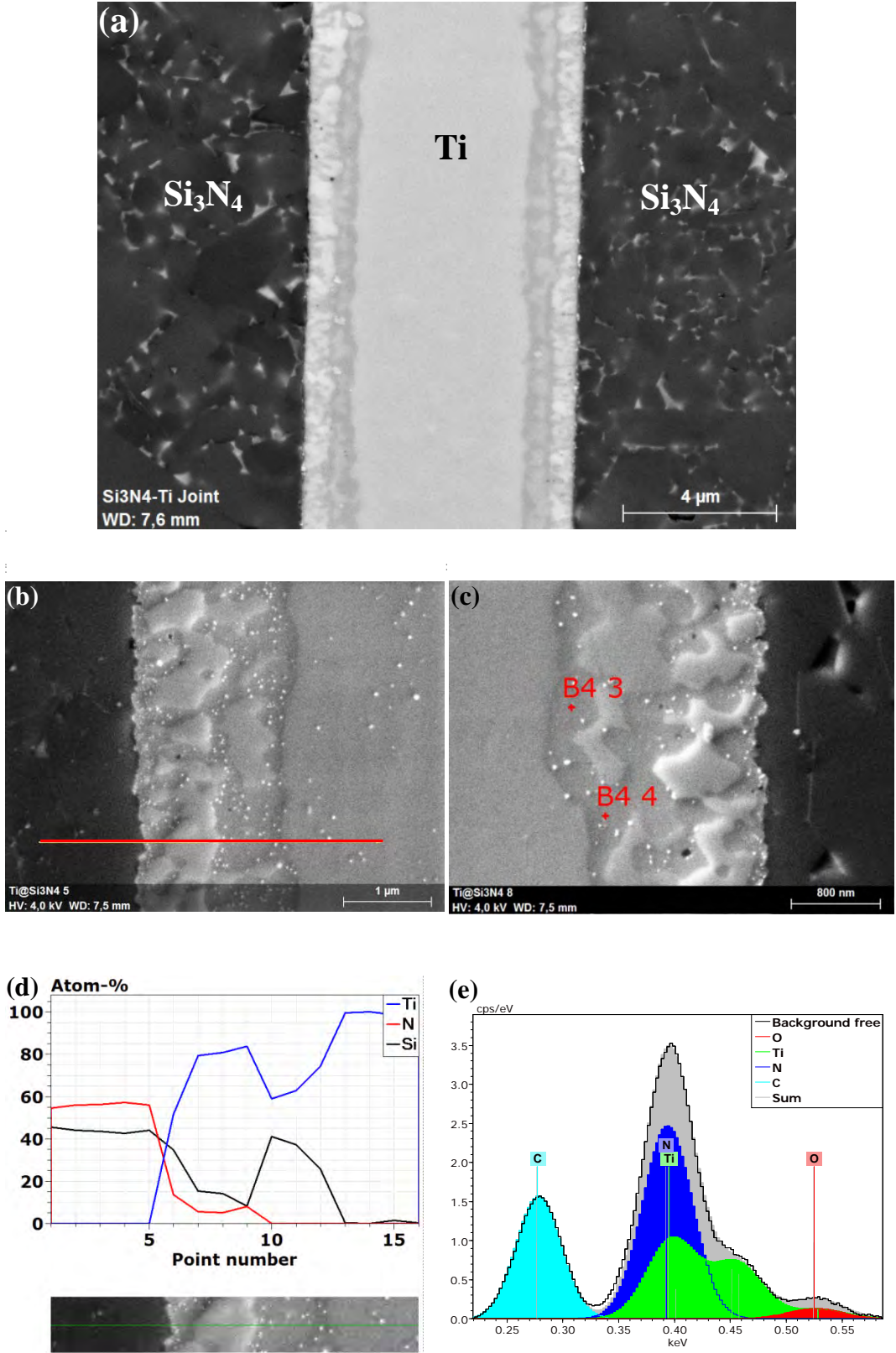
EDX çizgi analizi, çizgi boyunca çakışan Ti ve N elementlerini birbirinden ayırt eden yeni yazılıma (BRUKER) göre elde edilen spektrum, B4 3 ve B4 4 ile gösterilen noktalardan alınan nokta EDX analizi ve çizgi boyunca element değişimine ait spektrum Şekil 5.3’de verilmiştir.

Bu çalışmada 4 kV gibi çok düşük voltaj değerlerinin seçilmesinin nedeni, artan voltajla orantılı olarak elektron demetinin genişlemesi ve sinyallerin işaretlenen noktaya göre daha geniş bir hacimden toplanmasıdır. Buna göre voltaj ne kadar düşük seçilirse, elektronlar numune içine o kadar az nüfuz edecek, dolayısıyla üçüncü boyutta analiz edilen bölgenin etrafından da o kadar az bilgi toplayacaktır. Bu özellikle çok fazlı ve/veya küçük taneler içeren numuneler için çok daha önemli hale gelmektedir.

Si_3N_4 -Ti arayüzeyinin kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca alınan çizgi EDX sonuçlarına göre, aratabakayı oluşturan Ti, Si_3N_4 ’den gelen Si, N, O_2 ve kaplamadan gelen C elementlerinin çizgi boyunca değişimi görülmektedir. Ancak spektrum (c)’de, Ti için yeşil, N için ise mavi olarak gösterilen alan dikkate alındığında, Ti- L_1 (395 eV) ve N-K (392 eV) elementlerinin K ve L yörüngelerine ait enerji değerleri birbirine çok yakın olduğundan, normal bir kantitatif analizde bu iki pikin çakıştığı görülecektir. Ancak EDX analizinde geliştirilen yeni bir teknikle bu iki piki ayırt etmek mümkündür.

Şekil 5.1 ve 5.2’deki WDX çizgi analizi sonuçları ve zıt atomik kontrast görüntüsünden koyu renkteki reaksiyon tabakasının Si’ca zengin ve oluşan fazın Ti_xSi_y formunda olabileceği ileri sürülmüştü.

Şekil 5.3 (d)’de de koyu renkteki reaksiyon tabakası üzerinde, B4 3 ve B4 4 ile gösterilen noktalardan alınan nokta kantitatif EDX analiz sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre koyu tondaki reaksiyon tabakasının kompozisyonunun Ti_5Si_3 şeklinde olabileceği belirlenmiştir. Şekil 5.3 (e)’deki EDX çizgi analizi incelendiğinde, dıştaki açık reaksiyon tabakasının Ti ve N’ca zengin, iç kısımdaki koyu reaksiyon tabakasının ise Si’ca zengin; N’ca fakir olduğu, ayrıca Ti ve Si’un çizgi boyunca asimetric bir gelişim gösterdiği görülmektedir. Buna göre ilgili noktalardaki Ti/N relatif konsantrasyonu yaklaşık olarak 62/38 olarak belirlenmiştir. Kantitatif EDX nokta analizine göre saptanan bu ortalama oran da, Ti_5Si_3 kompozisyonuna karşılık gelmektedir.



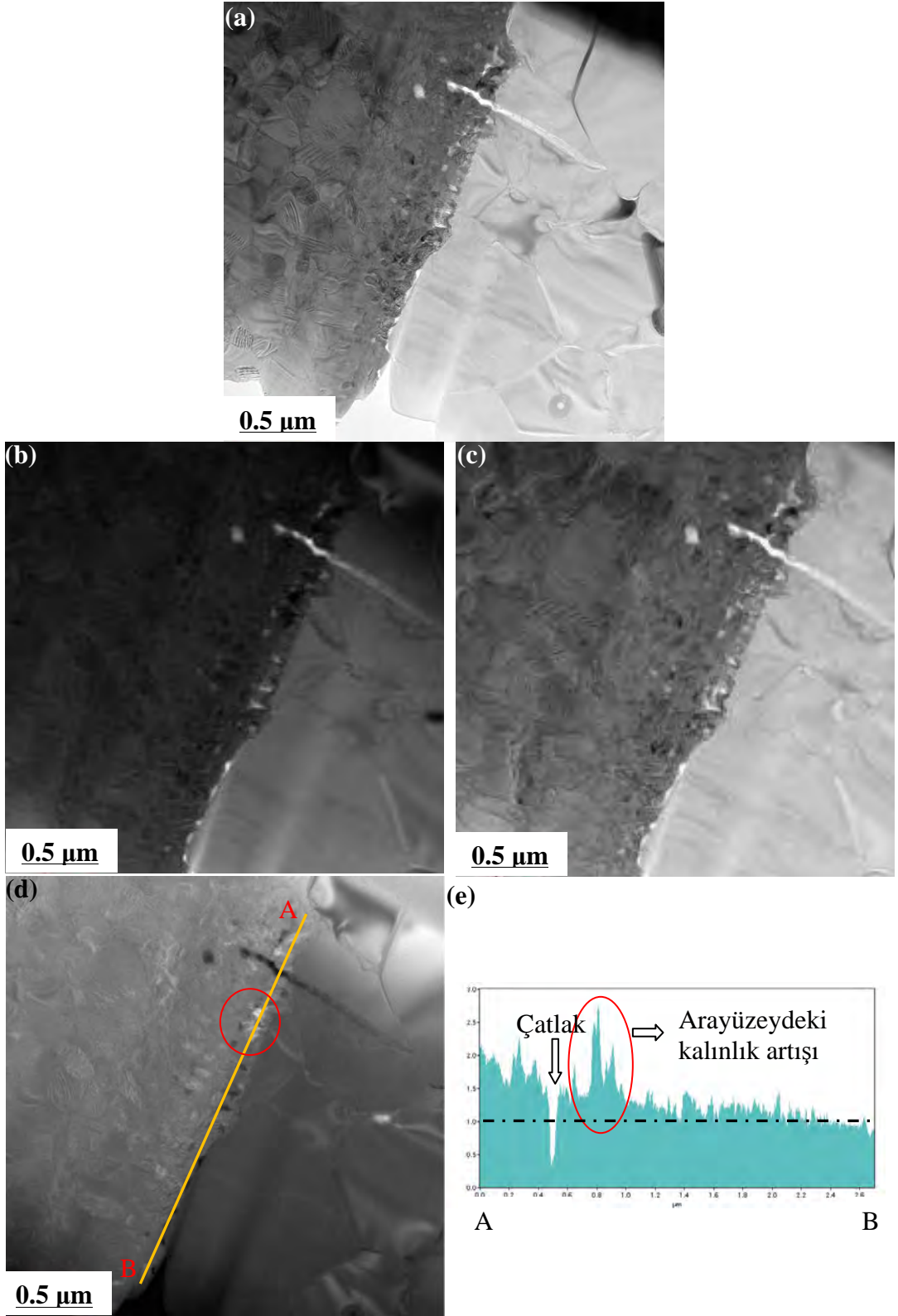
Şekil 5.3. 900 °C'de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş Si₃N₄-Ti numunesinin (a,b,c) BEI görüntüleri, (d) çizgi EDX analizi ve (e) c'de B4 3 ve B4 4 olarak işaretlenen noktaların nokta EDX analizleri

5.1.2. Si₃N₄-Ti kaynağının TEM teknikleri ile karakterizasyonu

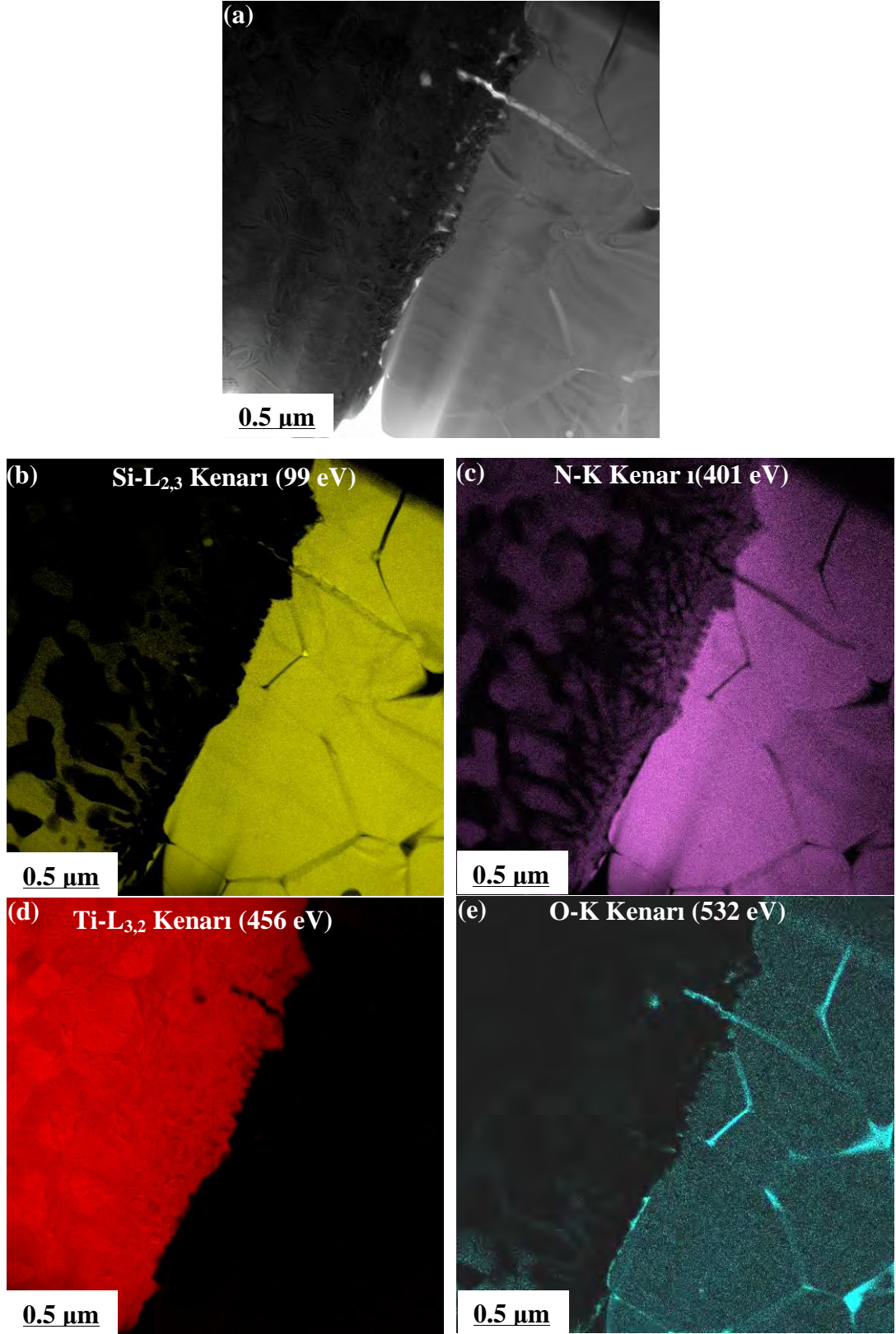
5.1.2.1. Isıl işleme tabi tutulmamış Si₃N₄-Ti kaynağı

Si₃N₄-Ti kaynağından FIB tekniği ile hazırlanan numunenin 200 kV'da çekilen TEM-BF görüntüleri, aynı alanın elastik ve filtrelenmiş görüntüsü, kalınlık haritası ve "A-B" noktaları ile gösterilen sarı çizgi boyunca arayüzeydeki kalınlığa bağlı değişim Şekil 5.4'de verilmiştir. TEM-BF görüntülerine göre Si₃N₄ ile Ti aratabakanın kapasitör deşarj tekniği ile başarılı bir şekilde birbirine kaynaklandığı görülmektedir. Arayüzey TEM analizleri için düzgün olup, sadece kırmızı halka ile gösterilen ve "A-B" noktalarını kapsayan spektrumda bir kalınlık artışı (Şekil 5.4 (e)) da görülmektedir. Arayüzey boyunca, spektrum üzerindeki siyah kesikli çizgi ile gösterilen kısım, kalınlık değişiminin az olduğunu ve bu da analizin güvenilir olduğunu göstermektedir. Isıl işleme tabi tutulmamış bu numunede, arayüzeyde yaklaşık 1 µm kalınlığında, Ti metalinin geneline göre farklı bir mikroyapı gözlenmiştir. Bu durum, kaynaklama sırasında, metalin seramikle temastaki kısmının daha yüksek enerjiye maruz kaldığını ve ısıl işleme benzer tarzdaki bir oluşumu göstermektedir. Ti aratabakanın, arayüzeye yakın kısmında siyah, beyaz renkte ve genellikle küresel, farklı fazların oluştuğu Şekil 5.4 (a)'de görülmektedir. Bu faz oluşumları arayüzeye ait Şekil 5.5'de verilen EFTEM haritalama sonuçlarında çok daha detaylı bir biçimde görülebilmektedir.

TEM ile analizi yapılan sistem Si₃N₄-Ti olduğundan ve ısıl işlem de havada gerçekleştirildiğinden dolayı, tespit edilecek fazların kimyasal analizinde yalnızca Si, N, Ti ve O elementleri ile ilgilenilmiş ve Şekil 5.5 (a-e)' de sırasıyla zero loss görüntüsü, Si-L_{2,3} (99 eV), N-K (401 eV), Ti-L_{3,2} (456 eV) ve O-K (532 eV), elementlerine ait EFTEM-3 pencere elementel haritalama sonuçları gösterilmektedir. Buna göre, Si₃N₄'den gelen Si ve N' un Ti aratabaka tarafına doğru difüzyonunun gerçekleştiği görülmektedir. N'un arayüzeye ve aratabakanın iç kısımlarına doğru difüzyonu sonucu dentritik şekilli Ti_xN_y formunda yeni faz veya fazların oluştuğu tespit edilmiştir. Si' un ise bu dentritik şekilli oluşumların kimyasal bileşiminde yer almadığı ve aratabaka içerisinde Si-Ti ve Si-O' ce zengin yeni bölgelerin oluşumuna sebep olduğu görülmektedir.



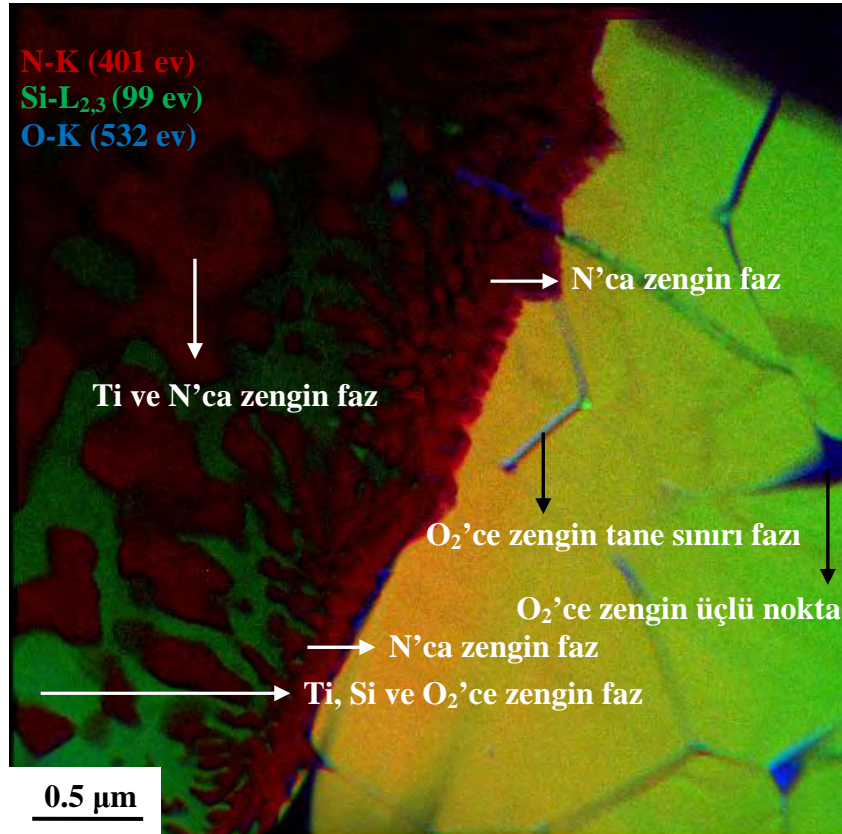
Şekil 5.4. (a) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ti}$ kaynağının 200 kV'da çekilen TEM-BF görüntüsü (b) elastik görüntü, (c) filtrelenmiş görüntü, (d) kalınlık haritası ve (e) A-B çizgisi boyunca kalınlık değişimi



Şekil 5.5. Si₃N₄-Ti numunesinin: (a) Zero Loss görüntüsü (+/- 5 eV) (b) Si-L_{2,3} (c) N_K (d) Ti-L_{2,3} (e) O-K kenarlarına ait EFTEM-3 pencere elementel haritaları

Bu bölgeler; Şekil 5.6'daki, Si-L_{2,3}, N-K ve O-K kenarlarına ait EFTEM-3 pencere RGB (RedGreenBlue) kompozit elementel haritası üzerinde oklar ile gösterilmiştir. Buna göre; kırmızı olarak görülen bölgeler N'ca zengin Ti_xN_y formunda oluşan dentritik şekilli fazları, küresel şekilli açık yeşil olarak görülen bölgeler Si ve O₂'ce zengin fazları, dentritik ve küresel şekilli fazların arasında kalan yeşil bölgeler ise Si, Ti ve O₂' ce zengin, çok az miktarda N içeren fazları temsil etmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, Ti_xN_y formundaki dentritik şekilli yeni fazların Ti aratabakanın iç kısımlarına doğru dentritik yapıdan dönüşerek daha yuvarlak formda fazlar oluşturduğu tespit edilmiştir.

EFTEM-3 pencere elementel haritalama tekniği ile arayüzeyde ve Ti aratabakada tespit edilen bu yeni oluşumların kantitatif olarak hangi bileşiklere ait olduklarını belirlemek için EFTEM-SI ve EFTEM-SI-EELS elementel haritalama teknikleri kullanılmıştır.



Şekil 5.6. Si₃N₄-Ti numunesinde oluşan çeşitli fazları gösteren EFTEM-3 pencere elementel haritaları

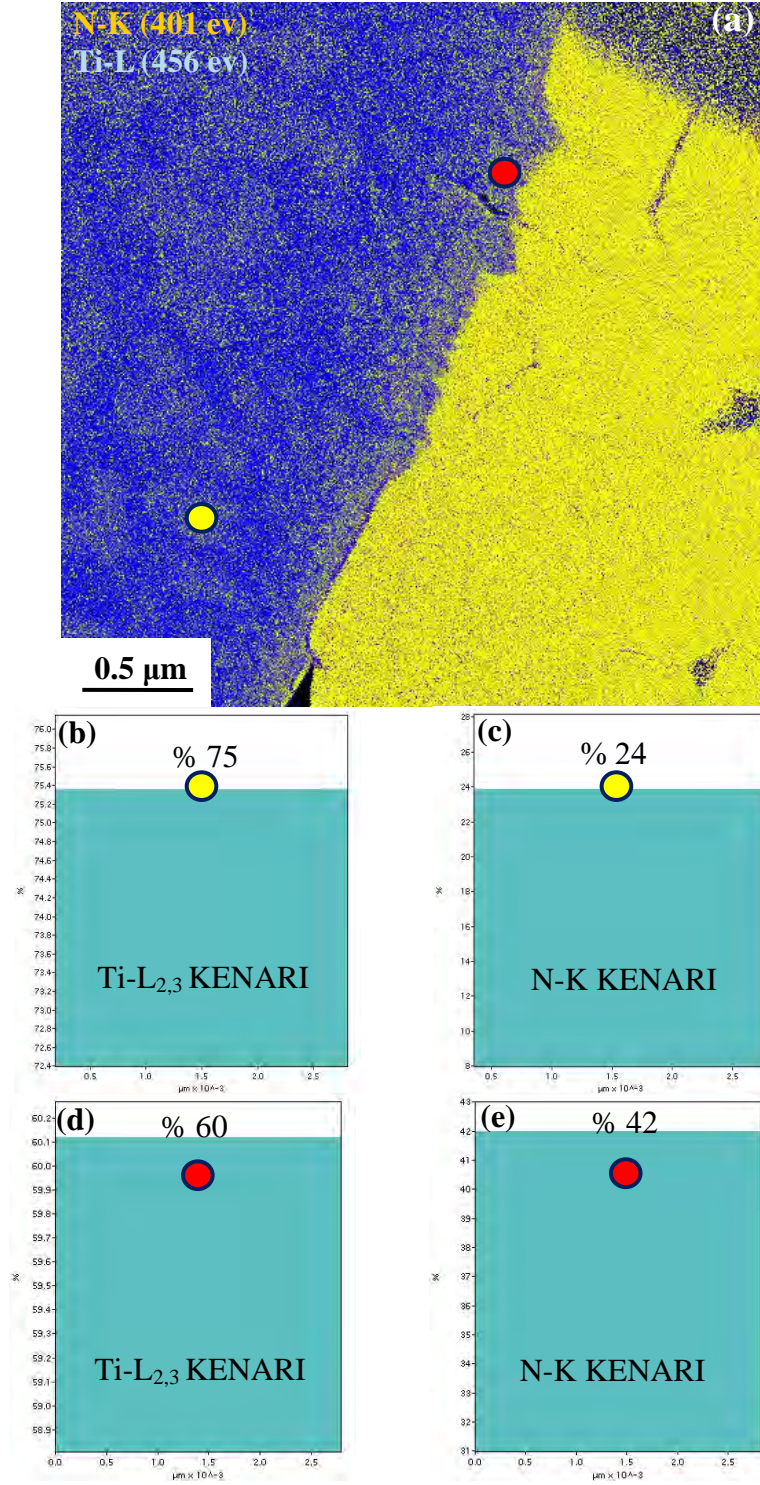
Şekil 5.7 (a-e)'de sırasıyla, 50-650 eV arasındaki EFTEM-SI' dan elde edilen N-K ve Ti-L_{3,2} kenarlarının kantitatif EELS elementel haritaları ve kırmızı ve sarı noktadan elde edilen atomca % Ti ve % N miktarı gösterilmektedir. Şekil 5.7 (a) detaylı bir şekilde incelendiğinde, Ti' un aratabakadan hareket ederek iki Si₃N₄ tanesi arasında bulunan tane sınırları boyunca üçlü nokta ve tane sınırı fazları Si₃N₄' e difüzyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 5.7 (b,c) incelendiğinde ise, Şekil 5.7 (a)'de arayüzeydeki reaksiyon tabakasına karşılık gelen kırmızı noktadan elde edilen sırasıyla atomca % Ti miktarının yaklaşık %60, atomca % N miktarının ise %40 olduğu saptanmıştır. Bunun anlamı, arayüzeydeki reaksiyon tabakasının kimyasal bileşiminin Ti₃N₂ kompozisyonunda olduğudur. Bu analize benzer şekilde, sarı noktanın bileşiminin ise Şekil 5.7 (d,e)'de verildiği gibi Ti₃N olduğu saptanmıştır.

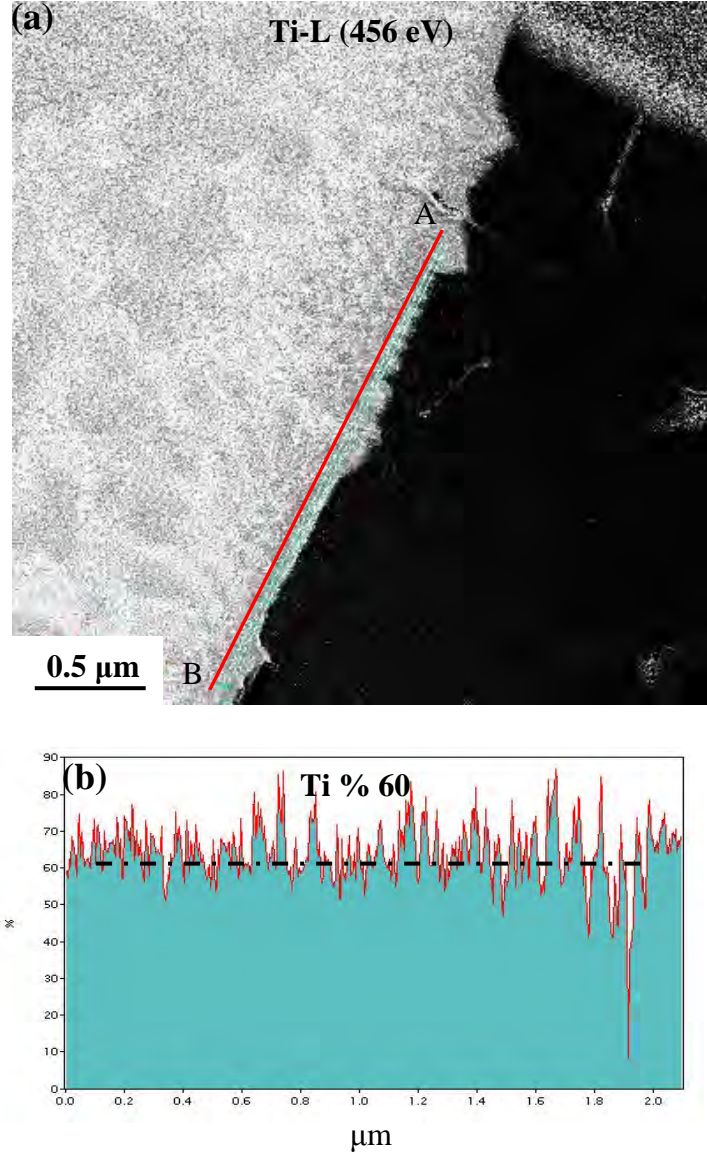
Şekil 5.8'de ise EFTEM-SI-EELS kantitatif haritalama tekniği ile, "A-B" noktaları ile gösterilen kırmızı çizgi boyunca, çok sayıda verinin ortalaması alınarak oluşan fazın Ti₃N₂ kompozisyonunda olduğu gösterilmektedir. Bir önceki analizde sarı ile gösterilen noktalara benzer alanların dışındaki reaksiyon tabakasının tümünün Ti₃N₂ kompozisyonunda olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada, Si₃N₄-Ti sisteminde oluşan yeni fazların EFTEM-3 pencere elementel haritalama tekniği ile kantitatif olarak nasıl tespit edildiği ve daha sonrasında EFTEM-SI ve EFTEM-SI-EELS elementel haritalama tekniklerinin kullanılması ile de ilgili fazların kantitatif olarak hangi bileşiğe ait oldukları gösterilmiştir. Ancak, EFTEM tabanlı analitik TEM tekniklerinden elde edilen bu sonuçların, diğer mevcut analitik TEM teknikleri ile de desteklenmesi ve sonuçların birbiri ile olan uyumluluğunun karşılaştırılması gerekmektedir. Dolayısı ile tez çalışmasının bu bölümünde; STEM esaslı teknikler öncelikle Si₃N₄-Ti sisteminde oluşan yeni fazları kantitatif ve kantitatif olarak tespit etmek ve sonrasında EFTEM tabanlı tekniklerden elde edilen sonuçları doğrulamak amacıyla kullanılmışlardır.

Şekil 5.9 (a-d)'da farklı büyütme değerlerinde elde edilmiş STEM-HAADF ve BF görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.9 (a)'daki HAADF görüntüleri incelendiğinde; FIB tekniği ile hazırlanmış Si₃N₄-Ti kaynağının arayüzeyinde ve

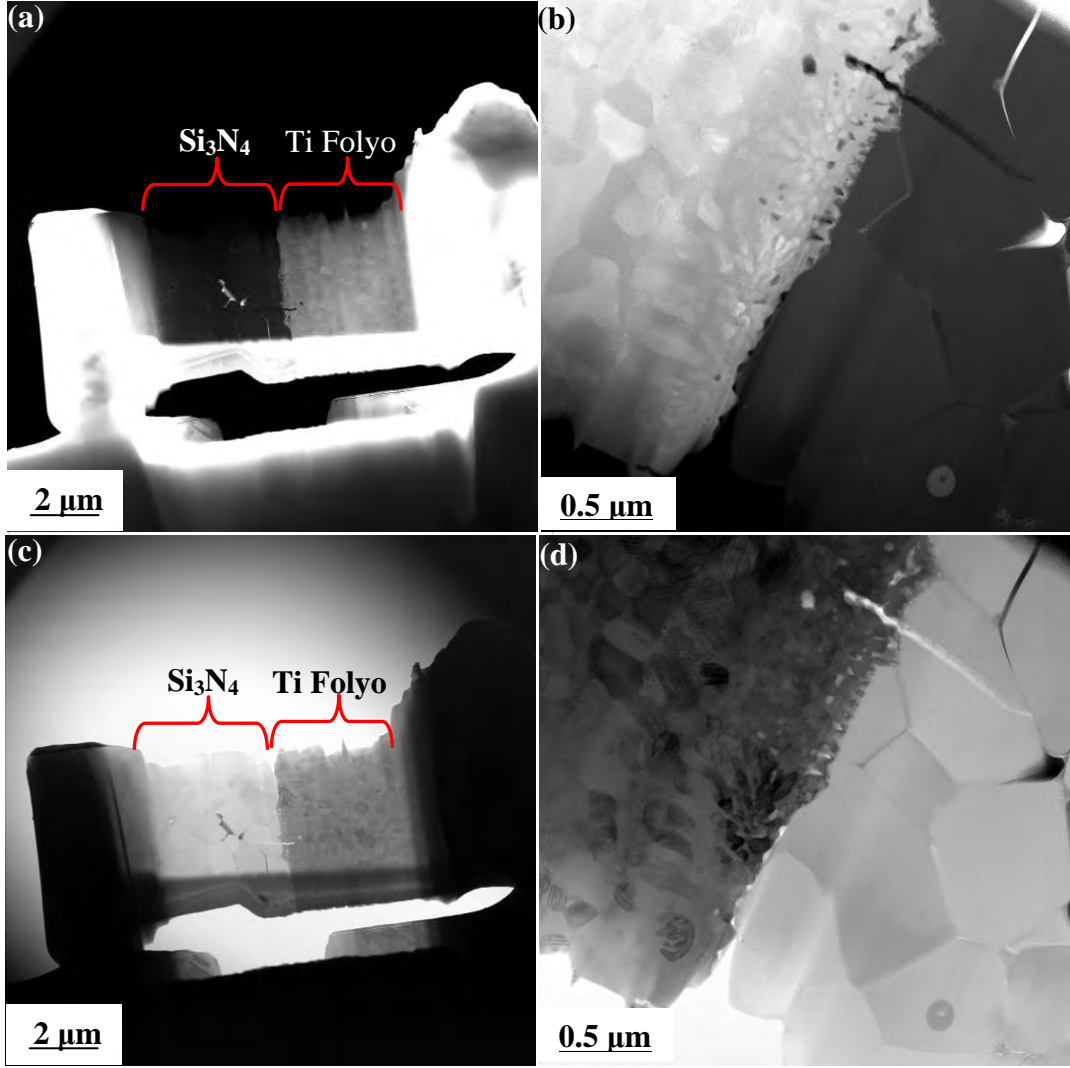


Şekil 5.7. (a) 50-650 eV arasındaki EFTEM-SI (spektrum görüntüsü) (b-c), (a)'daki sarı noktadan elde edilen atomca % Ti ve N miktarı, (d-e) (a)'daki kırmızı noktadan elde edilen atomca % Ti ve N miktarı



Şekil 5. 8. (a) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ti}$ numunesi için EFTEM-SI-EELS (Ti-L 456 eV) kantitatif haritalama
(b) A-B arasındaki kırmızı çizgi boyunca Ti/N relatif kompozisyonunu veren kantitatif çizgi analizi

Ti aratabaka içerisinde beyaz-gri kontrasta ve dentritik şekilli ayrıca Ti' dan daha düşük kontrasta sahip tamamen siyah gözükten farklı faz veya fazların oluştuğu açık bir şekilde görülebilmektedir. Özellikle arayüzeyde oluşan bant üzerinde çok küçük tane yapısına sahip beyaz, gri ve siyah tonlarındaki fazlar görülmektedir. Şekil 5.9 (d)'daki STEM-BF görüntüsüne bakıldığında ise Şekil 5.9 (b)'daki STEM-HAADF görüntüsündeki ilgili bölgelerin burada zıt kontrast gösterdiği kolayca dikkati çekmektedir.



Şekil 5.9. Si₃N₄-Ti numunesinin (a,b) STEM-HAADF ve (c,d) STEM BF görüntüleri

Böylece, STEM-HAADF ve BF görüntüleri ile Ti aratabaka içerisinde farklı faz veya fazların oluştuğu ‘atomik kontrast görüntüleme’ tekniği ile kalitatif olarak belirlenmiştir. Bu analizlerle TEM ve STEM tekniklerinin de avantaj ve dezavantajları bir kez daha gösterilmiş olmaktadır. Şöyle ki, aynı bölgeye ait olan Şekil 5.4’deki TEM-BF görüntüsü ile Şekil 5.9 (c ve d)’daki STEM-HAADF/BF görüntüleri karşılaştırıldığında, Ti aratabakanın içerisine doğru oluştuğu belirlenen ve Şekil 5.9’daki STEM-HAADF/BF görüntülerinde oldukça net bir şekilde görülen faz veya fazların Şekil 5.4’de gözlenmediği tespit edilmiştir.

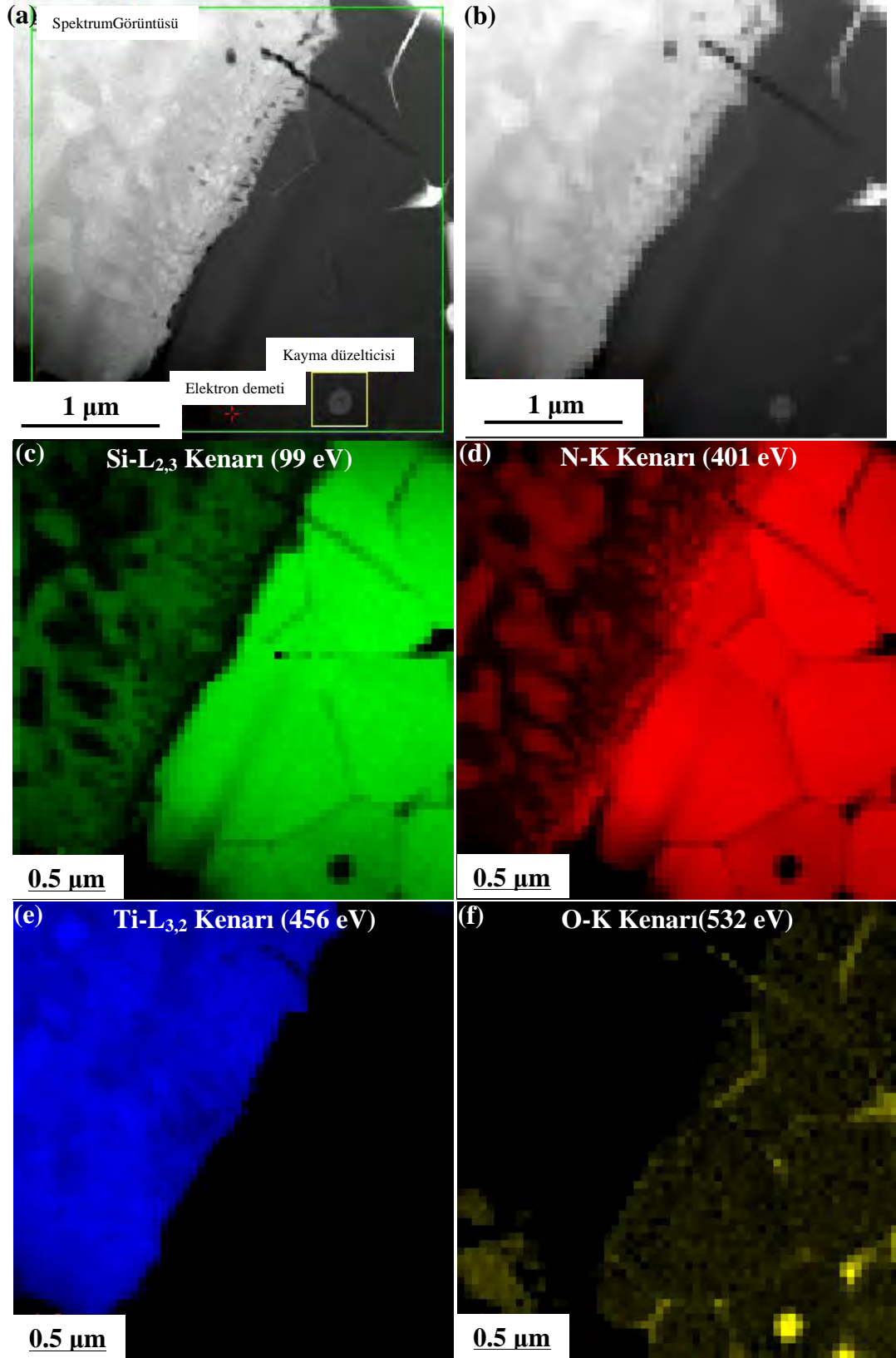
STEM-SI ve STEM-SI-EELS kalitatif/kantitatif elementel haritalama ve çizgi analizi (STEM tabanlı analitik) teknikleri; 900 °C’ deki ısı işlemin etkisiyle oluştuğu düşünülen reaksiyon tabakasının kimyasal kompozisyonunu açıklamak,

Ti aratabaka içerisinde oluşan faz veya fazların neler olduğunu belirlemek ve ayrıca EFTEM tabanlı teknikler ile bulunan sonuçları doğrulamak için uygulanmıştır. Şekil 5.10 (a)'da Si_3N_4 -Ti kaynak malzemesinin arayüzeyini gösteren STEM-HAADF görüntüsü görülmektedir. Şekil 5.10 (a) üzerinde spektrum görüntüsü olarak gösterilen yeşil bölge, elektron demetinin 40 nm/piksel boyutunda numune yüzeyini tarayarak her bir pikselin Δ_x , Δ_y ve Δ_z uzamsal boyutlarından kimyasal bilgi alıp STEM-SI veri küpünü oluşturacağı alanı temsil etmektedir.

Şekil 5.10 (a) üzerinde 'Kayma Düzelticisi' olarak gösterilen sarı bölge ise, veri küpünün oluşturulması esnasında elektron demetinin veya numunenin nano-metrik seviyede bile herhangi bir şekilde yön değiştirmesini engellemek amacı ile uygulanan kayma düzelticisinin referans noktasını belirtmektedir.

Şekil 5.10 (b), 2 nm çapında numune yüzeyine odaklanan elektron demeti ile Şekil 5.10 (a)'da spektrum görüntüsü olarak gösterilen yeşil bölgeden elde edilen 40nm/piksel boyutundaki STEM-SI görüntüsünü göstermektedir. Şekil 5.10 (c-f)' de ise sırasıyla STEM-SI görüntüsünden çıkartılan Si-L_{2,3} (99 eV), N-K (401 eV), Ti-L_{3,2} (456 eV) ve O-K (532 eV) elementlerine ait kalitatif STEM-SI-EELS elementel haritaları verilmiştir. Bu analizde de Si ve N'un Ti aratabakaya difüzyonu görülmektedir. Ayrıca, Şekil 5.10 (c-f)' de verilen her bir kalitatif EELS elementel haritası detaylı bir şekilde incelendiğinde, Si_3N_4 -Ti arayüzeyinin hemen hemen bütün kısmında reaksiyon tabakası şeklinde ve Ti aratabakanın içerisinde Ti_xN_y formunda oluşan faz veya fazlar (N-K ve Ti-L_{3,2} haritaları), ayrıca Ti aratabakada küresel şekilli Si ve O₂' ce zengin fazlar (Si-K ve O-K haritaları), dentritik ve küresel şekilli fazların arasında ise Si ve Ti' ca zengin çok az şiddette N içeren fazlar (Si-K, Ti-L_{3,2} ve O-K haritaları) belirlenmiştir. Elde edilen bu sonucun, Si_3N_4 -Ti kaynağının Şekil 5.5 ve 5.6'da gösterilen EFTEM-3 pencere elementel haritalama sonuçları ile tamamen uyumlu olduğu görülmüştür.

STEM-SI-EELS ve EFTEM-3 pencere elementel haritalama teknikleri ile arayüzeyde ve Ti aratabakada kalitatif olarak tespit edilen bu yeni oluşumların kimyasal bileşimlerini kesin olarak belirlemek için STEM-SI-EELS kantitatif elementel haritalama tekniği uygulanmıştır.



Şekil 5.10. (a) STEM-HAADF görüntüsü (b) Spektrum görüntüsü (c) Si-L_{2,3} (d) N-K (e) Ti-L_{3,2} (f) O-K kenarlarına ait STEM-SI-EELS elementel haritaları

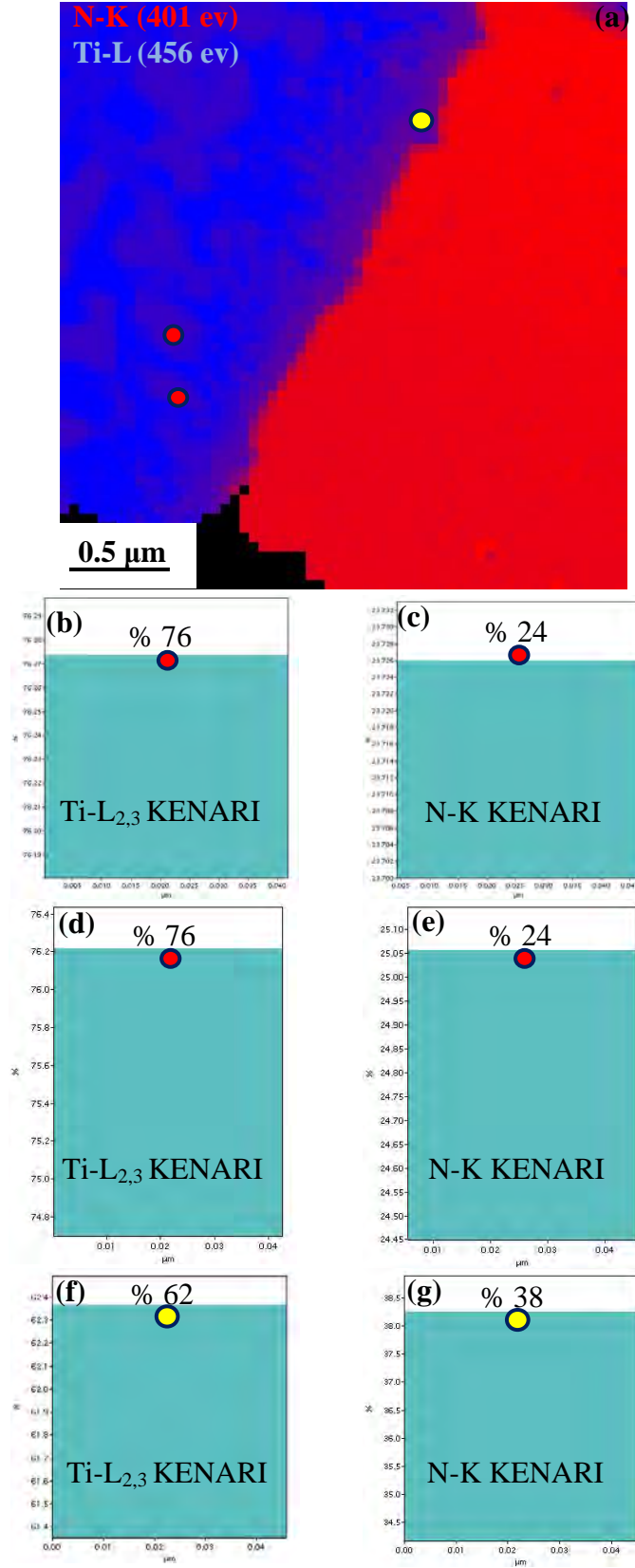
Şekil 5.11 (a)'da N-K ve Ti-L_{3,2} kenarlarından elde edilen kompozit STEM-SI-EELS kantitatif elementel haritası gösterilmektedir. Şekil 5.11 (a) detaylı bir şekilde incelendiğinde; atomca % Ti konsantrasyonunun (mavi renkli bölgeler) aratabaka içerisinde, atomca % N konsantrasyonunun (kırmızı renkli bölgeler) ise Si₃N₄ tanelerinde yüksek olduğu açık bir şekilde görülebilmektedir. Si₃N₄-Ti arayüzeyinin hemen hemen bütün kısmında reaksiyon tabakası şeklinde ve Ti aratabakanın içerisinde dentritik yapıda oluşan fazlarda ise Ti ve N'un beraber bulunduğu ilgili bölgelerdeki atomca % renk (bordo) değişiminden anlaşılmaktadır.

Şekil 5.11 (b,c,d ve e)'de, Şekil 5.11 (a)'da kırmızı renkli noktalardan elde edilen STEM modunda kantitatif analiz sonucu verilmiştir. EEL spektrumu incelendiğinde, N-K ve Ti-L kenarlarının gözlemlenmesi, dentritik ve ada yapısında olan fazların kompozisyonun Ti_xN_y formunda olduğunun diğer bir kanıtı olarak değerlendirilebilmektedir. Şekil 5.11 (b-c)'de %Ti 76, %N 24, Şekil 5.11 (d,e)'de, Şekil 5.11 (a)'da kırmızı ile gösterilen farklı bir noktadan yapılan analizde ise aynı şekilde %Ti 76, %N 24 oranları elde edilmiştir. Buna göre bu fazın kompozisyonu Ti₃N şeklidir.

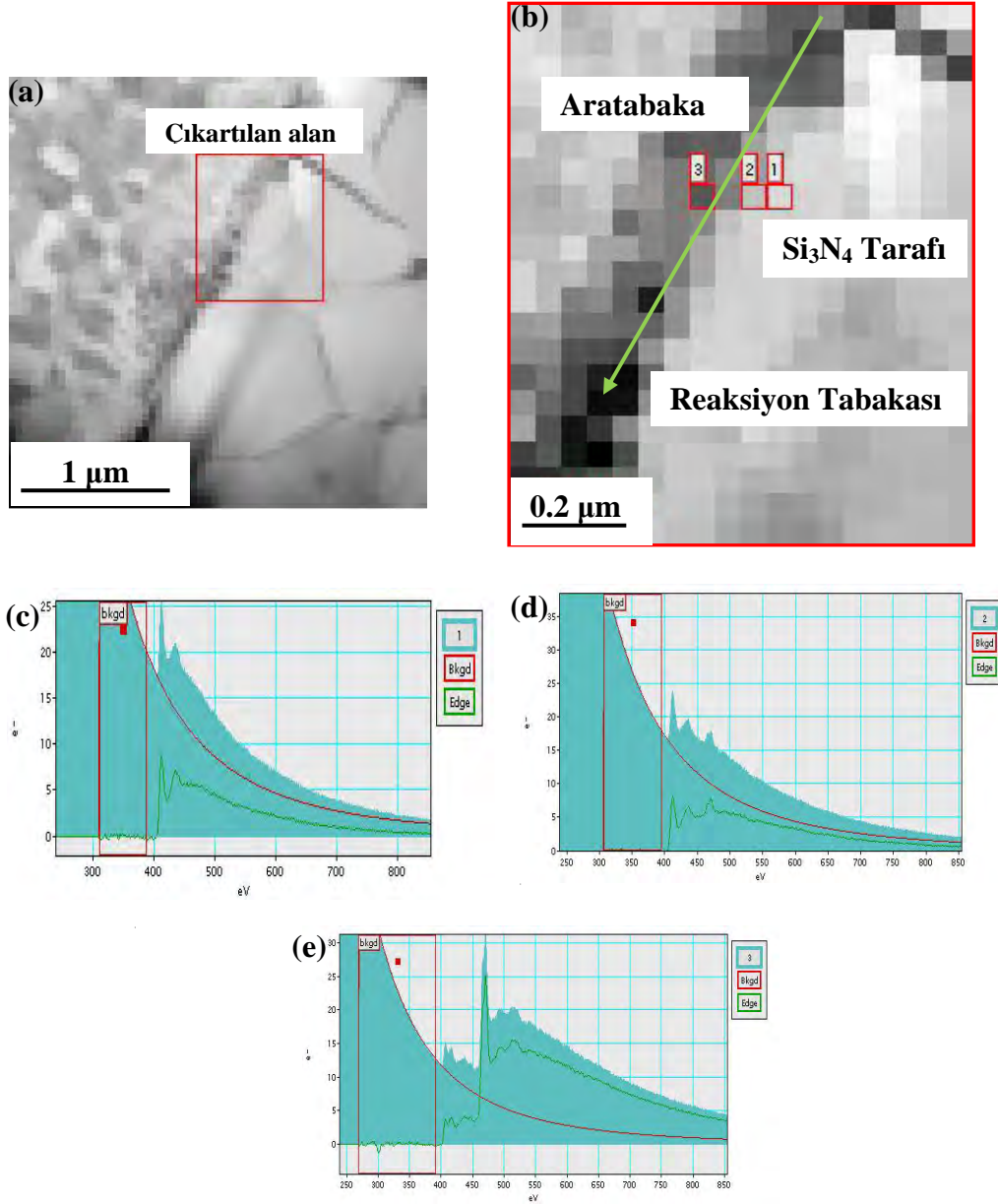
Şekil 5.11 (a)'de sarı nokta ile gösterilen reaksiyon tabakası üzerinde yapılan analiz sonuçları ise Şekil 5.11 (f,g)'de verilmiş ve %Ti 62, %N 38 oranları elde edilmiştir. Bu oran ise Ti₃N₂ kompozisyonuna karşılık gelmektedir. Elde edilen bu sonuçlar, Şekil 5.7 (d,e)'deki EFTEM-SI-EELS kantitatif elementel analiz sonuçlarını doğrulamaktadır.

STEM-SI-EELS ve EFTEM-SI-EELS kantitatif elementel analiz sonuçlarına göre, sırasıyla Ti₃N₂ ve Ti₃N kimyasal bileşime sahip olduğu tespit edilen reaksiyon tabakasının ve Ti aratabaka içerisindeki dentritik fazların, kimyasal kompozisyonlarını doğrulamak için uygulanan son analiz STEM-SI-EELS kantitatif elementel çizgi analizidir.

Şekil 5.12 (a)'de 20 nm/piksel değerinde STEM-SI-EELS görüntüsü verilmektedir. Şekil 5.12 (b)'de Şekil 5.12 (a)'de kırmızı dikdörtgenle gösterilen alan içinde, yeşil renkteki çizgi ile belirtilen arayüzeydeki reaksiyon tabakası ve yanındaki 1, 2 ve 3 numaralı alanlardan yapılan analizler ile elde edilecek STEM-SI görüntüsünün yeri gösterilmektedir. Burada her bir piksel 47 nm² 'dir.

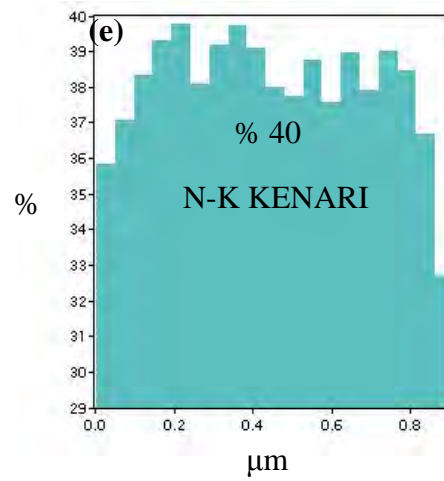
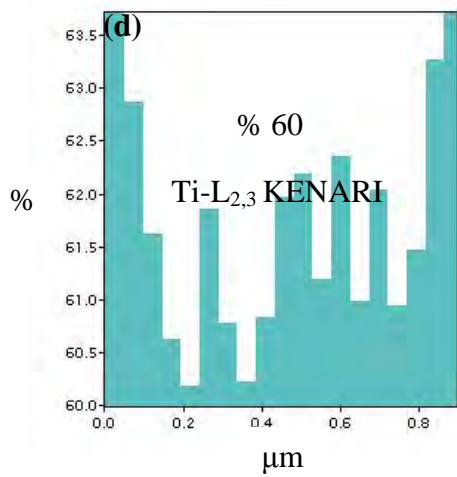
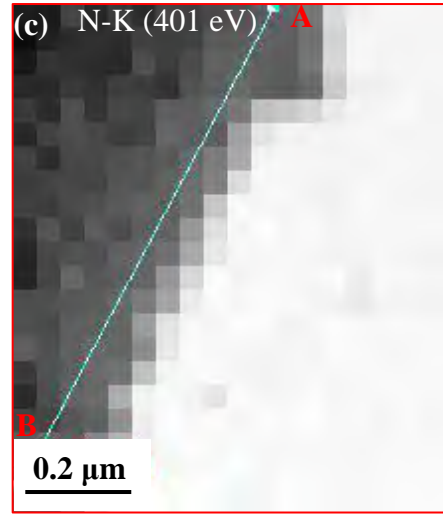
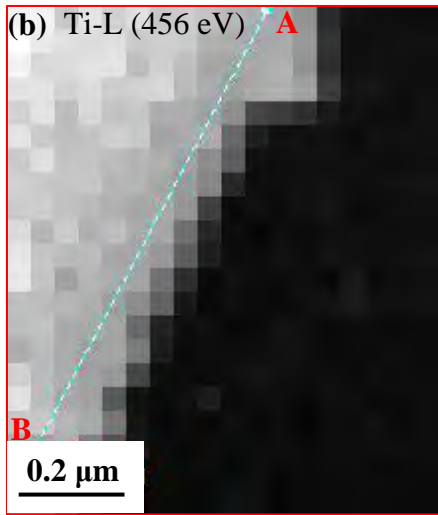
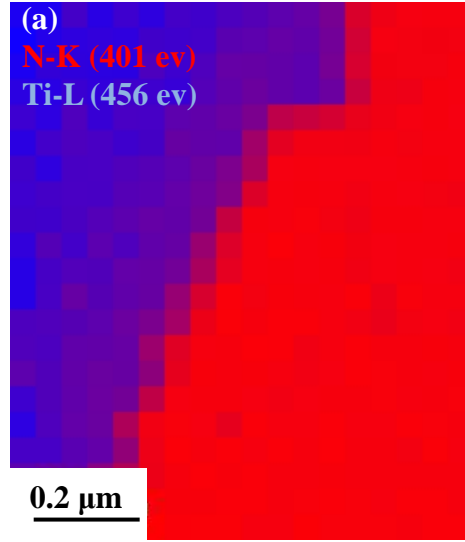


Şekil 5.11. (a) 50-650 eV arasındaki EFTM-SI (spektrum görüntüsü), (b-e), (a)'daki kırmızı noktadan elde edilen atomca % Ti ve N miktarı, (f-g), Şekil 11 (a)'daki sarı noktadan elde edilen atomca % Ti ve N miktarı



Şekil 5.12. (a) Kantitatif STEM-SI-EELS elementel haritası, (b) (a)'da kırmızı dikdörtgenle gösterilen alan ve (c,d,e) 1, 2 ve 3 numaralı piksellere ait spektrumlar

Şekil 5.12 (c)'deki spektrum incelendiğinde, Ti kenarı görülmemekte, 5.12 (d)'deki spektrumda ise belirgin hale gelmektedir. Şekil 5.12 (e)'de verilen spektrum, 5.12 (a)'da kırmızı ile gösterilen alandan çıkartıldığında, 5.13 (b-c)'de verilen kantitatif STEM-SI-EELS haritasına göre "A-B" noktaları ile gösterilen mavi çizgi boyunca Ti ve N'un değişimi, Şekil 5.13 (d-e)'deki spektrumlarda gösterildiği gibi sırasıyla % 60 ve % 40 olmaktadır ve bu oranlar da Ti_3N_2 fazına tekabül etmektedir.

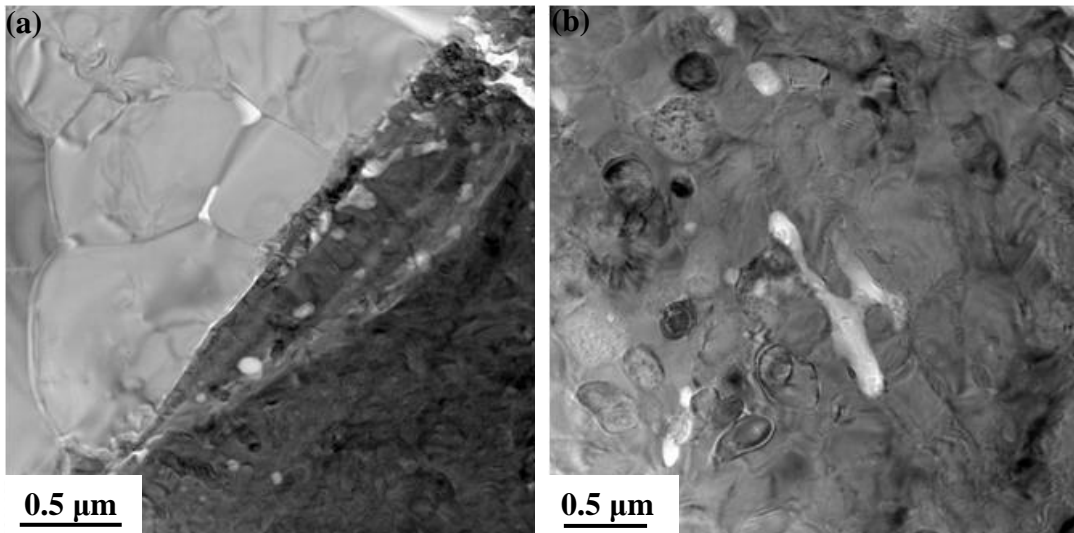


Şekil 5.13. (a) Kantitatif STEM-SI-EELS elemental haritası (b-c) A-B noktaları ile gösterilen çizgi boyunca her bir pikselden alınan %Ti ve N miktarı, (e-f) Atomca % Ti ve N miktarı

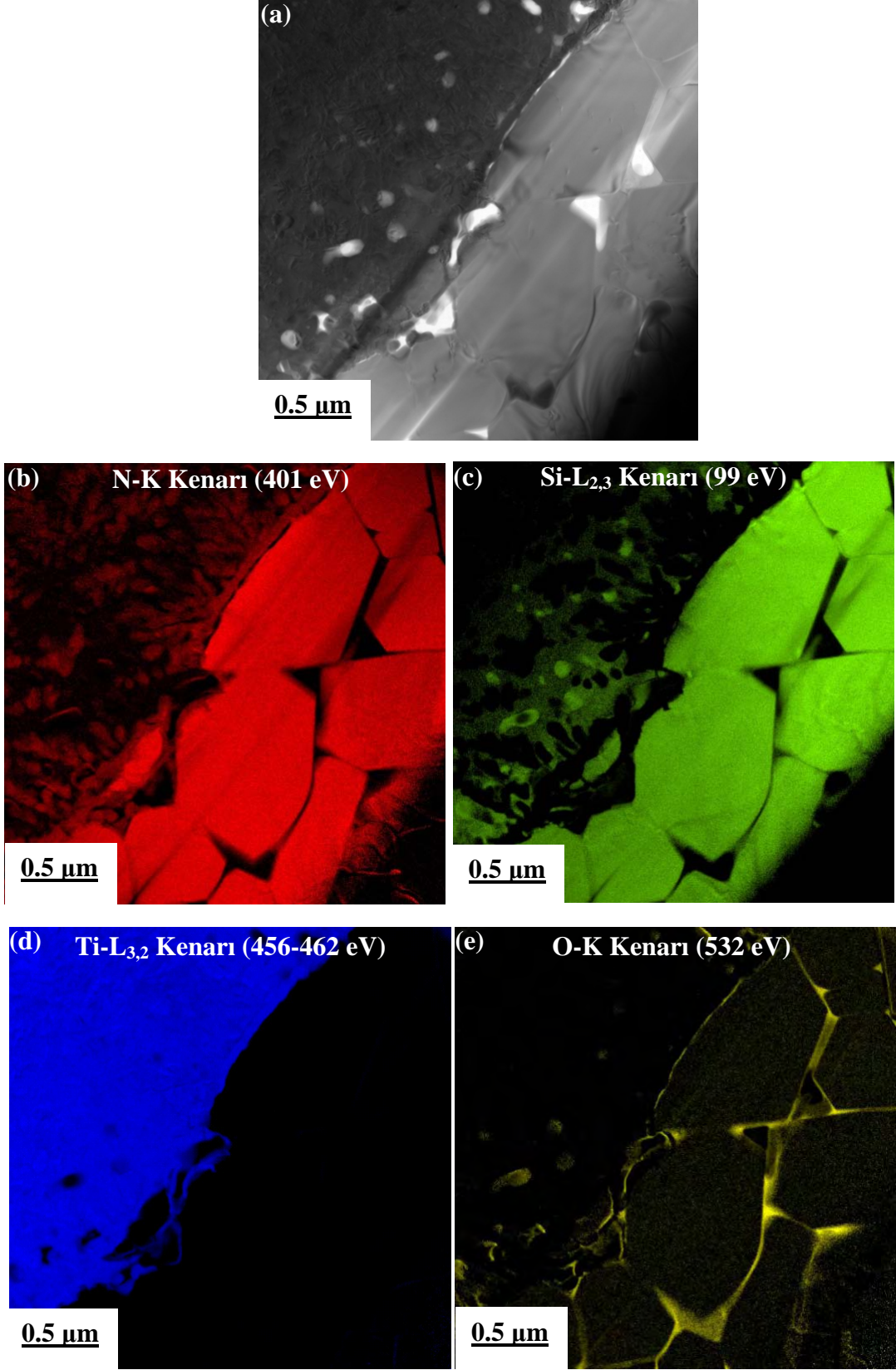
5.2.2 900°C’ de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş Si₃N₄-Ti kaynağının TEM teknikleri ile karakterizasyonu

900°C’ de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş Si₃N₄-Ti kaynağının 200 kV’da çekilen TEM-BF görüntüleri Şekil 5.14 (a,b)’de verilmiştir. TEM-BF görüntülerine göre Si₃N₄ ile Ti aratabakanın kapasitör deşarj tekniği ile başarılı bir şekilde birbirine kaynaklandığı görülmektedir. Arayüzey oldukça düzgün olup, çatlak içermemektedir. 900°C’deki ısıtılma sonucunda Ti aratabakanın, arayüzeye yakın kısmında siyah, beyaz renkte ve genellikle küresel şekilli farklı faz veya fazların oluştuğu Şekil 5.14 (a)’de görülmektedir. Bu faz oluşumları Ti aratabakaya ait TEM-BF görüntülerine (Şekil 5.14 (b)) bakıldığında ise çok daha detaylı bir biçimde görülebilmektedir.

Isıtılma havada gerçekleştirildiğinden dolayı, tespit edilecek faz veya fazların kimyasal analizinde sadece Si, N, Ti ve O elementleri ile ilgilenilmiştir. Dolayısıyla Şekil 5. 15’ de sırasıyla zero loss görüntüsü, Si-L_{2,3} (99 eV), N-K (401 eV), Ti-L_{3,2} (456 eV) ve O-K (532 eV) kenarları, Ti_xN_y formunda oluşan dentritik şekilli yeni faz veya fazların, Ti aratabaka içersindeki dağılımlarını belirlemek için Ti aratabaka tarafında Si-L_{2,3}, N-K, ve Ti-L_{3,2} kenarlarına ait EFTEM-3 pencere elementel haritalama sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 5.14. 900°C’de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş Si₃N₄-Ti kaynağının TEM-BF görüntüleri: (a) Arayüzey ve (b) Ti aratabaka



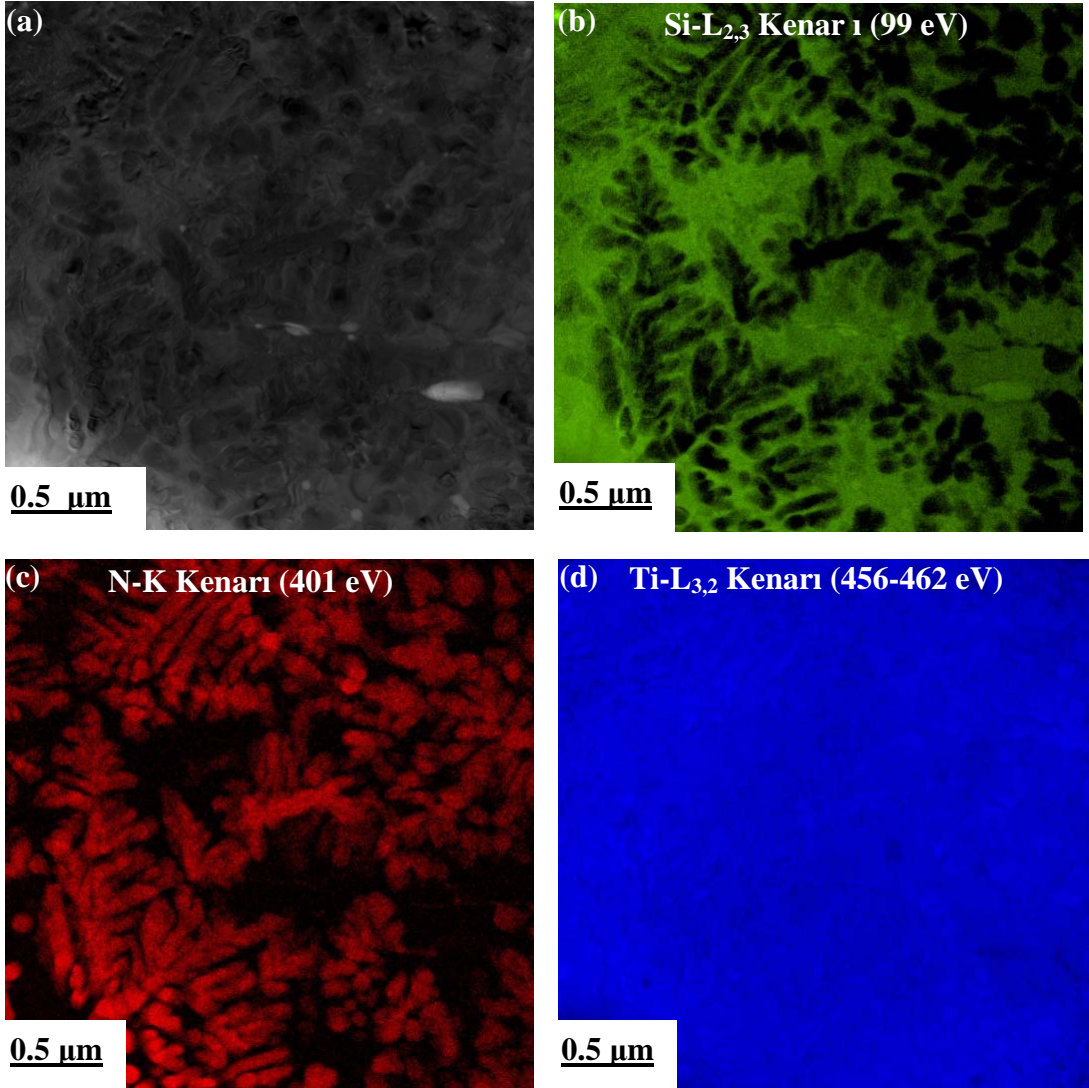
Şekil 5.15. 900°C’de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ti}$ numunesinin: (a) Zero Loss görüntüsü (20 eV) (b) N_K (c) Si-L_{2,3} (d) Ti-L_{2,3} (e) O-K kenarlarına ait EFTM-3 pencere elementel haritaları

Şekil 5.16'da, aratabakanın EFTEM-3 pencere elementel haritalama sonuçları gösterilmektedir. Buna göre, Si_3N_4 seramik malzemesinden Si ve N'un şiddetli bir şekilde Ti aratabaka tarafına doğru difüzyonunun gerçekleştiği görülmektedir. N'un arayüze ve aratabakanın iç kısımlarına doğru difüzyonu sonucu dentritik şekilli Ti_xN_y formunda yeni faz veya fazların oluştuğu tespit edilmiştir. Si'un ise bu dentritik şekilli oluşumların kimyasal bileşiminde yer almadığı ve aratabaka içerisinde Si-Ti ve Si-O'ce zengin yeni bölgelerin oluşumuna sebep olduğu görülmektedir. Bu bölgeler; Şekil 5.17 ve 5.18'deki Si-L_{2,3}, N-K ve O-K kenarlarına ait EFTEM-3 pencere RGB kompozit elementel haritası üzerinde oklar ile gösterilmiştir. Buna göre; kırmızı olarak görülen bölgeler Ti_xN_y formunda oluşan dentritik şekilli yeni faz veya fazları, küresel şekilli açık yeşil olarak görülen bölgeler Si ve O₂'ce zengin fazları, dentritik ve küresel şekilli fazların arasında kalan koyu yeşil bölgeler ise Si ve Ti' ca zengin çok az şiddette N içeren fazları temsil etmektedir.

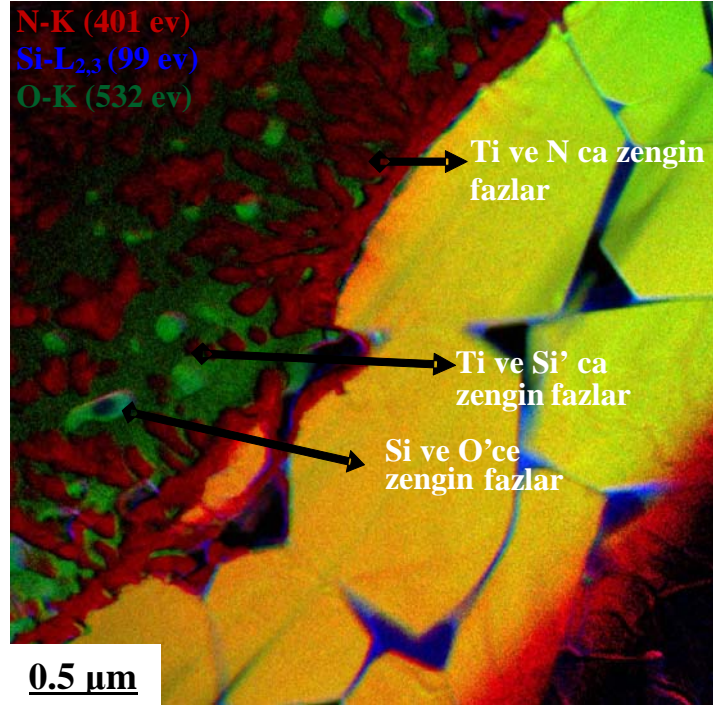
Elde edilen sonuçlara göre, Ti_xN_y formundaki dentritik şekilli yeni faz veya fazların Ti aratabakanın iç kısımlarında bile oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 5.17 ve 5.18'deki kompozit EFTEM-3 pencere elementel haritasına bakıldığında ise, Şekil 5.14'de arayüze yakın bölgelerde oluştuğu tespit edilen Ti_xN_y formunda oluşan dentritik şekilli yeni faz veya fazların, bunların arasında kalan bölgelerde Si ve Ti' ca zengin çok az şiddette N içeren fazların ve genellikle küresel şekilli olan Si ve O₂'ce zengin bölgelerin, Ti aratabakanın iç kısımlarında da oluştuğu görülmektedir. Kalitatif ve kantitatif analiz sonuçlarının veri küpünden çıkartılması ile istenilen her bir element için elde edilecek olan elementel haritalama tekniği ise, 'EFTEM-SI-EELS elementel haritalama' olarak adlandırılmaktadır [91].

Şekil 5.19' da sırasıyla, 50-650 eV arasındaki EFTEM-SI' dan elde edilen N-K ve Ti-L_{3,2} kenarlarının kantitatif EELS elementel haritaları ve farklı fazlardan elde edilen atomca % Ti ve % N miktarları gösterilmiştir. Şekil 5.19 (a) detaylı bir şekilde incelendiğinde, Ti' un aratabakadan hareket ederek iki Si_3N_4 tanesi arasında bulunan tane sınırları boyunca üçlü nokta tane sınırı fazları ve Si_3N_4 'e difüzyonunun gerçekleştiği tespit edilmiştir. Şekil 5.19 (b ve c) incelendiğinde ise, Şekil 5.19 (a)'da arayüzeydeki reaksiyon tabakasına karşılık

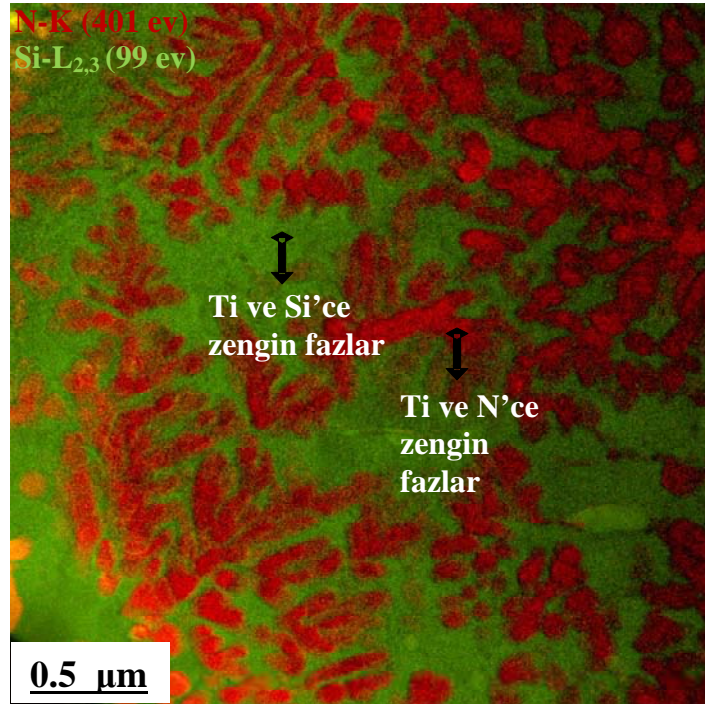
gelen kırmızı noktadan elde edilen sırasıyla atomca % Ti miktarının yaklaşık %60, atomca % N miktarının ise %40 olduğu saptanmıştır. Bunun anlamı, arayüzeydeki reaksiyon tabakasının kimyasal bileşiminin Ti_3N_2 şeklinde olduğudur. Bu analizle benzer şekilde, sarı noktanın bileşiminin ise Şekil 5.19 (d,e)'da verildiği gibi Ti_2N olduğu saptanmıştır.



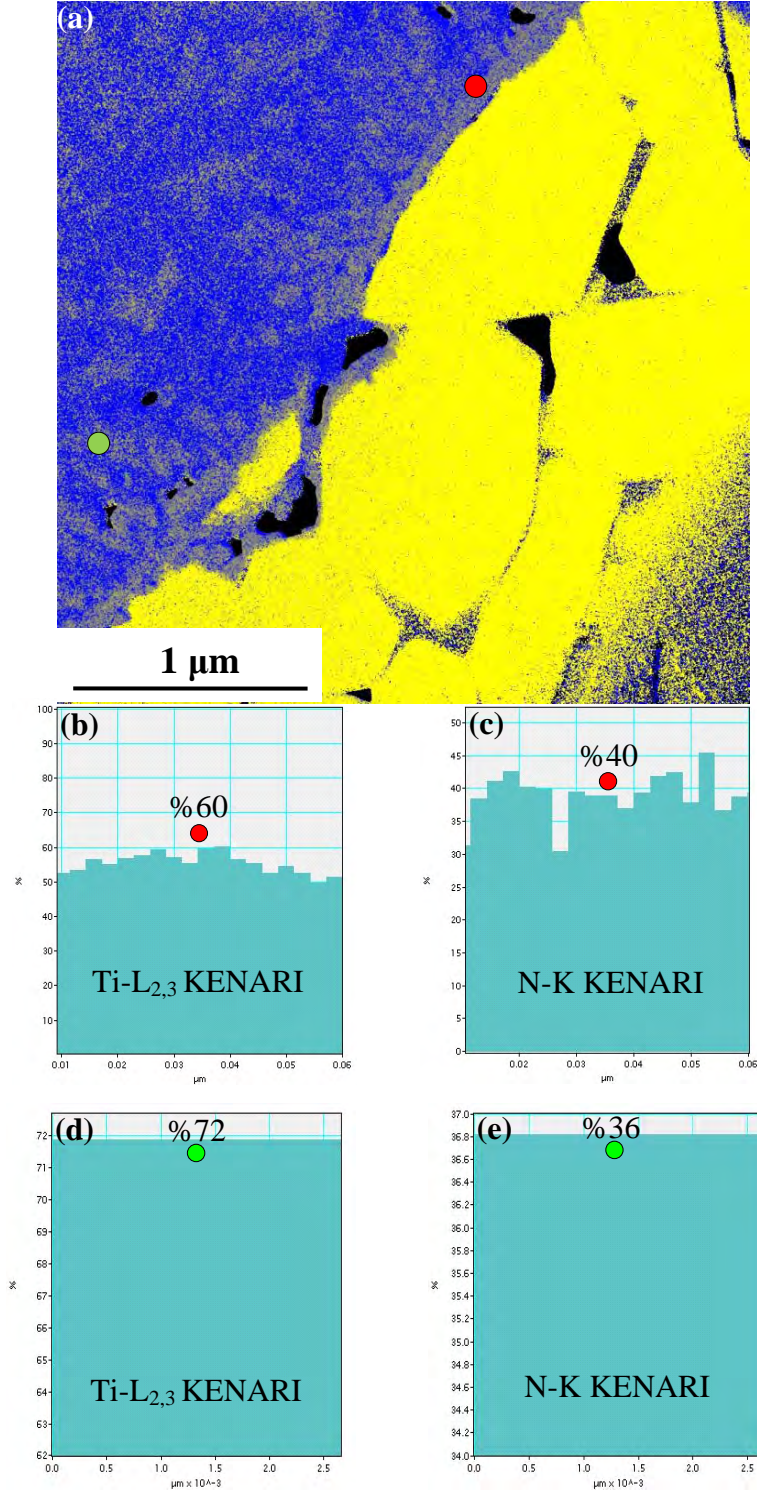
Şekil 5.16. 900°C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Si_3N_4 -Ti numunesindeki, Ti aratabaka tarafının: (a) Zero Loss görüntüsü (20 eV) (b) Si-L_{2,3} (c) N-K , (d) Ti-L_{2,3} Kenarlarına ait EFTEM-3 pencere elementel haritaları



Şekil 5.17. 900°C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Si₃N₄-Ti kaynaklanmış numunede oluşan fazları gösteren RGB-EFTEM-3 pencere elementel haritaları



Şekil 5.18. 900°C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Si₃N₄-Ti numunesinde Ti aratabaka kısmında oluşan fazları gösteren RGB-EFTEM-3 pencere elementel haritaları

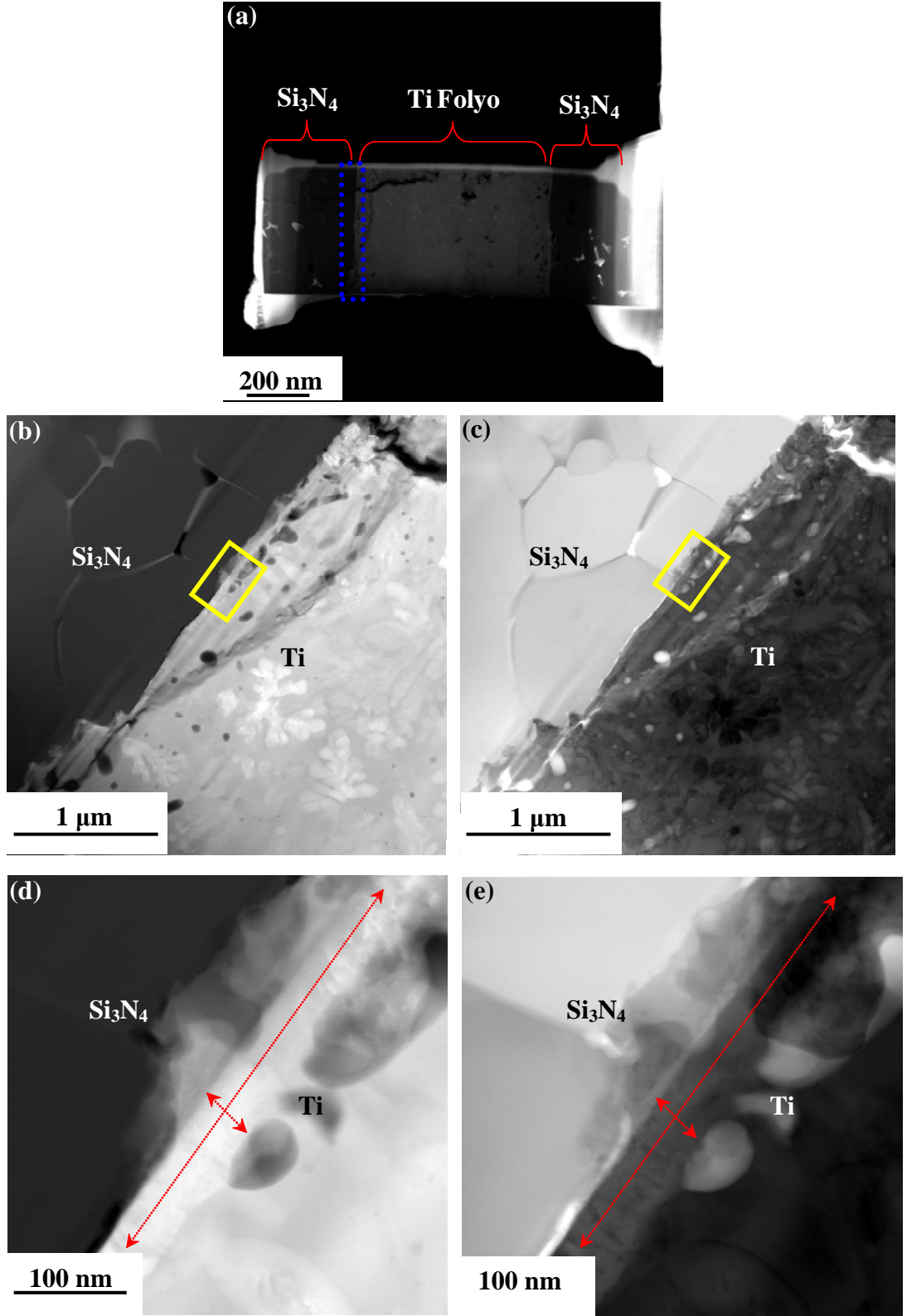


Şekil 5.19. (a) 50-650 eV arasındaki EFTEM-SI (spektrum görüntüsü)'dan elde edilen N-K ve Ti-L_{2,3} kenarlarının kantitatif EELS elemental haritaları, (b) Kırmızı noktadan elde edilen atomca % Ti miktarı, (c) Kırmızı noktadan elde edilen atomca % N miktarı (d) Sarı noktadan elde edilen atomca % Ti miktarı, (e) Sarı noktadan elde edilen atomca % N miktarı,

Şekil 5.20’de farklı büyütme değerlerinde elde edilmiş STEM-HAADF ve BF görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.20 (b)’deki STEM-HAADF görüntüsüne göre, ısıl işlemden sonra Ti aratabaka içerisinde daha beyaz kontrasta ve dentritik şekilli, ayrıca Ti’ dan daha düşük atom numarası kontrastına sahip ve siyah gözüken farklı fazların oluştuğu görülmektedir. Şekil 5.20 (c)’deki STEM-BF görüntüsünde ise, Şekil 5.20 (b)’deki ilgili bölgelerin burada zıt kontrast gösterdiği kolayca dikkati çekmektedir. Böylece, STEM-HAADF ve BF görüntüleri ile Ti aratabaka içerisinde 900 °C’de ısıl işlem sonrasında farklı fazların oluştuğu ‘atomik kontrast görüntüleme’ tekniği ile kalitatif olarak karakterize edilmiştir. Çünkü aynı bölgeye ait olan Şekil 5.14’deki TEM-BF görüntüsü ile Şekil 5.20 (b,c)’deki STEM-HAADF/BF görüntüleri karşılaştırıldığında, Ti aratabakanın içerisine doğru oluştuğu bilinen ve Şekil 5.20 (b,c)’deki STEM-HAADF/BF görüntülerinde oldukça net bir şekilde görülen fazların Şekil 5.14’de gözlenmediği tespit edilmiştir.

Şekil 5.20 (d,e)’de ise, Şekil 5.20 (b,c)’de sarı renkli dikdörtgen şeklindeki bölgenin detaylı incelemesini gösteren sırasıyla STEM-HAADF ve BF görüntüleri verilmiştir. Si₃N₄ seramik malzemesi ile Ti aratabaka arasında farklı bir kontrastta bulunan ve yaklaşık kalınlığı 50 nm civarında olan bir ‘Reaksiyon Tabakası’ tespit edilmiştir. STEM-SI ve STEM-SI-EELS kalitatif/kantitatif elementel haritalama ve çizgi analizi (STEM tabanlı analitik) teknikleri; 900 °C’deki ısıl işlemin etkisiyle oluştuğu düşünülen reaksiyon tabakasının kimyasal kompozisyonunu açıklamak, Ti aratabaka içerisinde oluşan faz veya fazlarının neler olduğunu belirlemek ve ayrıca EFTEM tabanlı teknikler ile bulunan sonuçları doğrulamak için uygulanmıştır.

Şekil 5.21’de 900 °C’de ısıl işleme tabi tutulmuş Si₃N₄-Ti kaynak malzemesinin arayüzeyini gösteren STEM-HAADF görüntüsü ve STEM-SI görüntüsünden çıkartılan O-K (532 eV), N-K (401 eV), Ti-L_{3,2} (456 eV), ve Si-L_{2,3} (1839 eV) kenarlarına ait kalitatif STEM-SI-EELS elementel haritaları verilmiştir. Burada spektrum görüntüsü olarak gösterilen yeşil bölge, elektron demetinin 40 nm/piksel boyutunda numune yüzeyini tarayarak her bir pikselin Δ_x , Δ_y ve Δ_z uzamsal boyutlarından kimyasal bilgi alıp STEM-SI veri küpünü oluşturacağı alanı temsil etmektedir.



Şekil 5.20. 900°C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş ve FIB tekniği ile hazırlanmış Si_3N_4 -Ti numunesinin STEM-HAADF (a-b-d) ve BF görüntüleri (c-e)

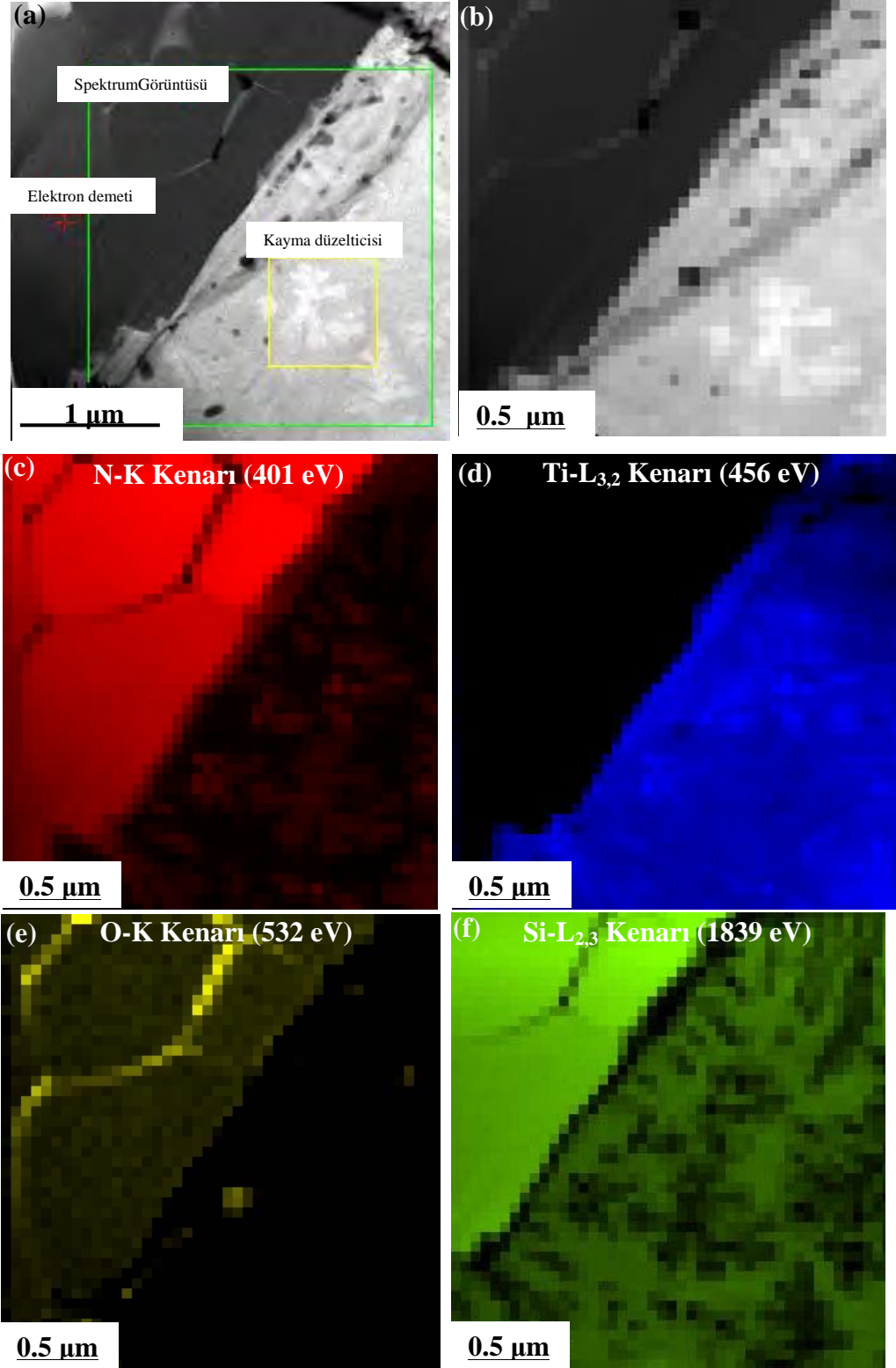
Şekil 5.21 (a) üzerinde ‘Kayma Düzelticisi’ olarak gösterilen sarı bölge ise, veri küpünün oluşturulması esnasında elektron demetinin veya numunenin nano-metrik seviyede bile herhangi bir şekilde yön değiştirmesini engellemek amacı ile uygulanan kayma düzelticisinin referans noktasını belirtmektedir. Bu analizde de Si ve N’un Ti aratabakaya difüzyonu görülmektedir. Şekil 5. 21 (c)’de verilen her bir kalitatif EELS elementel haritası incelendiğinde, Si_3N_4 -Ti arayüzeyinin hemen bütün kısmında reaksiyon tabakası şeklinde ve Ti aratabakanın içerisinde Ti_xN_y formunda oluşan fazlar (N-K ve Ti-L_{3,2} haritaları), ayrıca Ti aratabakada küresel şekilli Si ve O₂’ce zengin fazlar (Si-K ve O-K haritaları), dentritik ve küresel şekilli fazların arasında ise Si ve Ti’ca zengin çok az şiddette N içeren fazlar (Si-K, Ti-L_{3,2} ve O-K haritaları) belirlenmiştir.

Elde edilen bu sonucun, Si_3N_4 -Ti kaynağının sol üst yani diğer tarafındaki aynı bölgeye ait olan ve Şekil 5.16, 5.17 ve 5.18’de gösterilen EFTEM-3 pencere elementel haritalama sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür.

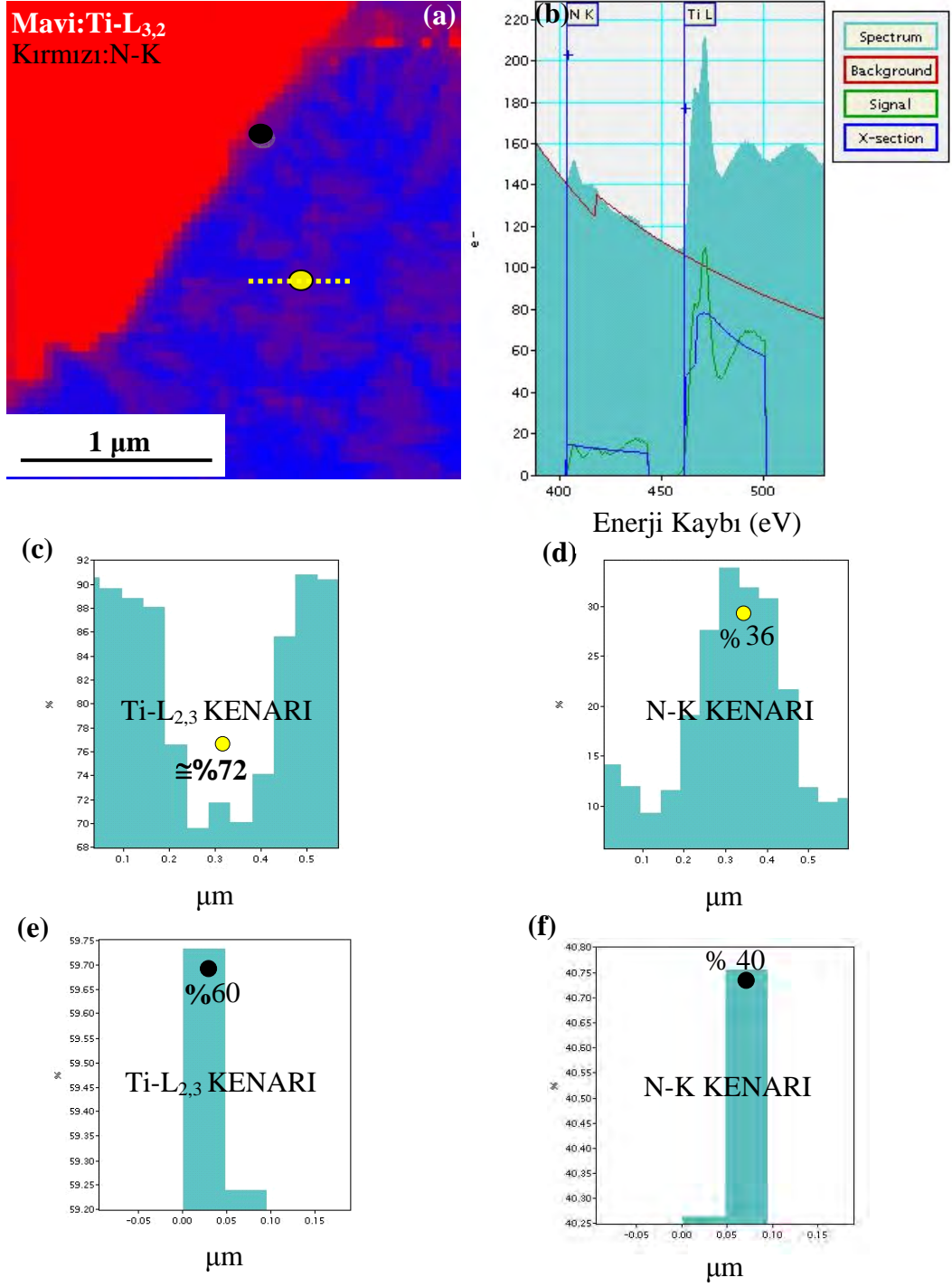
STEM-SI-EELS ve EFTEM-3 pencere elementel haritalama teknikleri ile arayüzeyde ve Ti aratabakada kalitatif olarak tespit edilen bu yeni oluşumların kimyasal bileşimlerini kesin olarak belirlemek için STEM-SI-EELS kantitatif elementel haritalama tekniği uygulanmıştır (Şekil 5.22). Şekil 5.22 (a) incelendiğinde; atomca % Ti konsantrasyonunun (mavi renkli bölgeler) aratabaka içerisinde, atomca % N konsantrasyonunun (kırmızı renkli bölgeler) ise Si_3N_4 tanelerinde yüksek olduğu açık bir şekilde görülebilmektedir.

Si_3N_4 -Ti arayüzeyinin hemen hemen bütün kısmında reaksiyon tabakası şeklinde ve Ti aratabakanın içerisinde dentritik yapıda oluşan fazlarda ise Ti ve N’un beraber bulunduğu ilgili bölgelerdeki atomca % renk (bordo) değişiminden anlaşılmaktadır. Böylece; STEM-SI-EELS kantitatif elementel haritalarının, STEM-SI-EELS kalitatif elementel harita sonuçlarını da doğruladığı görülmektedir.

Şekil 5.22 (b)’de, Şekil 5.22 (a)’de sarı renkli nokta olarak gösterilen bölgeden elde edilen STEM modunda elde edilen EELS analizi sonucuna göre N-K ve Ti-L kenarlarının gözlenmesi, dentritik yapıda olan fazların kompozisyonunun Ti_xN_y formunda olduğunun diğer bir kanıtı olarak değerlendirilebilir.



Şekil 5.21. (a) 900 °C'de ısıtılma işlemine tabi tutulmuş Si_3N_4 -Ti kaynak malzemesinin arayüzeyini gösteren STEM-HAADF görüntüsü (b) Spektrum görüntüsü (c) N-K (d) Ti-L_{3,2} (e) O-K ve (f) Si-L_{2,3} kenarlarına ait EFTM-3 pencere elementel haritaları

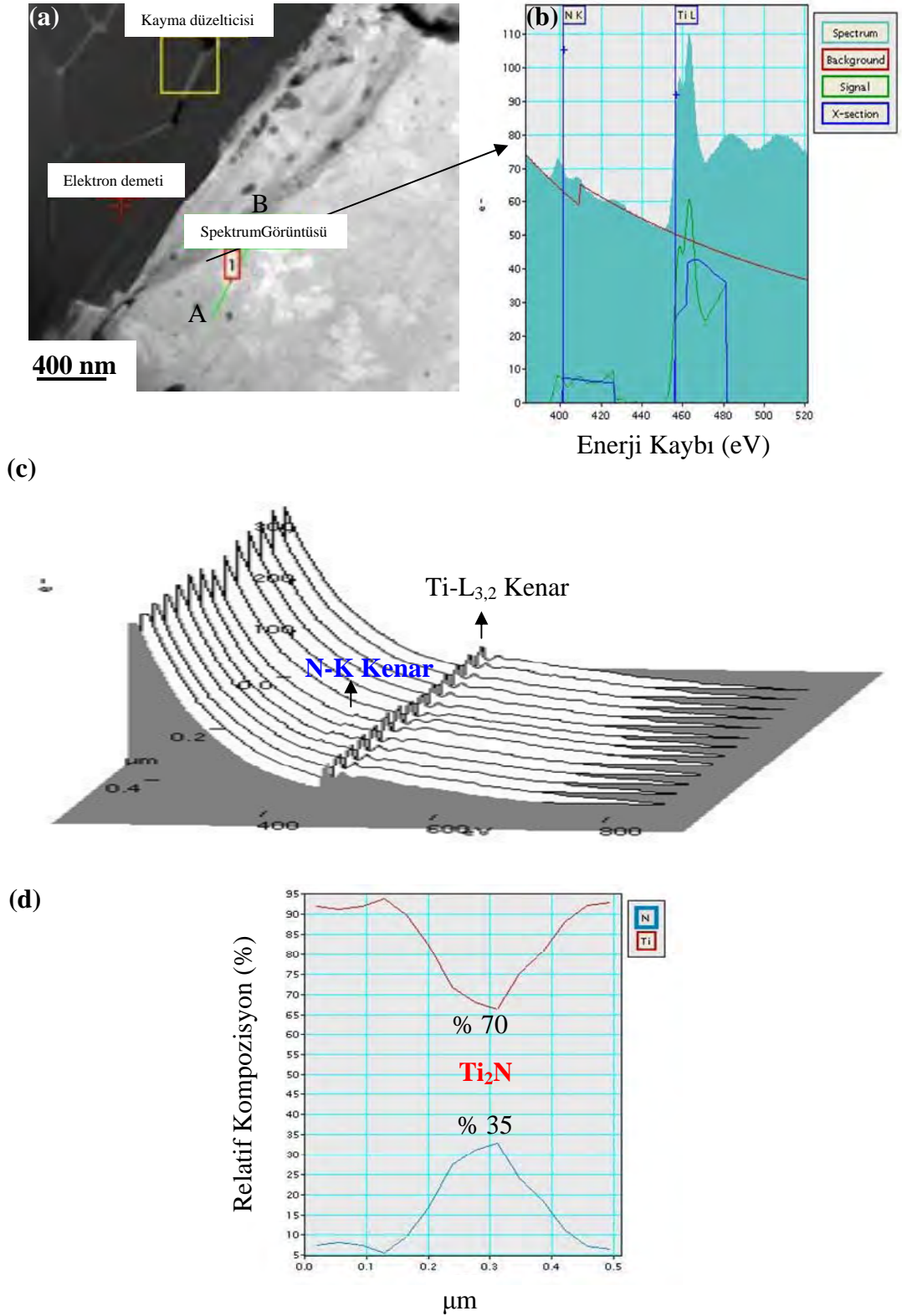


Şekil 5.22. (a) STEM-SI-EELS kantitatif elementel haritalama (b) N-K ve Ti-L_{3,2} Kenarlarından elde edilen kompozit STEM-SI-EELS kantitatif elementel çizgi analizine ait spektrum (c,d) Sarı noktadan elden edilen % Ti ve N miktarları (e,f) Siyah noktadan elden edilen % Ti ve N miktarları

Bu fazın kesin kimyasal bileşimini açıklamak için Şekil 5.22 (a)'de sarı kesikli çizgi üzerinden elde edilen atomca % Ti ve atomca % N kantitatif EELS çizgi analizi sonuçlarına göre; tam sarı renkli noktadaki yaklaşık atomca % Ti ve atomca % N değerlerinin sırasıyla 72 ve 36 olduğu tespit edilmiştir. Bunun anlamı; dentritik şekilde oluşan yeni fazların kimyasal kompozisyonunun Ti_2N şeklinde olmasıdır. Elde edilen bu sonuç, Şekil 5.19 (d ve e)'daki EFTEM-SI-EELS kantitatif elementel analiz sonuçlarını doğrulamaktadır.

Şekil 5.22 (a)'de Si_3N_4 -Ti arayüzeyinde siyah nokta ile gösterilen bölgeden elde edilen, atomca % Ti ve atomca % N kantitatif EELS çizgi analizi (Şekil 5.22 (e,f)) ile tam siyah renkli noktada yaklaşık atomca % Ti ve % N değerlerinin sırasıyla 60 ve 40 olduğu belirlenmiştir. Buna göre, arayüzeyde 'Reaksiyon Tabakası' olarak adlandırılan bölgenin kesin kimyasal kompozisyonunun Ti_3N_2 olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuç, Şekil 5.19 (b,c)'daki EFTEM-SI-EELS kantitatif elementel analiz sonuçlarını doğrulamaktadır.

STEM-SI-EELS ve EFTEM-SI-EELS kantitatif elementel analiz sonuçlarına göre, sırasıyla Ti_3N_2 ve Ti_2N kimyasal bileşime sahip olduğu tespit edilen reaksiyon tabakasının ve Ti aratabaka içerisindeki dentritik fazların, kimyasal kompozisyonlarını doğrulamak için uygulanan son analiz STEM-SI-EELS kantitatif elementel çizgi analizidir (Şekil 5.23). STEM-HAADF görüntüsünde (Şekil 5.23 (a)) yeşil renkteki çizgi ile gösterilen A ve B noktaları arasında 20 nm/piksel değerinde Ti aratabaka içerisinde dentritik şekilde oluşan fazlardan elde edilecek STEM-SI'ın olduğu yer Şekil 5.23 (a,b)'de gösterilmiştir. Şekil 5.23 (b) detaylı bir şekilde incelendiğinde ise, Ti aratabaka içerisinde dentritik şekilde oluşan fazlarda N-K kenarlarının aniden bir artış gösterdiği tespit edilmiştir. Bunun sonucunda, Şekil 5.23 (c)'de, Şekil 5.23 (a)'da 1 ile gösterilen ve dentritik şekilli tanenin üzerine gelen bölgeden toplanan EEL spektrumu elde edilmiştir. Şekil 5.23 (c)'de ki EEL spektrumuna bakıldığında ise, dentritik şekilli fazların kimyasal bileşiminin N ve Ti elementlerinden oluştuğu görülmektedir. Dolayısı ile 1 nolu noktadan elde edilen EEL spektrumunun STEM-SI'dan çıkartılması ile N-K ve $Ti-L_{3,2}$ kenarlarına ait olan STEM-SI-EELS kantitatif elementel çizgi analizi sonuçları elde edilmiştir (Şekil 5.23 (d)).



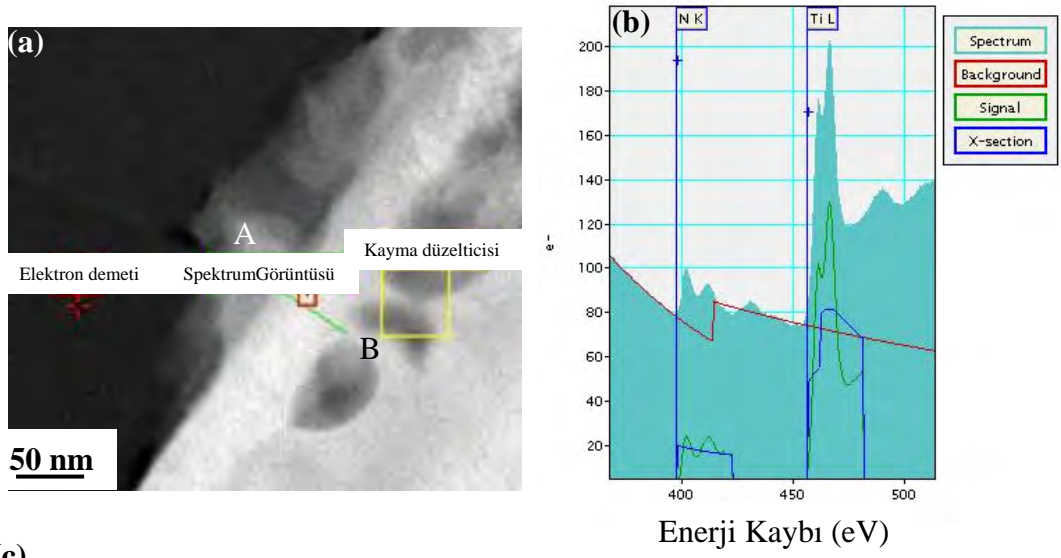
Şekil 5.23. (a) STEM HAADF görüntüsü (b) 1 numaralı yeşil çizgi boyunca N-K ve Ti-L_{3,2} kenarlarından elde edilen kompozit STEM-SI-EELS kantitatif elemental çizgi analizine ait spektrum (c) A-B çizgisi boyunca Ti-L_{3,2} ve N-K kenarlarındaki değişim (d) % Ti ve N miktarlarını gösteren spektrum

Şekil 5.20 (b)'deki STEM-HAADF görüntüsü incelendiğinde, Ti aratabakada dentritik şekilde gösterilen fazların yaklaşık atomca % Ti miktarının 70 ve atomca % N miktarının ise 35 olduğu bulunmuştur. Elde edilen bu sonuç, dentritik şekilli tanelerin kimyasal bileşiminin yaklaşık Ti_2N şeklinde olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, STEM-SI-EELS ve EFTEM-SI-EELS kantitatif elementel haritalama sonuçlarını doğrular niteliktedir.

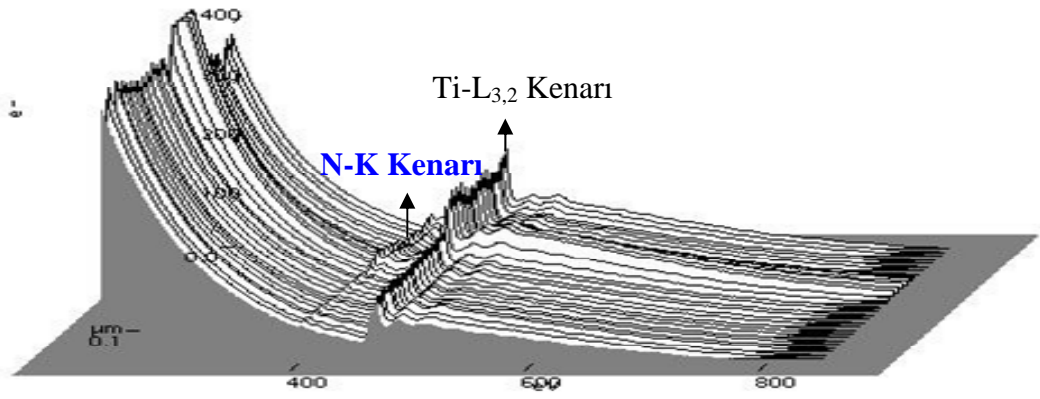
Aynı amaç doğrultusunda, Si_3N_4 -Ti arayüzeyinde oluşan reaksiyon tabakasının kimyasal kompozisyonunu açıklamak ve STEM-SI-EELS ve EFTEM-SI-EELS kantitatif elementel haritalama sonuçlarını doğrulamak için de, STEM-SI-EELS kantitatif elementel çizgi analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.24). Burada A ile B noktaları arasındaki toplam mesafenin yaklaşık 50 nm olduğu, Şekil 5.24 (a)'den görülmektedir. Bunun anlamı, 50 nm gibi çok küçük bir alandan bile 2 nm' lik mesafelerle kimyasal bilgi toplanabilmesidir. Dolayısı ile, 5.24 (b)'de, A ve B noktaları arasında her bir pikselin 2 nm aralığındaki STEM-SI görüntüsü verilmiştir. Şekil 5.24 (b)'de, N-K ve Ti- $L_{3,2}$ kenarlarının, reaksiyon tabakasındaki A-B noktasının tam ortasında farklılık gösterdiği görülmüştür.

Bunun için, Şekil 5.24 (c)'de, Şekil 5.24 (a)'de 1 ile gösterilen ve reaksiyon tabakasının tam üzerine eş değer olan bölgeden elde edilen EEL spektrumu incelendiğinde, reaksiyon tabakasının kimyasal bileşiminin, N ve Ti elementlerinden oluştuğu kolay bir şekilde söylenebilmektedir. Böylece, 1 nolu noktadan elde edilen EEL spektrumunun STEM-SI'dan çıkartılması ile N-K ve Ti- $L_{3,2}$ kenarlarına ait olan STEM-SI-EELS kantitatif elementel çizgi analizi sonuçlarına Şekil 5.24 (d)'de ulaşılmıştır. Şekil 5.24 (d) incelendiğinde, reaksiyon tabakasının A-B çizgisi boyunca yaklaşık atomca % Ti miktarının 60 ve atomca % N miktarının ise 40 olduğu bulunmuştur. Elde edilen bu sonuç, reaksiyon tabakasının kimyasal bileşiminin Ti_3N_2 şeklinde olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, STEM-SI-EELS ve EFTEM-SI-EELS kantitatif elementel haritalama sonuçlarını doğrular niteliktedir.

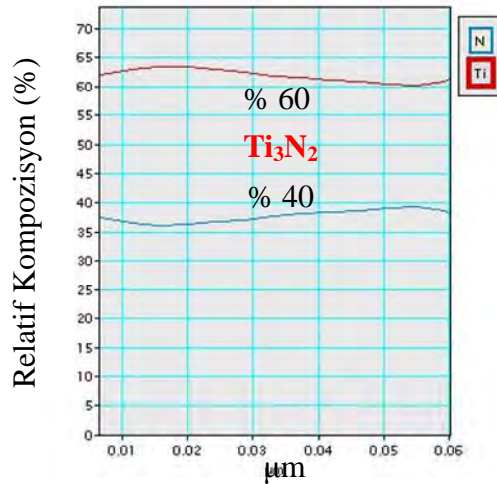
900 °C'de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş Si_3N_4 -Ti kaynak numunesine yapılan detaylı kalitatif ve kantitatif analitik TEM çalışmaları sonucunda, Ti aratabakada dentritik şekilli oluşan fazların Ti_2N ve reaksiyon tabakasının ise Ti_3N_2 kimyasal bileşimine sahip olduğu tespit edilmiştir.



(c)



(d)



Şekil 5.24. a) STEM HAADF görüntüsü (b) 1 numaralı yeşil çizgi boyunca N-K ve Ti-L_{3,2} kenarlarından elde edilen kompozit STEM-SI-EELS kantitatif elemental çizgi analizine ait spektrum (c) A-B çizgisi boyunca Ti-L_{3,2} ve N-K kenarlarındaki değişim (d) % Ti ve N miktarlarını gösteren spektrum

5.2. SiAlON-Ti Kaynaklarının Karakterizasyonu

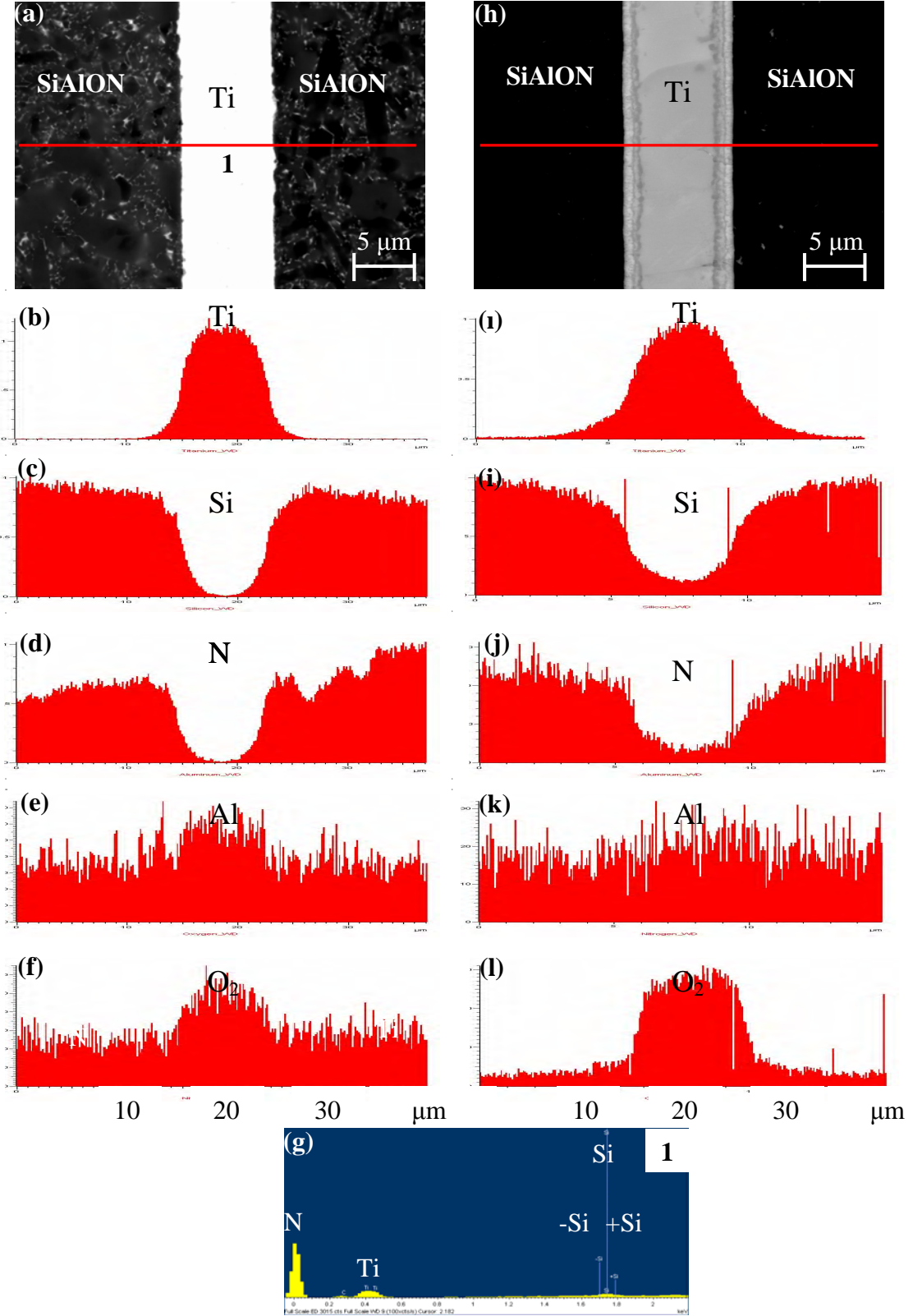
5.2.1. SiAlON-Ti kaynaklarının SEM ile karakterizasyonu

Kaynaklanmış SiAlON-Ti numunesinin ısıtılma işlemine tabi tutulmadan ve 900-1050 °C'de 1 saat ısıtılma işlemine tabi tutulduktan sonra 30 kV'da SEM ile çekilen SEM-BEI görüntüsü ve mikroyapı üzerinde kırmızı çizgi boyunca yapılan WDX çizgi ve nokta analizleri Şekil 5.25 ve 5.26'da verilmiştir.

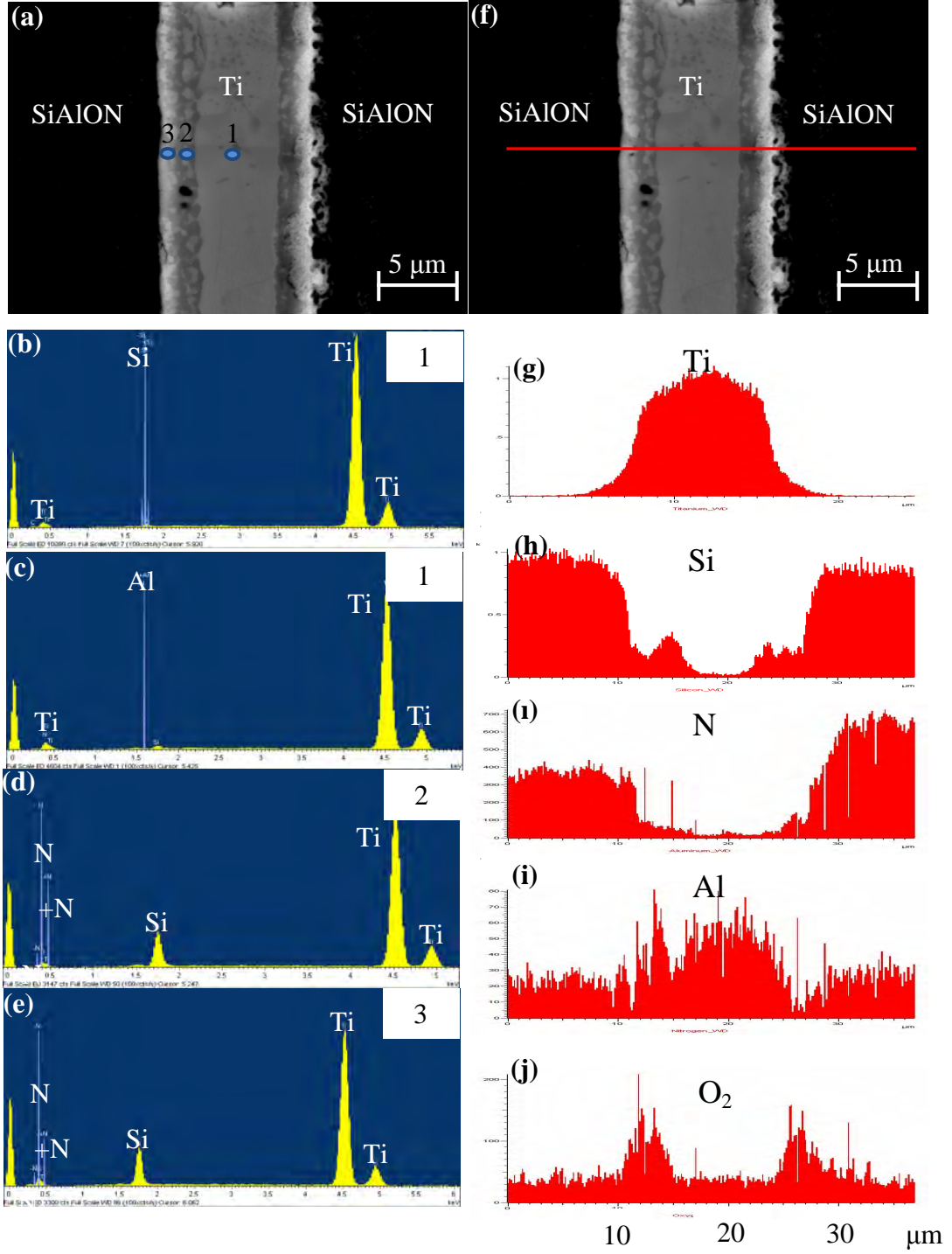
Kaynak arayüzeyinin oldukça düzgün olduğu, ayrıca seramik ve metalde çatlak bulunmadığı SEM-BEI görüntüsünden anlaşılmaktadır. Her iki ısıtılma işlemine tabi numunenin SEM-BEI görüntüleri incelendiğinde, arayüzey boyunca bant şeklinde uzanan iki farklı tondaki reaksiyon tabakası görülmektedir. 1050 °C'de ısıtılma işlemine tabi tutulmuş numunede bu reaksiyon tabakasının SiAlON kısmına doğru daha çok genişlediği görülmektedir. Her iki numunedeki arayüzeylerin kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca alınan WDX sonuçlarına göre, aratabakayı oluşturan Ti ve Si, N; Al ve O₂ elementlerinin çizgi boyunca değişimi görülmektedir (Şekil 5.25).

Isıtılma işlemine tabi tutulmamış numunede, WDX çizgi analiz sonuçlarına göre (Şekil 5.25 (d,e)) aratabakanın merkezinde Si ve N elementleri gözlenmezken, aratabakadan gelen Ti'un yanı sıra, az miktarda Al ve O₂ elementlerinin varlığı görülmektedir (Şekil 5.25 (f,g)). Aratabakanın merkezine Si'un difüzyonunun olup olmadığını daha iyi anlamak için, Şekil 5.25 (a)'de 1 ile gösterilen bölgeden yapılan nokta WDX analizine göre, Si difüzyonu görülmemektedir.

900 °C'de ısıtılma işlemine tabi tutulmuş numunenin WDX çizgi analizine göre ise, aratabakanın merkezine kadar Si ve N difüzyonu gerçekleşmiştir. Ancak Ti ve N elementlerinin K ve L yörüngelerine ait enerji değerleri birbirine çok yakın olduğundan (Ti-L_{3,2} (456 eV) ve N-K(401 eV)) ve bu spektrumlarda görülen N pikleri, Ti elementine ait piklerle çakıştığı için normalden çok daha fazla şiddette görülmektedir. Çünkü WDX çizgi analizi boyunca aratabakanın her iki yanındaki SiAlON'dan gelen N pik şiddetlerinin daha yüksek şiddette olması gerekirdi. Bu durum, SEM-WDX dedektörünün ayırma gücündeki sınırlamadan kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.25. (a) Isıl işleme tabi tutulmamış SiAlON-Ti numunesinin SEM-BEI görüntüsü ve (b, c, d, e, f) WDX çizgi analizleri, (g) 1 ile gösterilen bölgenin nokta WDX analizi ve (h) 900 °C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş SiAlON-Ti numunesinin BEI görüntüsü ve (i, j, k, l) WDX çizgi analizleri



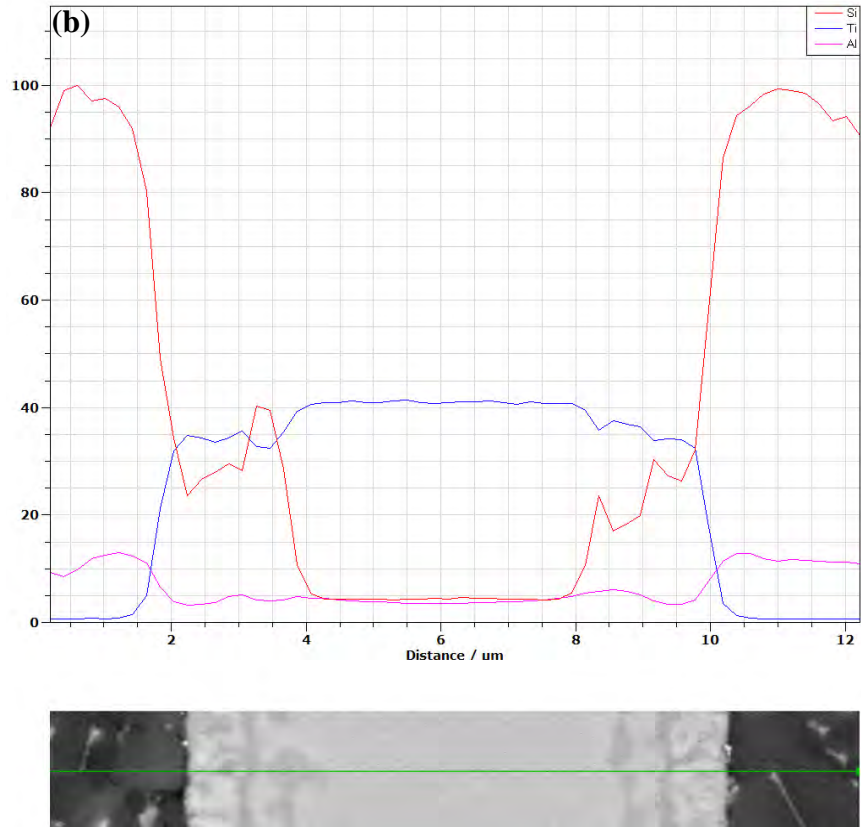
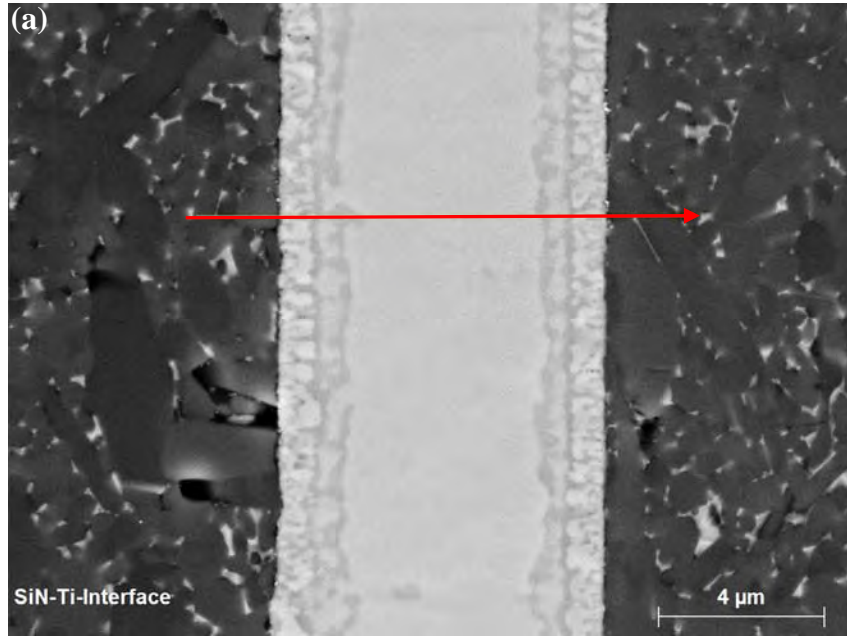
Şekil 5.26. (a-f) 1050 °C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş SiAlON-Ti numunesinin SEM-BEI görüntüsü ve (b, c, d, e) 1, 2 ve 3 ile gösterilen bölgelerin nokta WDX analizleri, (g, h, i, j) WDX çizgi analizleri

Ayrıca ısıtılma işleminin etkisi ile aratabakadan gelen Ti pikinin SiAlON kısma doğru genişlediği görülmektedir. Al ve O₂ piklerinin aratabaka üzerindeki değişimi ise Şekil 5.25 (k,l)'de verilmiştir.

1050 °C'de işleme tabi tutulmuş numune için aratabaka merkezindeki Si difüzyonu bariz bir şekilde görülmektedir (Şekil 5.26 (h)). Geri yansıyan elektron görüntüsü, atomik ağırlığa bağlı olarak zıt kontrast verdiği için dolayı, arayüze yakın olan reaksiyon tabakasının daha açık renkte, yani Ti ve N'ca zengin olduğu anlaşılmaktadır. WDX analizleri sonucunda, seramik kısımdan Ti aratabakaya doğru Si ve N difüzyonu nedeni ile oluşan muhtemel intermetalik fazlar konusunda bir ön bilgi elde edilmiştir. Buna göre, oluşan fazların seramiğe komşu kısımdaki açık renkteki reaksiyon tabakası için Ti_xN_y ve içindeki koyu renkteki reaksiyon tabakası için ise Ti_xSi_y kompozisyonlarında olacağı söylenebilir. Özellikle içindeki koyu renkte olan reaksiyon tabakasına karşılık gelen WDX çizgi analizinde Si piklerinin bu bölgede sıçrama yaptığı görülmektedir. O₂ pikleri ise ısıtılma işleme tabi tutulmamış ve 900 °C'de ısıtılma işleme tabi tutulmuş kaynağın aratabakasından, merkeze doğru hafif bir artış gösterirken, bu 1050 °C'de ısıtılma işleme tabi tutulmuş kaynağın arayüzeyinde açık renkteki reaksiyon tabakasına karşılık gelecek şekilde ani bir sıçrama göstermiştir. Buna göre, reaksiyon tabakasının O₂'ce zengin olduğu ve Ti_xN_y fazınının, Ti_xN_yO_z kompozisyonunda olduğu söylenebilir.

1050 °C'de ısıtılma işleme tabi tutulmuş numunenin 1, 2, ve 3 ile gösterilen bölgelerinden alınan WDX nokta analizleri Şekil 5.26 (b,c,d,e)'de verilmiştir. Buna göre 1 numaralı bölgeden Si ve Al için alınan nokta analizine göre aratabakanın merkezinde bu elementlere ait pikler görülmektedir (Şekil 5.26 (b,c)). Koyu ve açık renkli reaksiyon tabakasından alınan nokta WDX analizine göre ise her iki bölgede de N'un varlığı ve Si pikleri net bir şekilde görülmektedir.

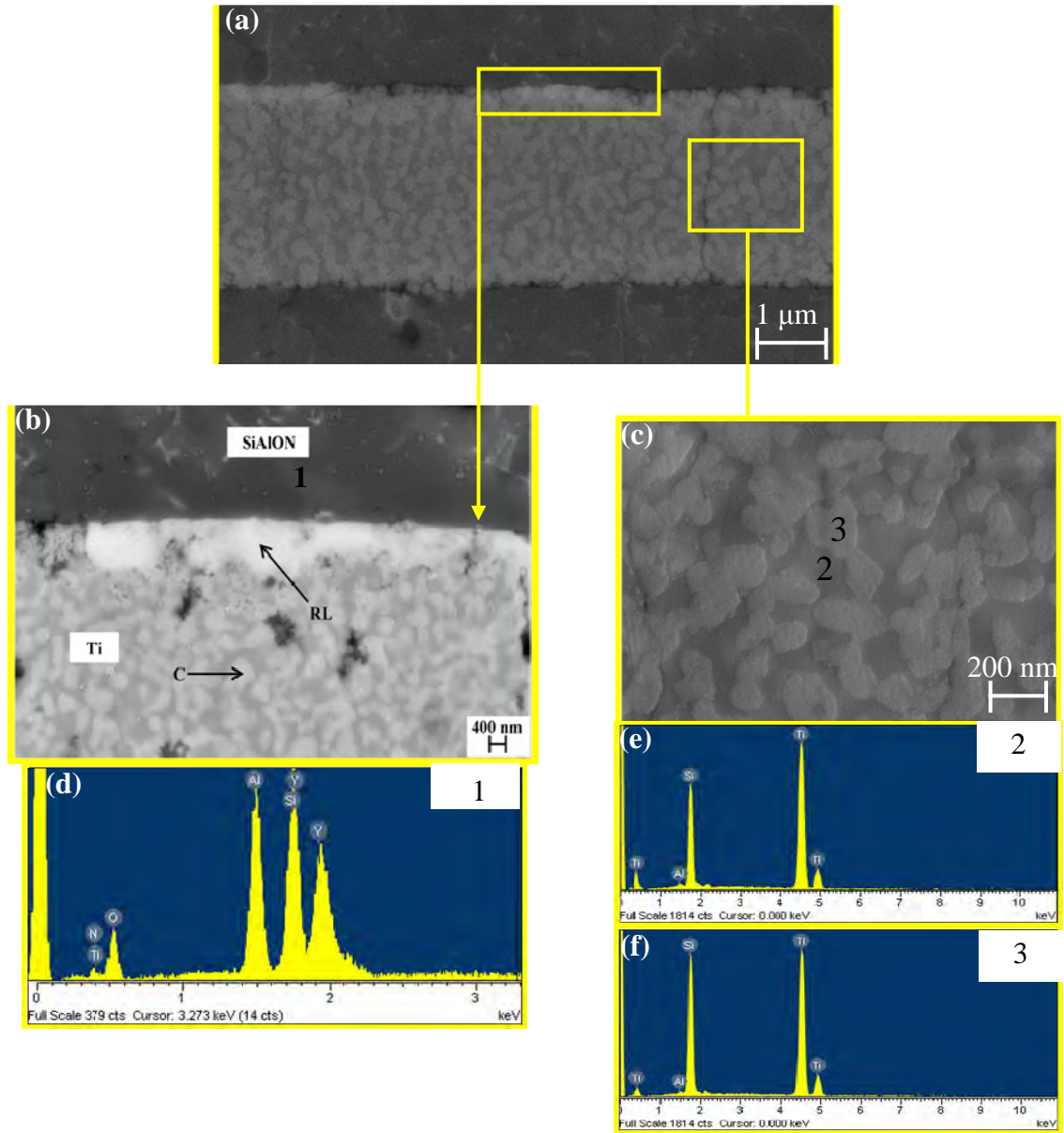
900 °C'de 1 saat ısıtılma işleme tabi tutulmuş, aynı SiAlON-Ti kaynak numunesinin farklı bir mikroskopta (ZEISS marka, ULTRA plus model) 4 kV'da çekilen SEM-BEI görüntüsü ve mikroyapı üzerinde kırmızı çizgi boyunca yapılan EDX çizgi analizi Şekil 5.27'de verilmiştir. Si₃N₄-Ti numunesine uygulanan analizde olduğu gibi, düşük kV kullanımı ile elektron demetinin genişlemesinin az olması, analizi daha güvenilir kılmaktadır.



Şekil 5.27. (a) 900 °C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş, SiAlON-Ti numunesi (b) 900 °C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş SiAlON-Ti numunesinin EDX çizgi analizi

SiAlON-Ti arayüzeyinin kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca alınan çizgi EDX sonuçlarına göre, Ti, Si ve Al elementlerinin belirtilen iki farklı tondaki reaksiyon tabakası üzerindeki değişimi görülmektedir. Bu analizdeki Ti ve Si piklerinin çizgi boyunca değişiminden görüldüğü gibi, iç kısımdaki koyu reaksiyon tabakasının Si'ca, dıştaki açık reaksiyon tabakasının ise Ti'ca zengin olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuç WDX çizgi analizini doğrular niteliktedir. Ayrıca Al elementinin arayüzeye difüzyonu spektrum üzerinde görülmektedir.

SiAlON-Ti numunesi havada yapılan ısıl işleme sonuçları karşılaştırmak için, 1200°C'de argon atmosferi altında 2 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. 20 kV'da çekilen SEM-BEI görüntüleri Şekil 5.28'de verilmiştir. Kaynak arayüzeyi oldukça düzgün olup, seramik ve metal tamamen birbirine yapışmıştır. Isıl işlem sonrası, aynı sıcaklıkta havada gerçekleştirilen ısıl işleme göre farklı bir arayüzey mikroyapısı gözlenmiştir. Alınan nokta EDX analiz sonuçlarına göre Şekil 5.28 (1, 2, 3), arayüzeyde, arayüzey malzemesi olarak kullanılan Ti'un yanı sıra Si ve az oranda Al elementlerinin varlığı tespit edilmiştir. Üst kısımdaki sarı dikdörtgen içerisine alınan bölgede, metal-seramik arayüzeyinde oluşan reaksiyon tabakası Si ve Y elementi içermektedir. Isıl işlem sonrası, seramik kısımdan Ti metale Si difüzyonunun arttığı nokta analizlerinden anlaşılmaktadır. Ayrıca, Şekil 5.28 (a)'in alt kısmındaki sarı kare içerisine alınan bölgede gösterildiği gibi Ti üzerinde Ti_xSi_y kristal oluşumları gözlenmiştir. Şekil 5.28 (b)'de argon atmosferi altında 1200°C'de ısıl işleme tabi tutulmuş numunenin mikroyapısı verilmektedir. Arayüzeyde oluşan farklı kontrasttaki (beyaz kısım) reaksiyon tabakası ile bu bölge farklı bir fazın oluşumunu göstermektedir. Şekil 5.28 (c)'de ısıl işlem etkisi ile aratabaka üzerinde gelişmeye başlamış taneler yüksek büyütmede net bir şekilde görülmektedir. Ti aratabaka içersinde çeşitli şekillerde 500 nm boyutundan daha küçük tanelerin olduğu gözlenmiştir. Aratabakada gelişmeye başlamış taneler üzerinden (Şekil 5.28 (3)) alınan nokta EDX analiz sonucuna göre spektrumda Si ve Ti eşit şiddette pik verirken; tanelerin çevresindeki ara bölgeden (Şekil 5.28 (2)) alınan nokta EDX sonucuna göre ise tanelerin çevrelerindeki faza oranla daha fazla Ti ve daha az Si içerdiği görülmektedir. Bu da tanelerin çevresine oranla neden daha açık tonda olduğunu açıklamaktadır.



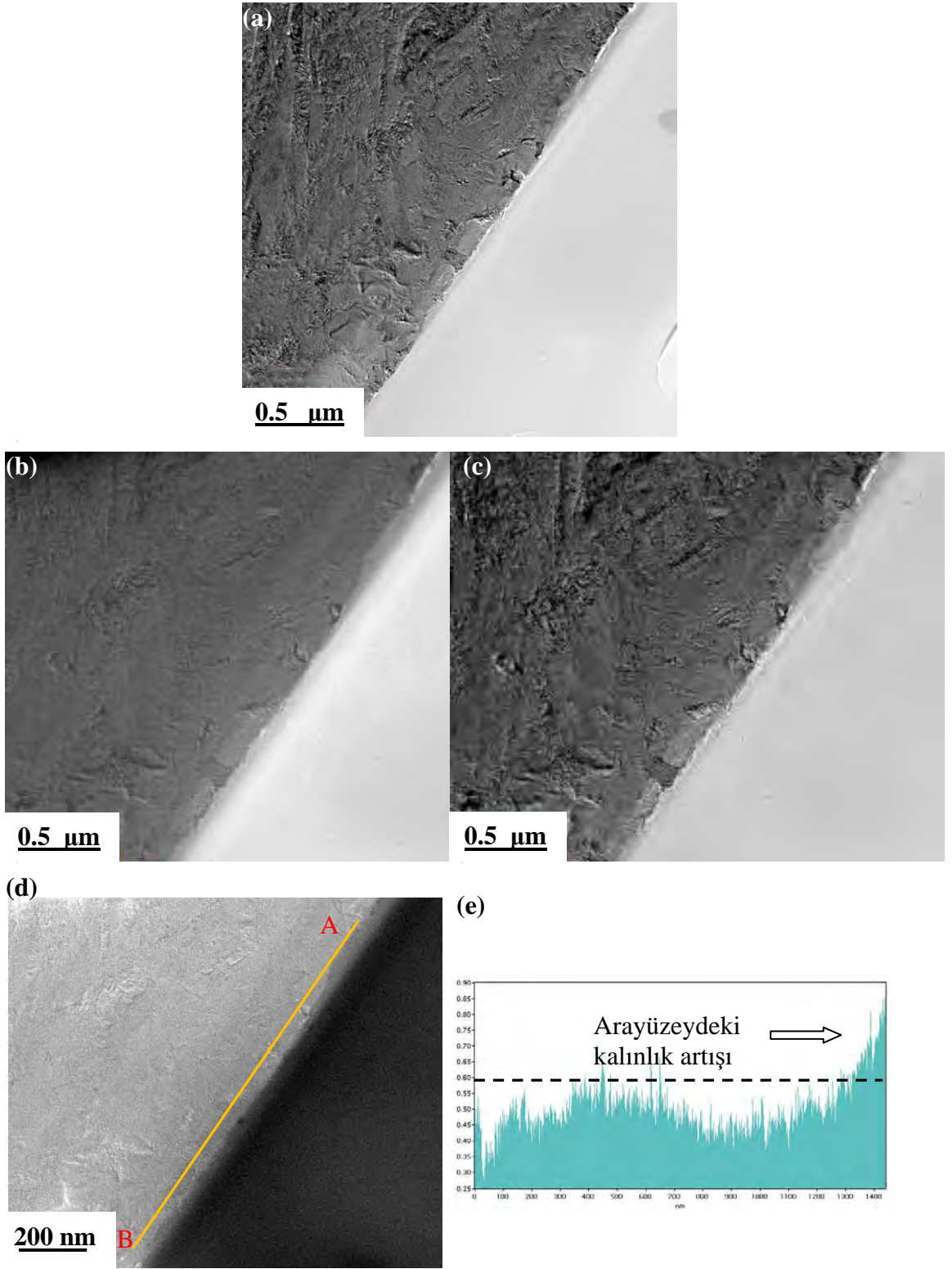
Şekil 5.28. 1200°C’de argon atmosferinde 2 saat ısıl işleme tabi tutulmuş SiAlON-Ti kaynağının mikroyapısı (a,b,c) ve 1, 2, 3 ile gösterilen bölgelerden yapılan nokta EDX analizleri (d, e, f)

5.2.2. SiAlON-Ti kaynağının TEM teknikleri ile karakterizasyonu

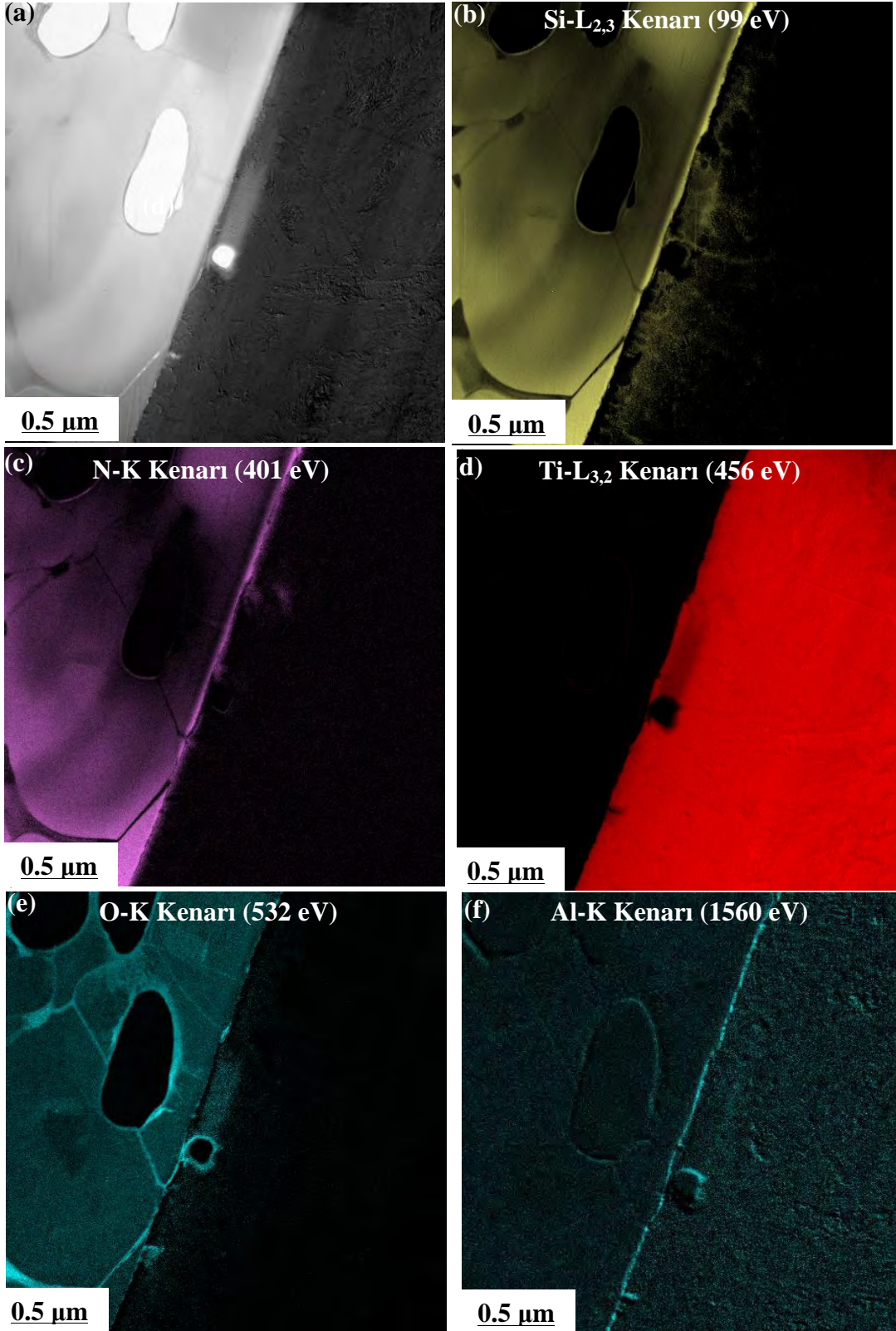
5.2.2.1. Isıl işleme tabi tutulmamış SiAlON-Ti kaynağı

SiAlON-Ti'den FIB tekniği ile hazırlanan numunenin 200 kV'da çekilen TEM-BF görüntüleri, aynı alanın elastik ve filtrelenmiş görüntüsü, kalınlık haritası ve "A-B" noktaları ile gösterilen sarı çizgi boyunca arayüzeydeki kalınlığa bağlı değişim Şekil 5.29'da gösterilmiştir. TEM-BF görüntülerine göre arayüzeyin oldukça düzgün olduğu görülmektedir. Isıl işleme tabi tutulmamış bu numunede, seramik-metal arayüzeyinde reaksiyon tabakası gözlenen Si_3N_4 -Ti kaynağından farklı olarak homojen bir mikroyapı gözlenmiştir.

Kaynağa ait EFTEM haritalama sonuçlarına göre (Şekil 5.30 (b)) arayüzeyde reaksiyon tabakası yerine, difüzyon sonucu yoğun bir N konsantrasyonu gözlenmektedir. Analizi yapılan sistem SiAlON-Ti olduğundan ve ısıl işlem de havada gerçekleştirildiğinden dolayı, tespit edilecek fazların kimyasal analizinde yalnızca Si, N, Ti, O_2 ve Al elementleri ile ilgilenilmiş ve Şekil 30 (a-e)' de sırasıyla zero loss görüntüsü, Si-L_{2,3} (99 eV) N-K (401 eV), Ti-L_{3,2} (456 eV) ve O-K (532 eV) ve Al-K (1560 eV) elementlerine ait EFTEM-3 pencere elementel haritalama sonuçları gösterilmektedir. Buna göre, SiAlON'dan belirgin bir şekilde Si ve N'un Ti aratabaka tarafına doğru difüzyonunun gerçekleştiği görülmektedir. Si_3N_4 -Ti kaynağında N'un arayüze ve aratabakanın iç kısımlarına doğru difüzyonu sonucu dentritik şekilli Ti_xN_y ve Si difüzyonu sonucu Ti_xSi_y formunda yeni fazların oluştuğu tespit edilmişti. Ancak SiAlON-Ti kaynağı için aratabakanın alanına bağlı olarak deşarj işlemi sırasında oluşan yetersiz enerji nedeni ile, difüzyon için itici güç olan sıcaklığın, bu tür fazların oluşumu için yetersiz kaldığı ve sadece arayüzeyde nm mertebesinde ince bir reaksiyon tabakası oluşturduğu görülmektedir. Si' un ise aratabaka içerisinde Si-Ti'ce zengin yeni bölgelerin oluşumuna sebep olduğu görülmektedir. Bu bölgeler; Şekil 5.31' deki Si-L_{2,3}, N-K ve O-K kenarlarına ait EFTEM-3 pencere RGB kompozit elementel haritası üzerinde oklar ile gösterilmiştir. Buna göre; kırmızı olarak görülen bölgeler azotça zengin arayüzey bölgesini, yeşil olarak görülen bölgeler Si'ca zengin fazları ve mavi ile görülen tane sınırı ve üçlü noktalarda ise O_2 'ce zengin bölgeleri temsil etmektedir.

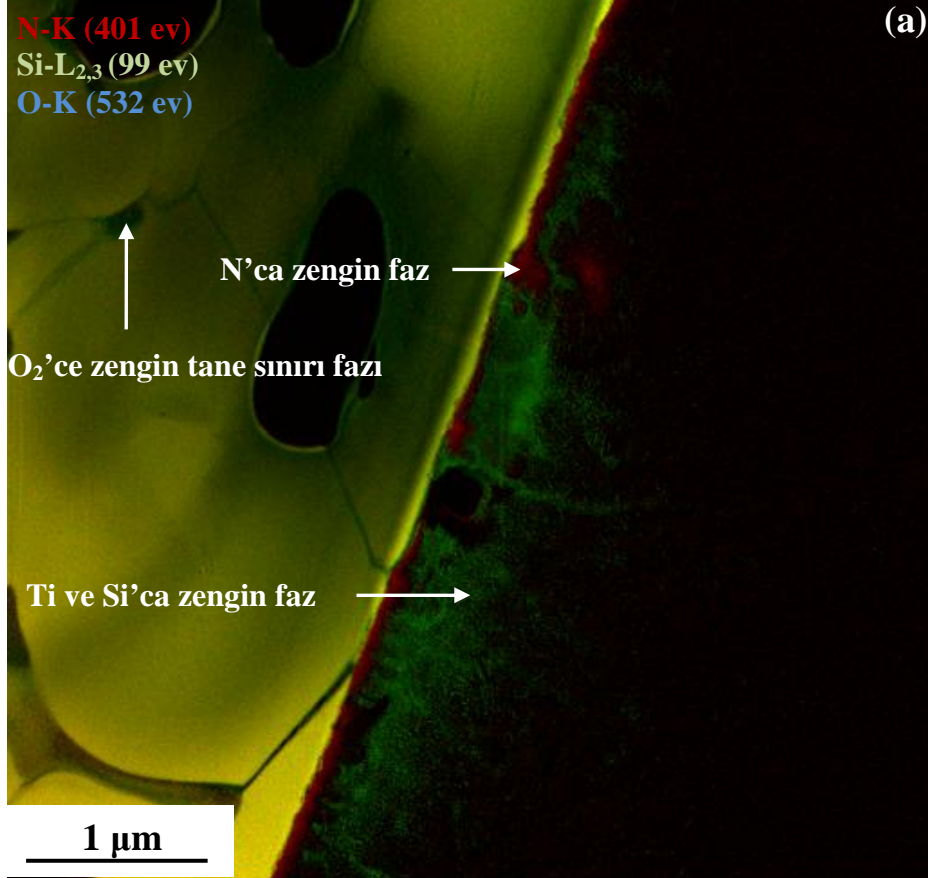


Şekil 5.29. (a) SiAlON-Ti kaynağının TEM-BF görüntüsü (b) elastik görüntü, (c) filtrelenmiş görüntü, (d) kalınlık haritası ve (e) A-B çizgisi boyunca kalınlık değişimi



Şekil 5.30. SiAlON-Ti numunesinin: (a) Zero Loss görüntüsü (20 eV) (b) Si-L_{2,3} (c) N-K (d) Ti-L_{3,2} e) O-K kenarlarına ait EFTEM-3 pencere elementel haritaları

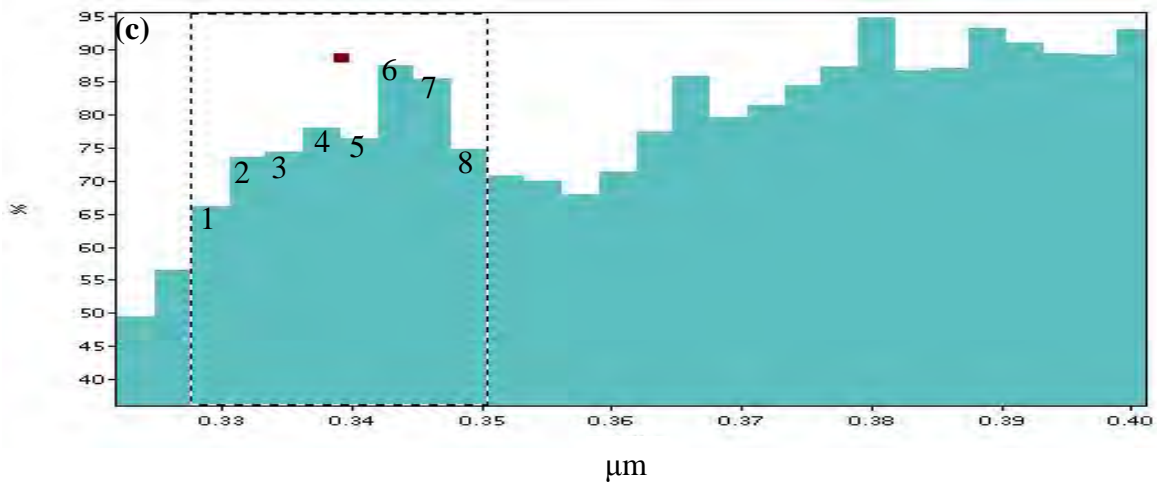
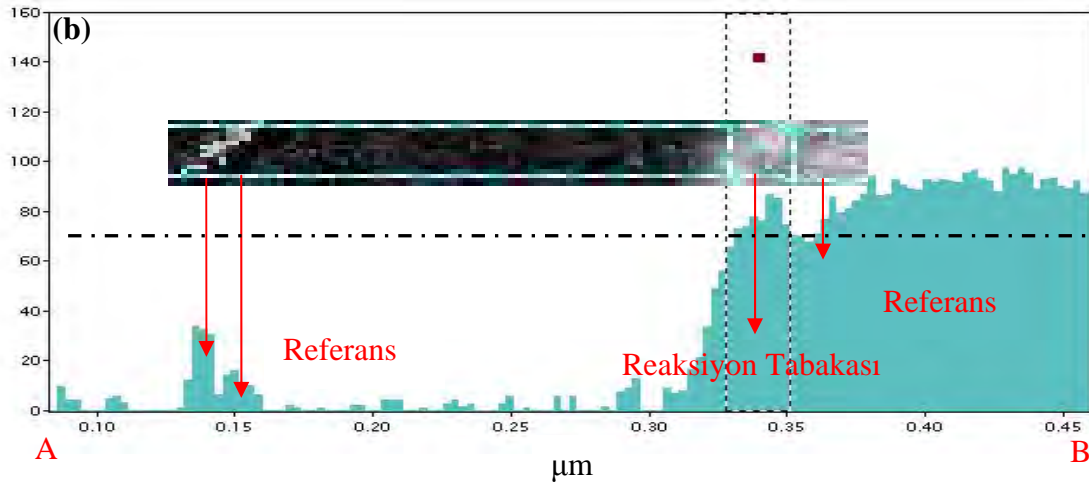
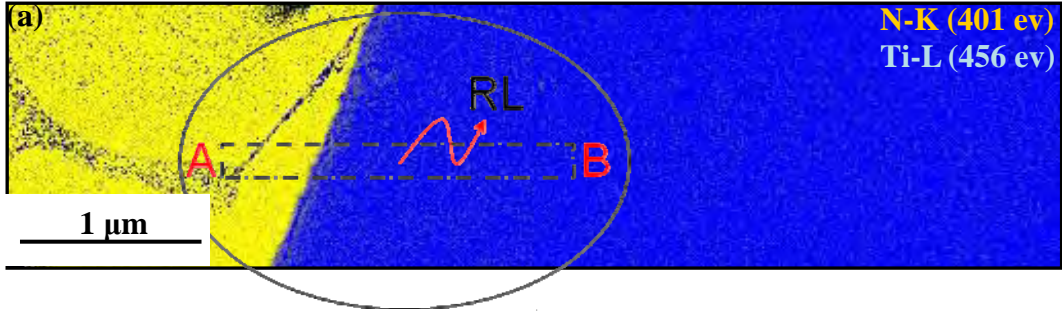
EFTEM-3 pencere elementel haritalama tekniği ile arayüzeyde ve Ti aratabakada tespit edilen bu yeni oluşumların kantitatif olarak hangi bileşiklere ait olduklarını belirlemek için EFTEM-SI ve EFTEM-SI-EELS elementel haritalama teknikleri kullanılmıştır.



Şekil 5.31. SiAlON-Ti numunesinde oluşan çeşitli fazları gösteren EFTEM-3 pencere elementel haritaları

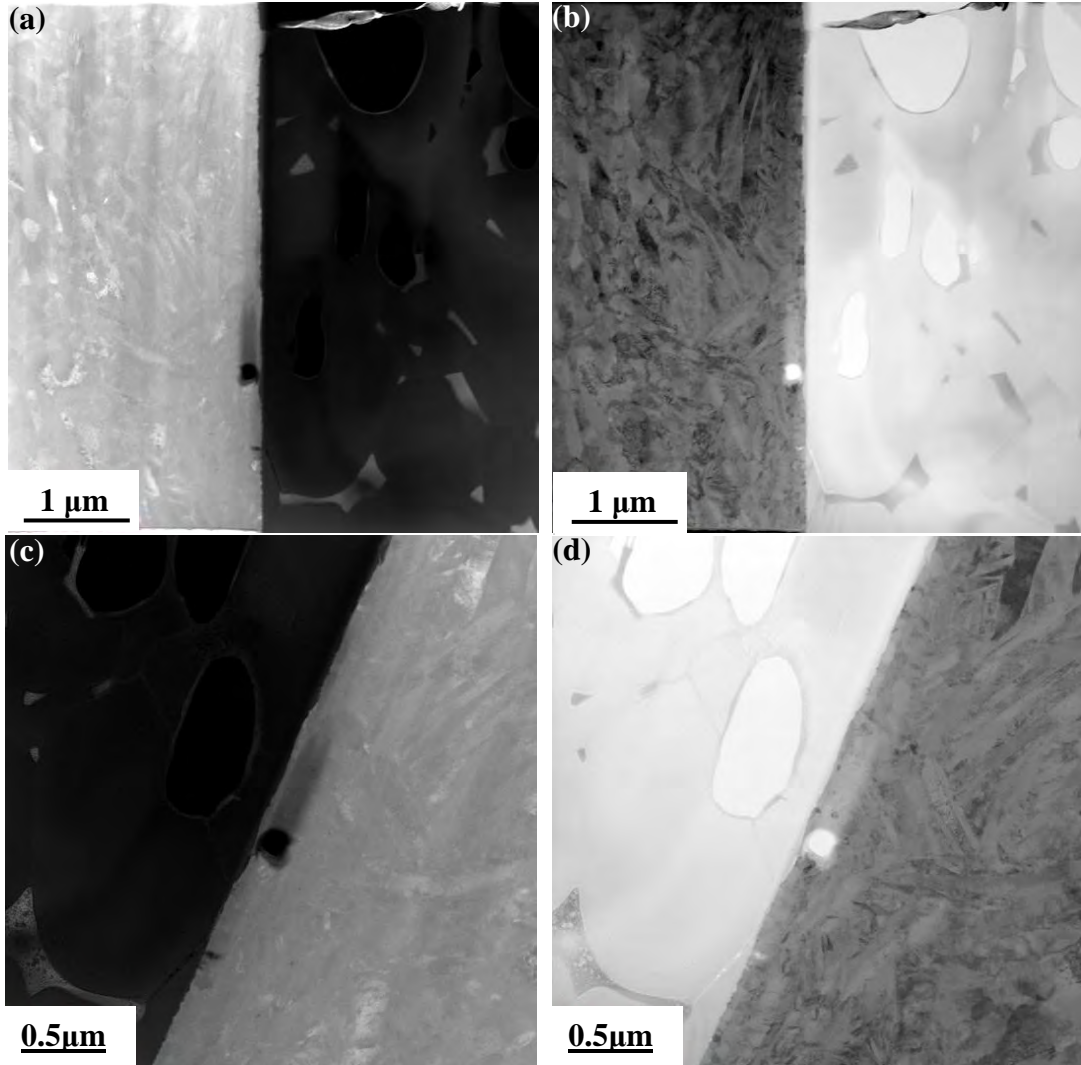
Şekil 5.32 (a-c)'de sırasıyla, 50-650 eV arasındaki EFTEM-SI'dan N-K ve Ti-L_{3,2} kenarları için kantitatif EELS elementel haritası, bu harita üzerinde ve "A-B" ile noktaları arasında kalan siyah kesikli çizgi ile gösterilen alan boyunca elde edilen Ti/N relatif konsantrasyonunu veren spektrum ve reaksiyon tabakasına karşılık gelen aynı spektrumda, 8 pikselin ortalaması alınarak verilen spektrum gösterilmektedir. Şekil 5.32'de, arayüzey boyunca görülen N yoğunlaşmasının yanı sıra, "A-B" alanı boyunca alınan kesite karşılık gelen referans noktalar ve reaksiyon tabakasına göre, reaksiyon tabakası üzerinde ve seramikteki tane sınırı

ve üçlü noktalarda Ti piklerinin şiddetini arttırdığı görülmektedir. Reaksiyon tabakasına karşılık gelecek bölgenin spektrumundaki Ti piklerinin ortalama piksel değerlerine bakıldığında bu fazın Ti_3N kompozisyonu olduğu görülmektedir.



Şekil 5.32. (a) SiAlON-Ti numunesi için EFTEM-SE-EELS (Ti-L 456 eV) kantitatif haritalama (b,c) A-B arasındaki kırmızı çizgi boyunca Ti/N relatif kompozisyonunu veren kantitatif çizgi analizi

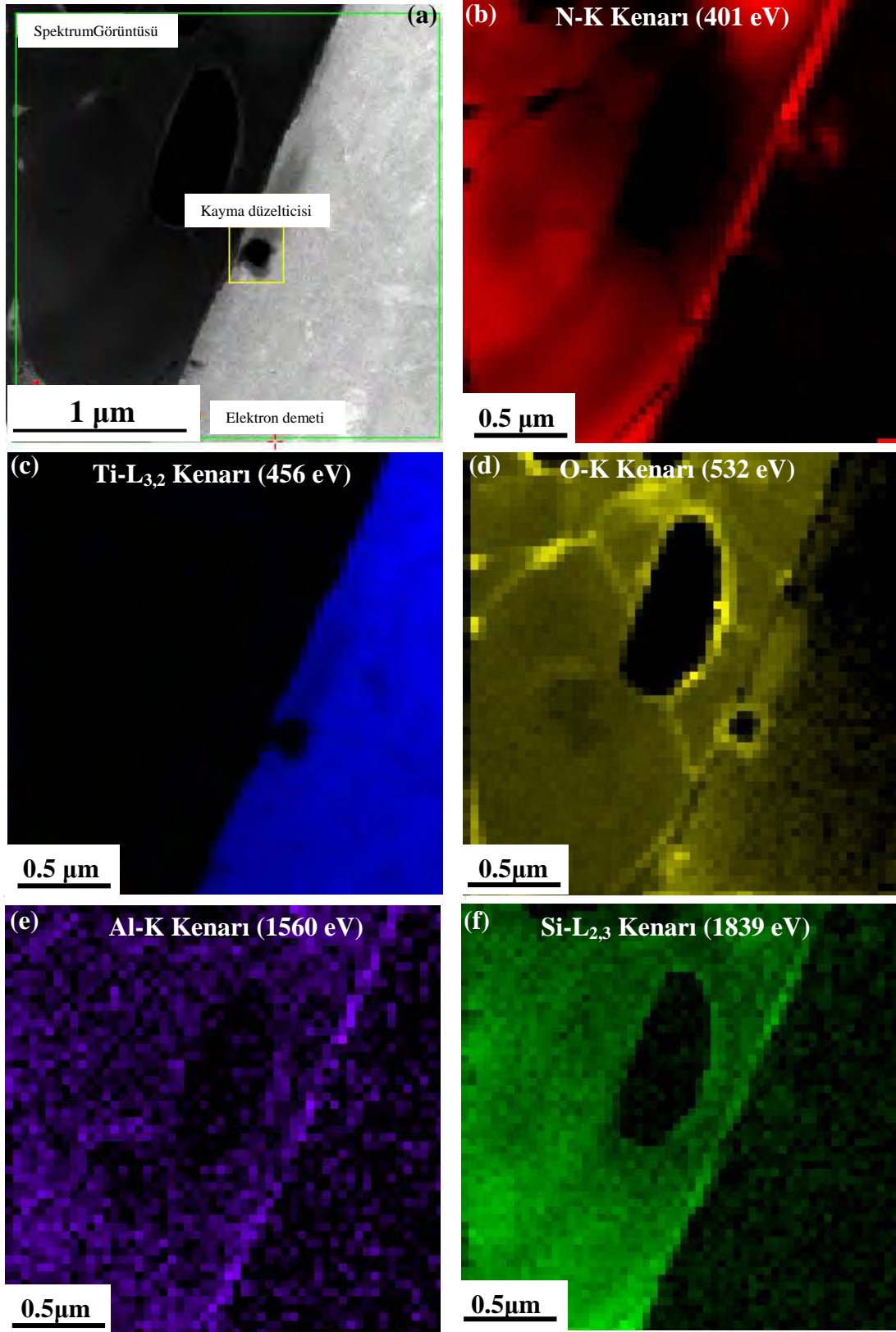
Şekil 5.33 (a-d)'de farklı büyütme değerlerinde ve aratabakanın seramiğe komşu diğer tarafından elde edilmiş STEM-HAADF ve BF görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.33 (a-c)'deki HAADF görüntüleri incelendiğinde; FIB tekniği uygulanarak hazırlanmış SiAlON-Ti kaynağının arayüzeyinde, Si₃N₄-Ti kaynağında olduğu gibi aratabaka içerisinde beyazdan griye farklı kontrastlarda değişen ve net bir reaksiyon tabakasına karşılık gelen faz oluşumları görülmemektedir. Ancak üçlü noktalarda, etrafını çevreleyen tanelere göre daha açık renkteki kontrast, bu bölgelerin daha ağır elementlerce zengin olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.33. Farklı büyütmelerdeki SiAlON-Ti numunesinin (a,c) STEM-HAADF ve (b,d) STEM-BF görüntüleri

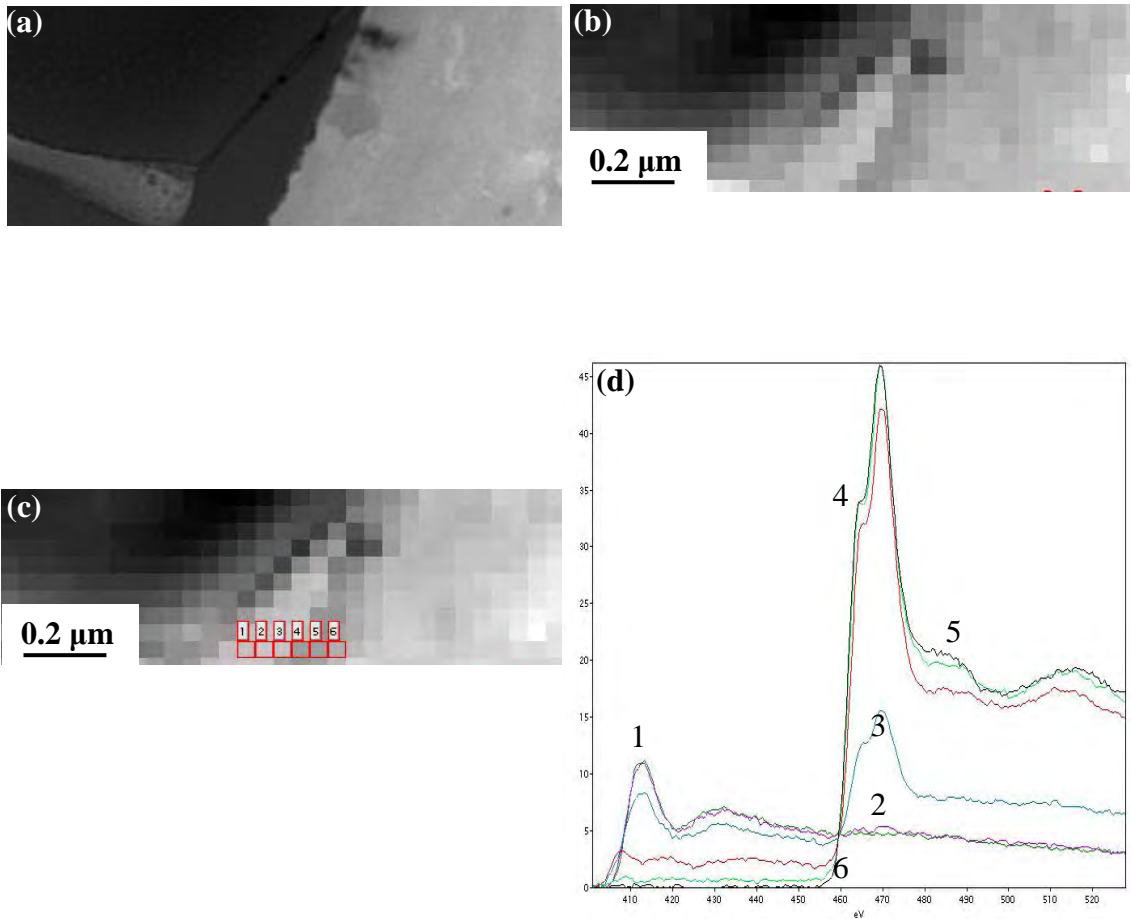
Şekil 5.33 (b-d)'deki STEM-BF görüntüsüne göre ise, Şekil 5.33 (a-c)'deki STEM-HAADF görüntüsündeki ilgili bölgelerin burada zıt kontrast gösterdiği dikkati çekmektedir. Böylece, STEM-HAADF ve BF görüntüleri ile Ti aratabaka içerisinde farklı fazların oluşturduğu 'atomik kontrast görüntüleme' tekniği ile kalitatif olarak karakterize edilmiştir.

Şekil 5.34 (a)'de Si_3N_4 -Ti kaynak malzemesinin arayüzeyini gösteren STEM-HAADF görüntüsü görülmektedir. Şekil 5.34 (a) üzerinde spektrum görüntüsü olarak gösterilen yeşil bölgede, STEM-SI veri küpünün oluşturacağı alanı temsil etmektedir. Şekil 5.34 (a) üzerinde 'Kayma Düzelticisi' olarak gösterilen sarı bölge ise, veri küpünün oluşturulması esnasında elektron demetinin veya numunenin nano-metrik seviyede bile yön değiştirmesini engellemek amacı ile uygulanan kayma düzelticisinin referans noktasını belirtmektedir. Şekil 5.34 (b-f)'de ise sırasıyla STEM-SI görüntüsünden çıkartılan N-K (401 eV), Ti-L_{3,2} (456 eV) ve O-K (532 eV), Al-K(1560 eV) ve Si-L_{2,3} (1839 eV), elementlerine ait kalitatif STEM-SI-EELS elementel haritaları verilmiştir. Bu analizde de, N, O₂; Al ve Si'un Ti aratabakaya difüzyonu görülmektedir. Ayrıca, Şekil 34 (b-f)'de verilen her bir kalitatif EELS elementel haritası detaylı bir şekilde incelendiğinde, SiAlON-Ti arayüzeyinde N'ca zengin yaklaşık 50 nm kalınlığındaki reaksiyon tabakası ve EFTEM sonuçlarında olduğu gibi tane sınırı ve üçlü noktalarda yoğun bir O₂ konsantrasyonu, aratabaka boyunca ise Si elementinin varlığı görülmektedir. Elde edilen bu sonucun, SiAlON-Ti kaynağının Şekil 5.30'da gösterilen EFTEM-3 pencere elementel haritalama sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür. STEM-SI-EELS ve EFTEM-3 pencere elementel haritalama teknikleri ile arayüzeyde ve Ti aratabakada kalitatif olarak tespit edilen bu yeni oluşumların kimyasal bileşimlerini kesin olarak belirlemek için STEM-SI-EELS kantitatif elementel haritalama tekniği uygulanmıştır. Şekil 5.35 (a)'de halkasal karanlık alan görüntüsü, STEM-SI-EELS görüntüsü, bu görüntü üzerinde numaralarla belirtilmiş alan ve pik dağılımını veren spektrum gösterilmektedir. Buna göre, seramikten Ti aratabakaya doğru ilerledikçe, 1-7 arasındaki değişim incelendiğinde, 1 nolu pikselde N, 2 nolu pikselde Ti'un belirmeye başladığı, 3'de görünür hale geldiği, 4 numaralı pikselin ise tam olarak reaksiyon tabakasına karşılık geldiği görülmektedir.

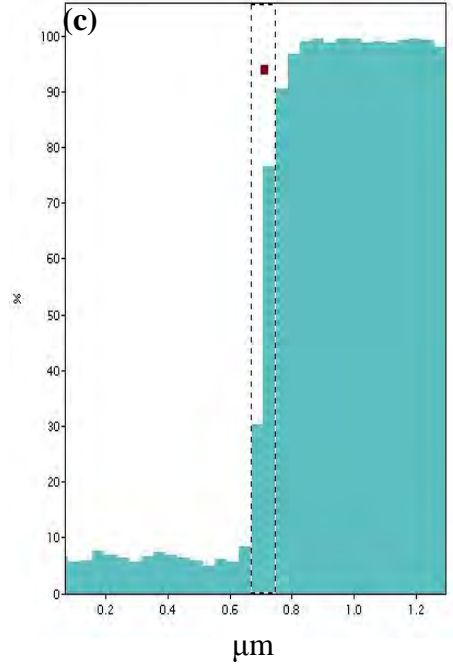
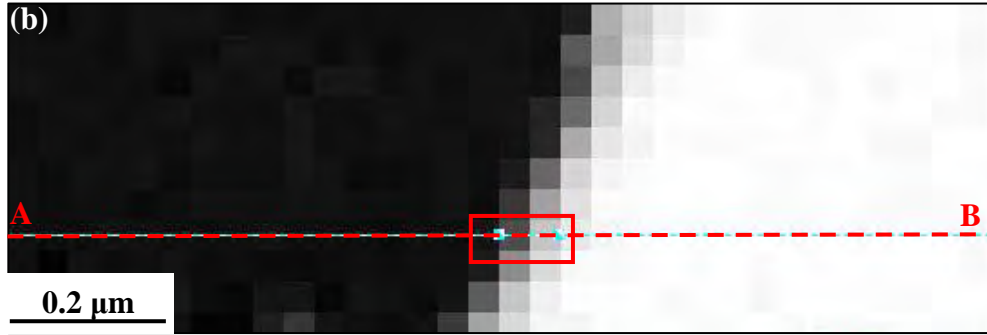
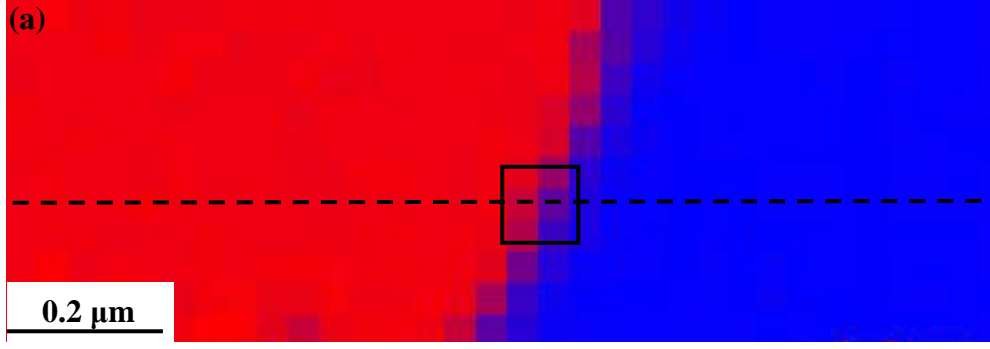


Şekil 5.34. (a) SiAlON-Ti numunesinin STEM-HAADF görüntüsü ve (b) Al-L (c) N-K (d) Ti-L_{3,2} (e) O-K ve (f) Si-L_{2,3} kenarlarına ait STEM-SI-EELS elementel haritaları

5 ve 6 numaralı piksellerde ise artık N piki görülmemekte, bu kısım aratabaka üzerine denk geldiğinden sadece Ti piklerindeki artış gösterilmektedir. 4 numaralı noktadan elde edilen EELS spektrumu, spektrum görüntüsünden çıkartıldığında, Şekil 36 (b-c)'de verilen kantitatif STEM-SI-EELS hartitasına göre "A-B" noktaları ile gösterilen mavi çizgi üzerinde reaksiyon tabakasına karşılık gelen ve kırmızı ile gösterilen alanının kompozisyonu Şekil 5.36 (c)'de spektrumda gösterilmektedir. Spektrumda kesikli çizgilerle gösterilen ve reaksiyon tabakasının başlangıç ve bitiş noktalarına karşılık gelen alan boyunca Ti ve N piklerine göre, reaksiyon tabakasının Ti_3N kompozisyonunda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca seramik kısımdaki Ti/N relatif konsantrasyonu %5-%95 iken, aratabakada ise %95-%5 şeklindedir.



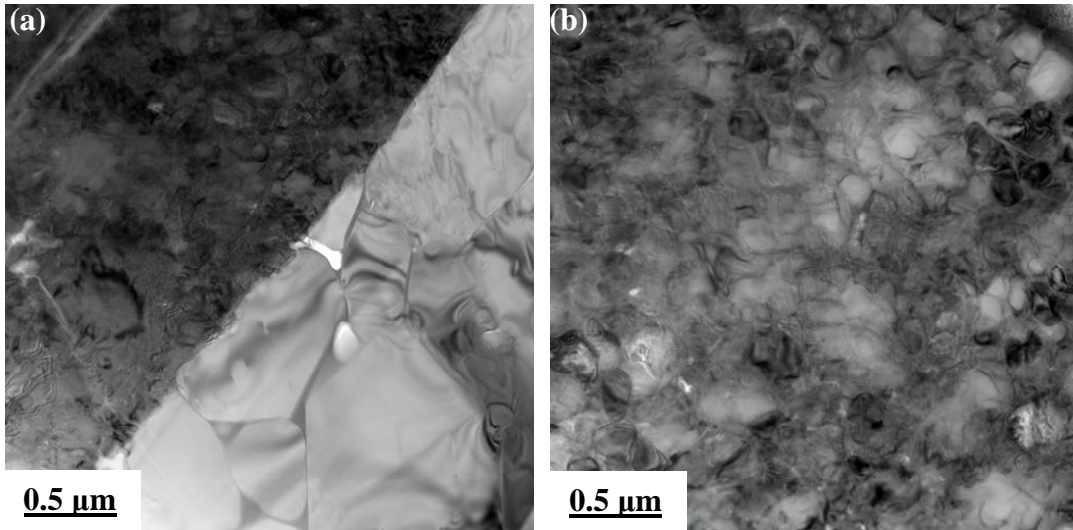
Şekil 5.35. SiAlON-Ti numunesinin: (a) STEM-halkasal alan görüntüsü, (b) STEM spektrum görüntüsü, (c) STEM spektrum görüntüsü üzerinde numaralandırılmış bölgeler, (d) Numaralandırılmış bölgelerdeki elementel değişim



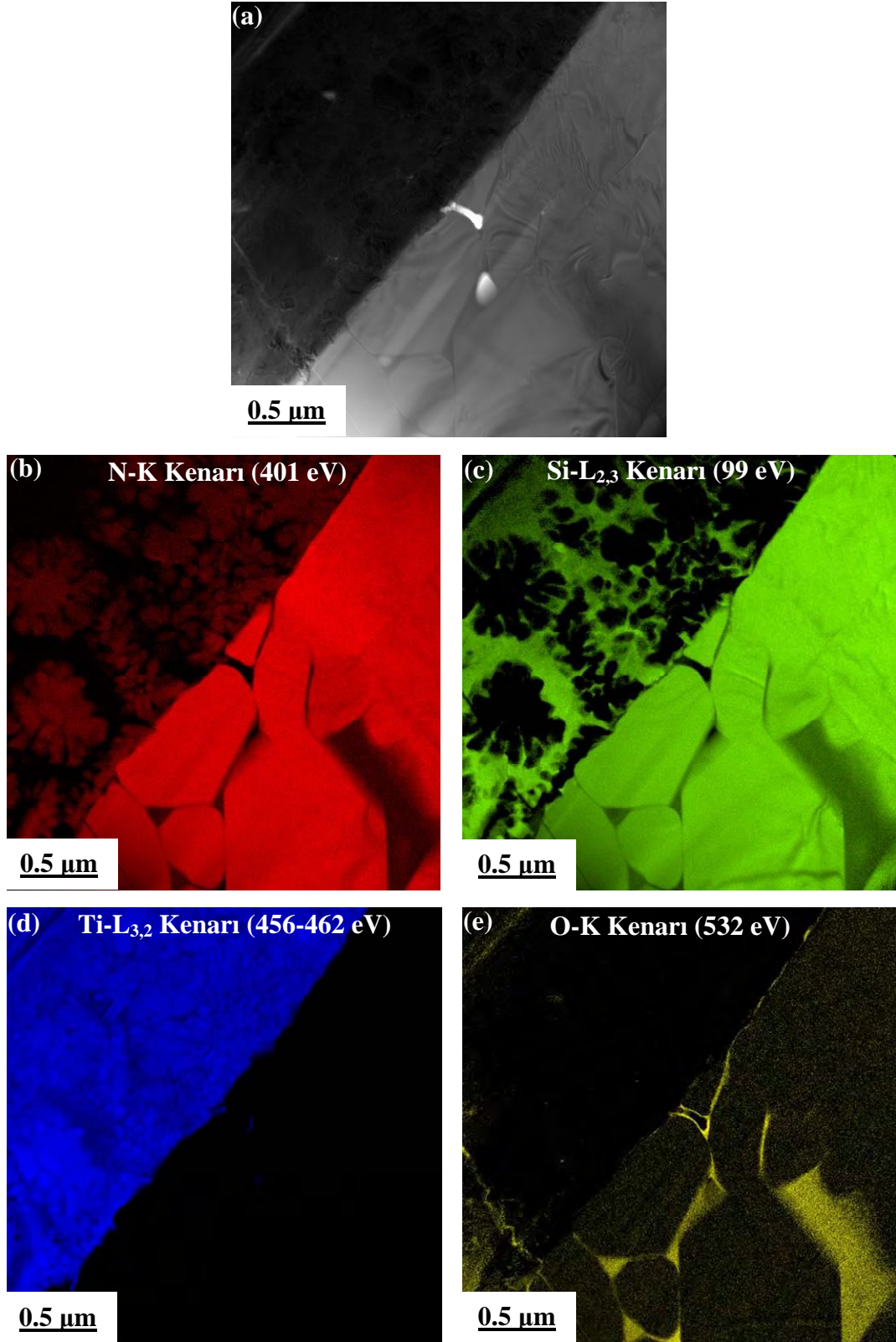
Şekil 5.36. SiAlON-Ti numunesinin: (a) Kantitatif STEM-SI-EELS haritası, (b) A-B ile gösterilen çizgi ve kırmızı dikdörtgen ile gösterilen kantitatif STEM-SI-EELS haritası, (c) Spektrum üzerinde kesikli çizgilerle gösterilen alan boyunca Ti/N konsantrasyon oranı

5.2.2.2. 900°C’ de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş SiAlON-Ti kaynağının TEM teknikleri ile karakterizasyonu

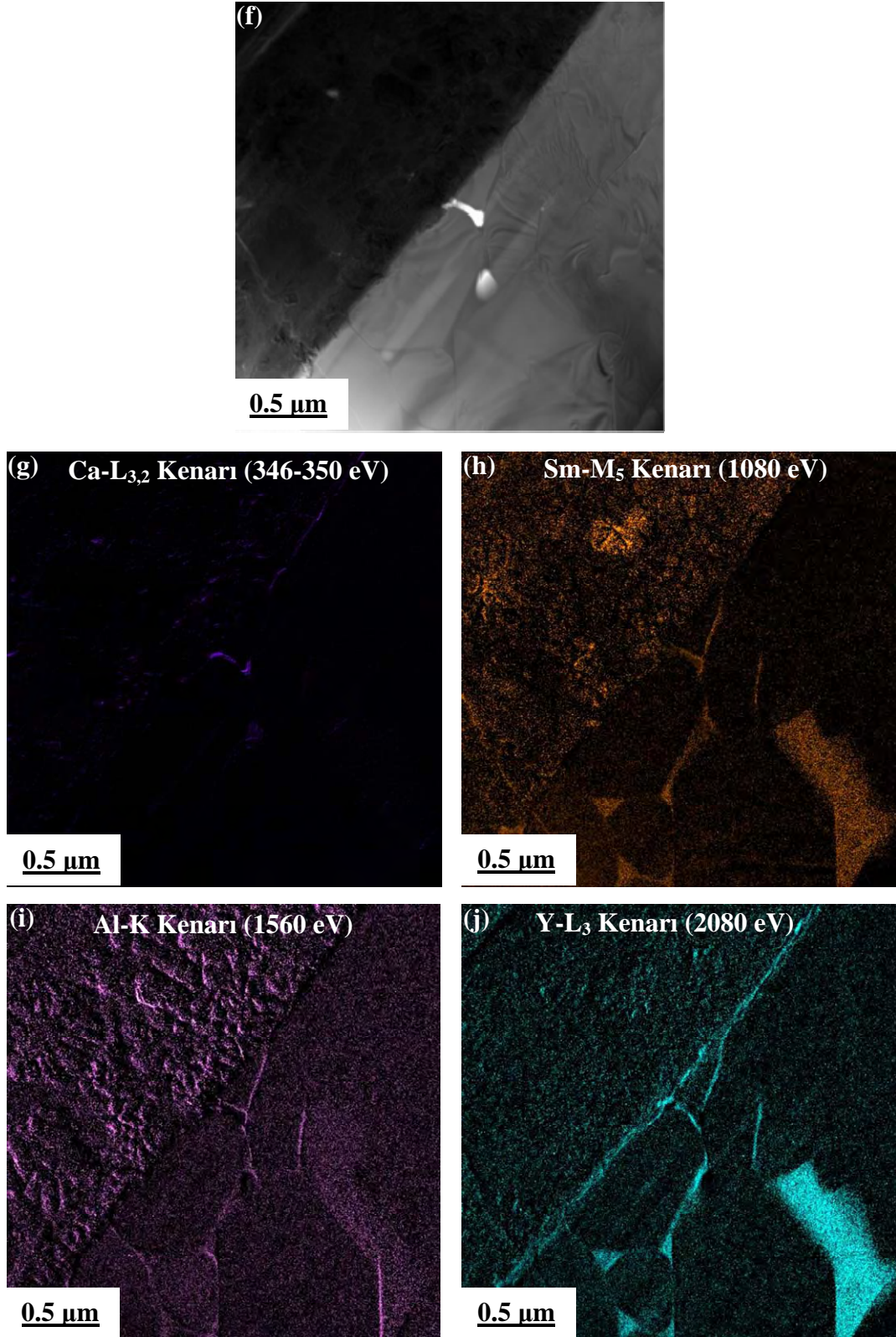
900°C’ de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş SiAlON-Ti kaynağının 200 kV’da çekilen TEM-BF görüntüleri Şekil 5.37’de verilmiştir. TEM-BF görüntülerine göre SiAlON ile Ti aratabakanın kapasitör deşarj tekniği ile başarılı bir şekilde birbirine kaynaklandığı görülmektedir. Arayüzey oldukça düzgün olup, çatlak içermemektedir. 900°C’deki ısıl işlem sonucunda Ti aratabakanın, arayüzeye yakın kısmında siyah, beyaz renkte ve genellikle küresel şekilli farklı fazların oluştuğu Şekil 5.37’de görülmektedir. Bu faz oluşumları Ti aratabakaya ait TEM-BF görüntülerine (Şekil 5.37 (b)) bakıldığında ise çok daha detaylı bir biçimde görülebilmektedir. Si₃N₄-Ti numunesine benzer şekilde aydınlık alan görüntüsünde belli olan fazların kimyasal kompozisyonunu açıklayabilmek için, SiAlON-Ti numunesine de EFTEM-3 pencere elementel haritalama tekniği uygulanmıştır. Buna göre Şekil 5.38 (a-e) ve Şekil 5.39 (f-j)’da sırasıyla zero loss görüntüsü, N-K (401 eV), Si-L_{2,3} (99 eV), Ti-L_{3,2} (456 eV), O-K (532 eV), Ca-L_{3,2} (346-350 eV), Sm-M₅ (1080 eV), Al-K (1560 eV) ve Y-L₃ (2080 eV) kenarları verilmiştir.



Şekil 5.37. 900°C’de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş SiAlON-Ti kaynağının TEM/BF görüntüleri: a) Arayüzey ve b) Ti aratabaka



Şekil 5.38. 900°C'de 1 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuş SiAlON-Ti numunesinin a) Zero Loss görüntüsü (20 eV) b) N-K c) Si-L_{2,3} d) Ti-L_{3,2} e) O-K kenarlarına ait EFTM-3 pencere elementel haritaları



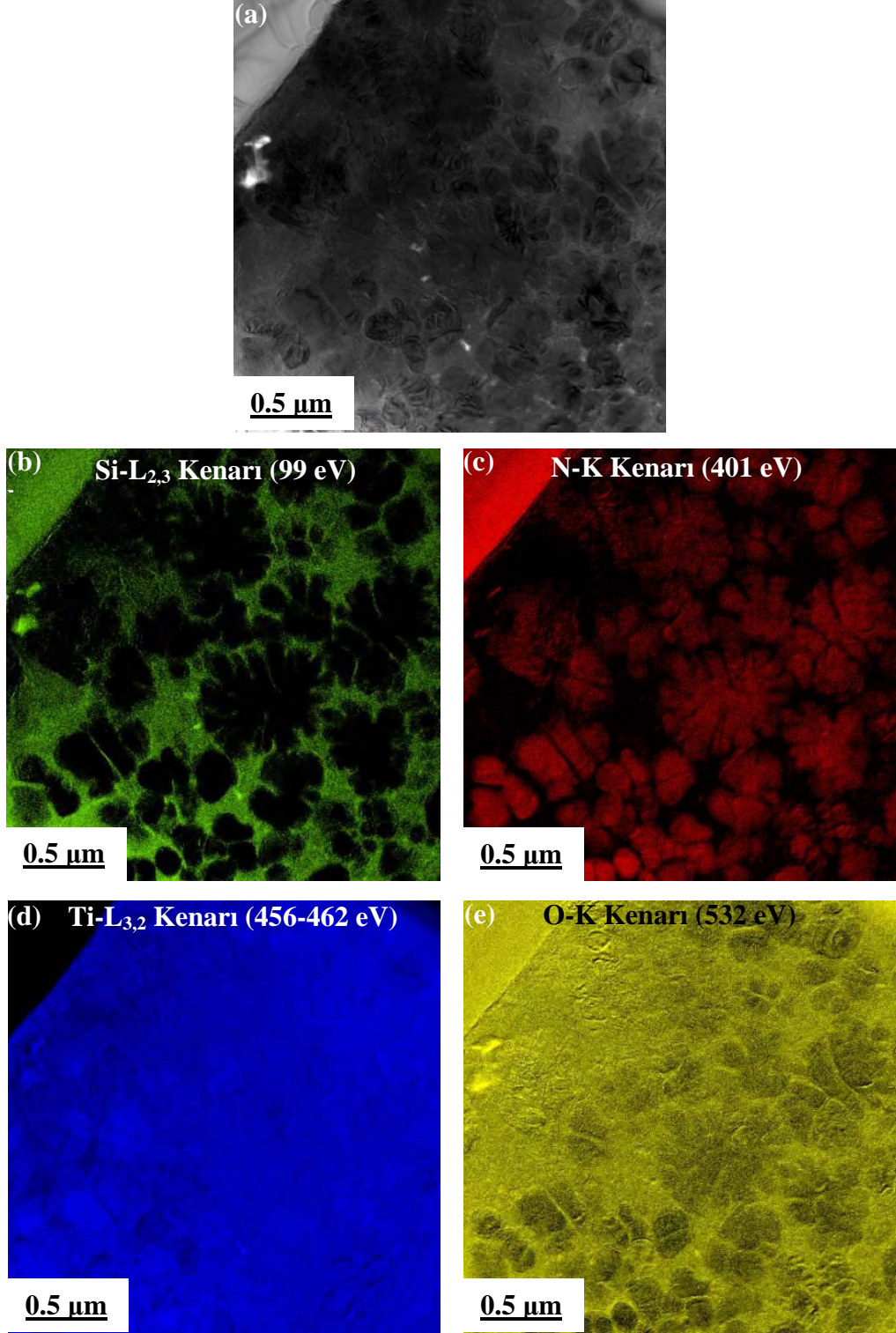
Şekil 5.39. (Devam) 900°C'de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş SiAlON-Ti numunesinin f) Zero Loss görüntüsü (20 eV) g) Ca-L_{3,2} h) Sm-M₅ i) Al-K j) Y-L₃ kenarlarına ait EFTM-3 pencere elementel haritaları

Şekil 5.40 (b-e)'de ise Ti_xN_y formunda oluşan dentritik şekilli yeni fazların, Ti aratabaka içersindeki dağılımlarını belirlemek için Ti aratabaka tarafından Si-L_{2,3}, N-K, Ti-L_{3,2} ve O-K kenarlarına ait EFTEM-3 pencere elementel haritalama sonuçları gösterilmektedir.

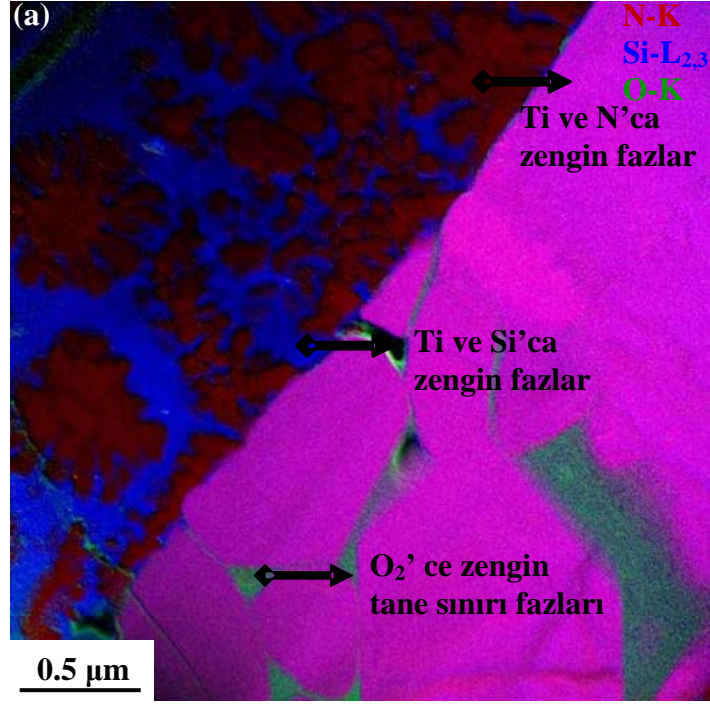
Buna göre, SiAlON kısımdan Si ve N'un şiddetli bir şekilde Ti aratabakaya doğru difüzyonunun gerçekleştiği görülmektedir. N'un arayüzeye ve aratabakanın iç kısımlarına doğru difüzyonu sonucu dentritik şekilli Ti_xN_y formunda fazların oluştuğu tespit edilmiştir. Si'un ise bu dentritik şekilli oluşumların kimyasal bileşiminde yer almadığı ve aratabaka içerisinde Si-Ti ve Si-O'ce zengin yeni bölgelerin oluşumuna sebep olduğu görülmektedir. Bu bölgeler; Şekil 5.41'de N-K, Si-L_{2,3}, ve O-K kenarları ile Şekil 5.42'de ise N-K ve Si-L_{2,3} kenarlarına ait EFTEM-3 pencere RGB (RedGreenBlue) kompozit elementel haritası üzerinde oklar ile gösterilmektedir. Şekil 5.41'de Ti ve N'ca zengin bölgeler dentritik yapıda olup aratabaka üzerinde bordo renkle, Ti ve Si'ca zengin bölgeler ise gene aratabaka üzerinde mavi okla gösterilmektedir. Ayrıca O₂'ce zengin tane sınırı fazları belirtilmiştir. Şekil 5.42'de ise, kırmızı olarak görülen bölgeler Ti_xN_y formunda oluşan dentritik şekilli yeni fazları, küresel şekilli açık yeşil olarak görülen bölgeler Si ve O' ce zengin fazları, dentritik ve küresel şekilli fazların arasında kalan koyu yeşil bölgeler ise Si ve Ti' ca zengin çok az şiddette N içeren fazları temsil etmektedir.

Elde edilen sonuçlara göre, Ti_xN_y formundaki dentritik şekilli yeni fazların Ti aratabakanın iç kısımlarında bile oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 5.42'de N-K ve Si-L_{2,3} kenarları kullanılarak elde edilen kompozit EFTEM-3 pencere elementel haritasına bakıldığında ise Şekil 5.38'de arayüzeye yakın bölgelerde oluştuğu tespit edilen Ti_xN_y formunda oluşan dentritik şekilli yeni fazların, bunların arasında kalan bölgelerde Si ve Ti'ca zengin çok az şiddette N içeren fazların ve genellikle küresel şekilli olan Si ve O₂'ce zengin bölgelerin, Ti aratabakanun iç kısımlarında da oluştuğu görülmektedir.

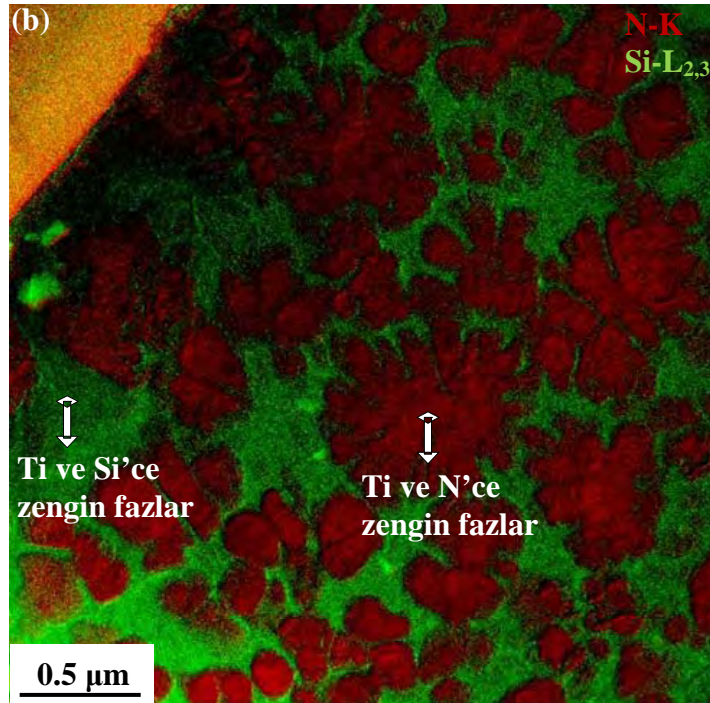
Şekil 5.43 (a-c)'de sırasıyla, 50-650 eV arasındaki EFTEM-SI'dan elde edilen N-K ve Ti-L_{3,2} kenarlarının kantitatif EELS elementel haritaları ve Şekil 5.43 (a)'deki sarı noktadan elde edilen atomca % Ti ve % N miktarı gösterilmektedir.



Şekil 5.40. 900°C'de 1 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuş SiAlON-Ti numunesinin EFTEM-3 pencere elementel haritaları: a) Zero Loss görüntüsü b) Si-L_{2,3} Kenar c) N-K Kenar d) Ti-L_{2,3} Kenar e) O-K Kenar



Şekil 5.41. 900°C'de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş SiAlON-Ti numunesinde oluşan çeşitli fazları gösteren EFTEM 3 pencere elementel haritaları



Şekil 5.42. 900°C'de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş SiAlON-Ti numunesinde Ti aratabaka kısmında oluşan çeşitli fazları gösteren EFTEM-3 pencere elementel haritaları

Şekil 5.43 (a) detaylı bir şekilde incelendiğinde, Ti'un aratabakadan hareket ederek iki SiAlON tanesi arasında bulunan tane sınırları boyunca üçlü nokta tane sınırı fazları ve SiAlON' a difüzyonunun gerçekleştiği tespit edilmiştir.

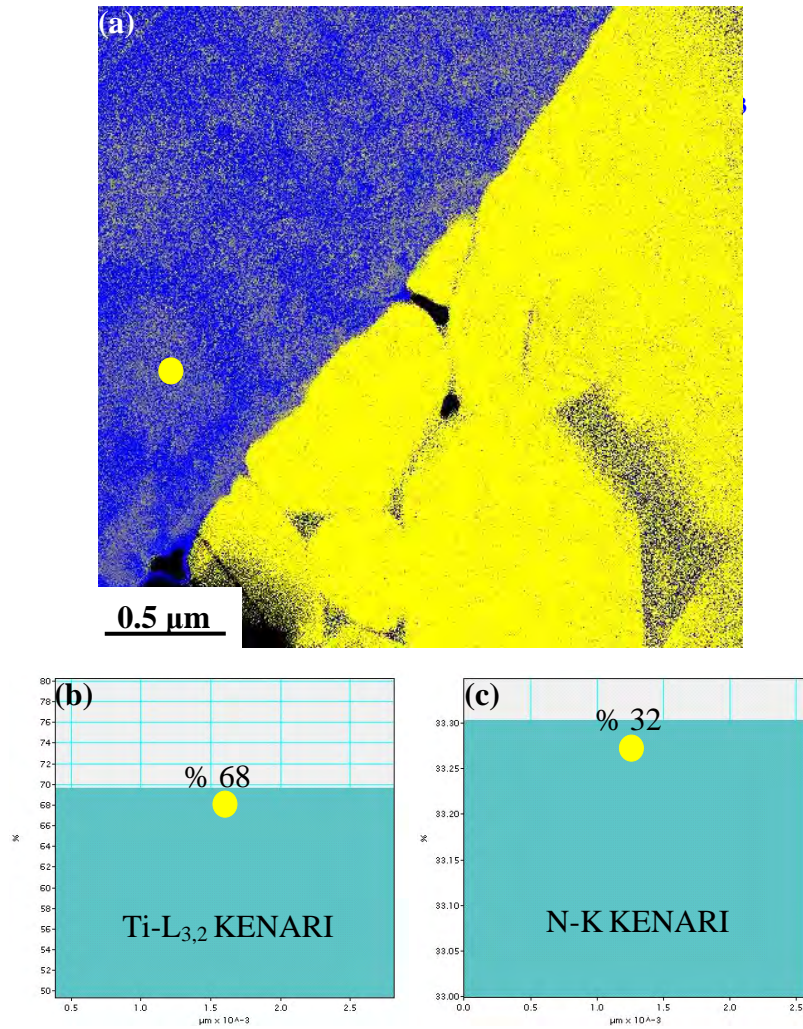
Si₃N₄-Ti kaynağına benzer şekilde, Şekil 5.43 (b,c) incelendiğinde ise, Şekil 5.43 (a)'de aratabakada sarı ile gösterilen noktadan elde edilen atomca % Ti miktarının yaklaşık 70 atomca % N miktarının ise 35 olduğu saptanmıştır. Bunun anlamı, aratabakadaki dentritik şekilli fazın kimyasal bileşiminin Ti₂N şeklinde olduğudur.

Şekil 5.44 (a,b)'de FIB tekniği ile hazırlanan SiAlON-Ti numunesine ait STEM-HAADF ve BF görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 5.44 (a)'deki HAADF görüntüsü incelendiğinde; SiAlON'un Ti ile başarılı bir şekilde kaynaklandığı ve Si₃N₄-Ti kaynağına benzer şekilde, Şekil 5.44 (a)'deki STEM-HAADF görüntüsüne göre 900 °C'deki 1 saat ısıtılardan sonra Ti aratabaka içerisinde daha beyaz kontrasta ve dentritik şekilli ayrıca Ti'dan daha düşük kontrasta sahip tamamen siyah gözükken farklı faz veya fazların olduğu açık bir şekilde görülebilmektedir. Şekil 5.44 (b)'deki STEM-BF görüntüsüne bakıldığında ise Şekil 5.44 (a)'deki STEM-HAADF görüntüsündeki ilgili bölgelerin burada zıt kontrast gösterdiği kolayca dikkati çekmektedir. Böylece, STEM-HAADF ve BF görüntüleri ile Ti aratabaka içerisinde 900°C'de ısıtılardan sonra farklı faz veya fazların olduğu 'atomik kontrast görüntüleme' tekniği ile başarılı bir şekilde kalitatif olarak karakterize edilmiştir.

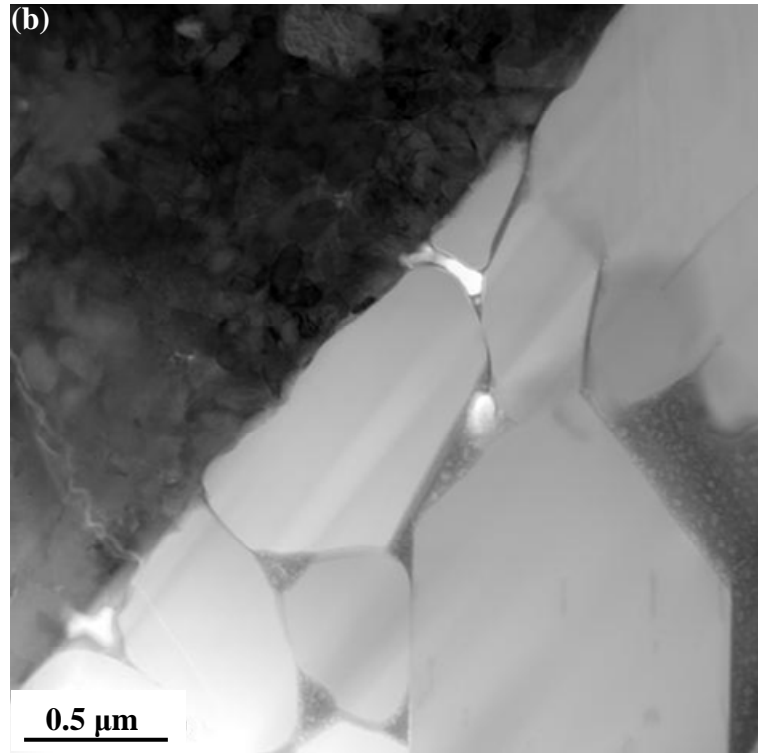
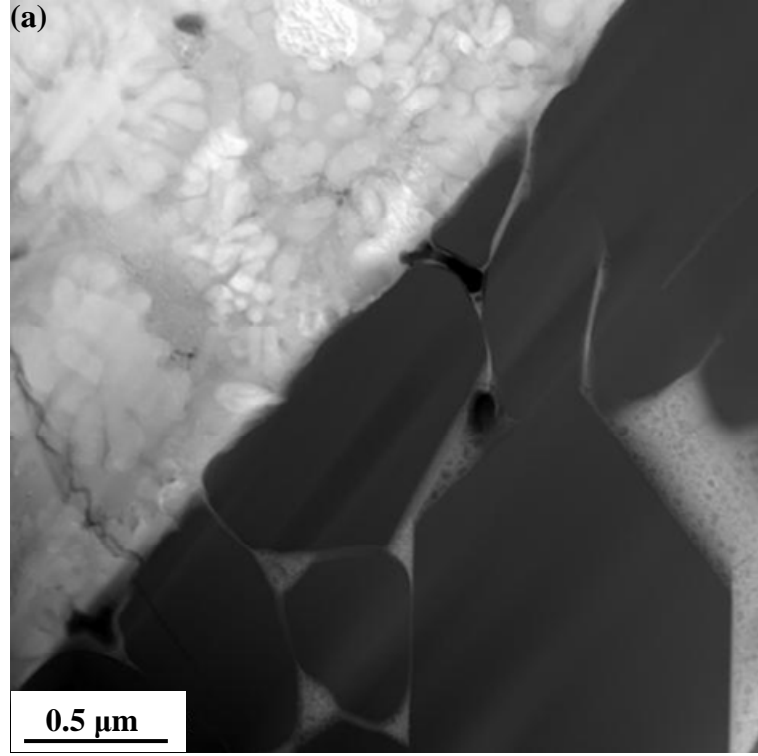
Şekil 5.45 (a,h)'de sırasıyla 900 °C'de 1 saat ısıtılardan tabii tutulmuş SiAlON-Ti numunesinin STEM-SI görüntüsünden çıkartılan N-K (401 eV), Si-K (1839 eV), Ti-L_{3,2} (456 eV), O-K (532 eV), Ca L_{3,2} (346-350 eV), Sm-M₅ (1080 eV), Al-K (1560 eV) ve Y-L₃ (2080 eV) kenarlarına ait kalitatif STEM-SI-EELS elementel haritaları verilmiştir.

Bu analizde de Si₃N₄-Ti numunesine benzer şekilde, Si ve N'un Ti aratabakaya difüzyonu görülmektedir. Dentritik şekilli Ti_xN_y faz oluşumları ve bu fazları çevreleyen Ti ve Si'ca zengin çok az şiddette N içeren bölgeler Şekil 5.45 (a,b ve c) üzerinde Si-K, Ti-L_{3,2} ve O-K haritaları ile verilmektedir. Ayrıca, Şekil 5.45 (a-h)'de verilen her bir kalitatif EELS elementel haritası detaylı bir şekilde incelendiğinde, Si₃N₄-Ti numunesinde de gözlemlendiği gibi SiAlON-Ti

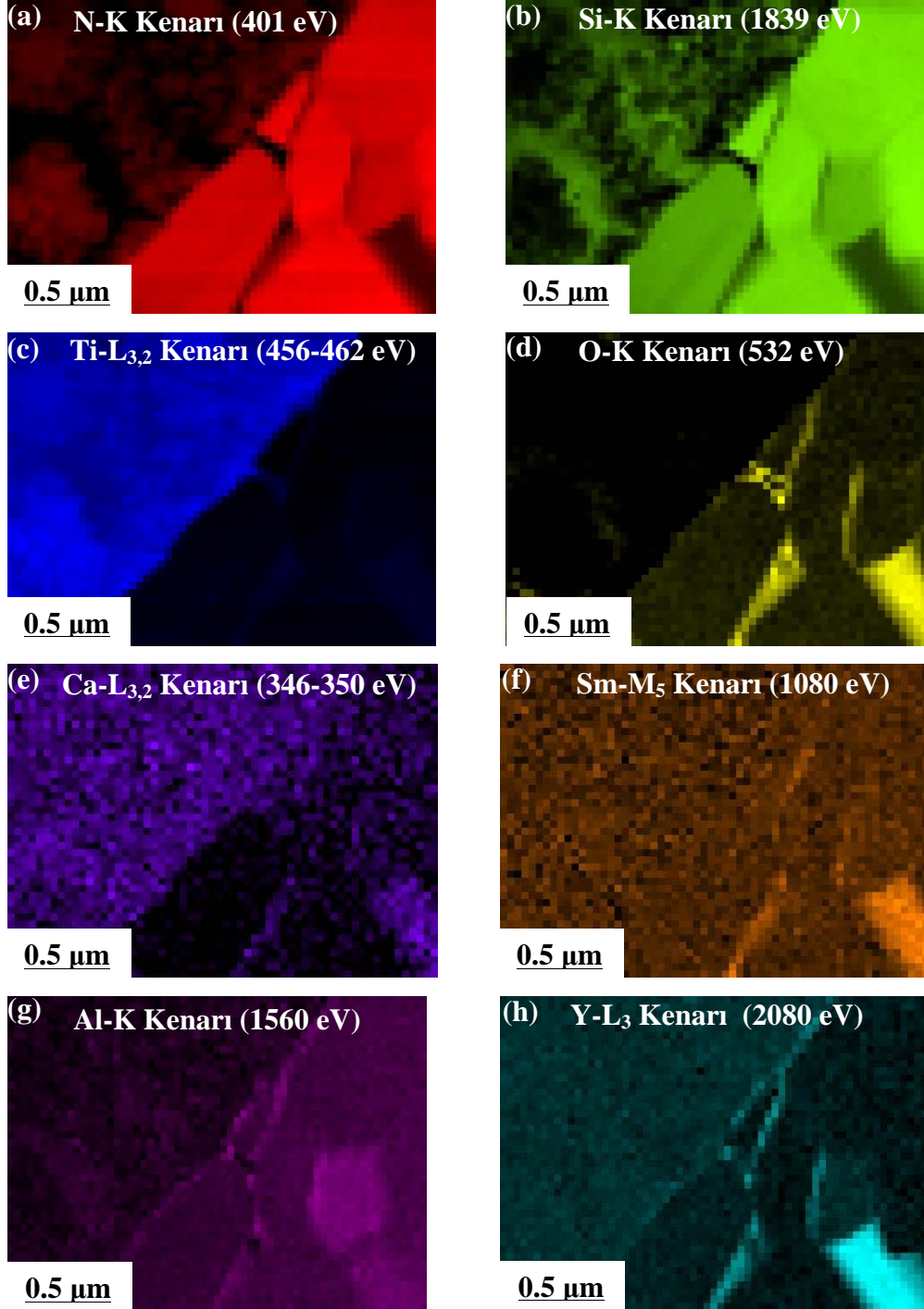
arayüzeyinin hemen hemen bütün kısmında reaksiyon tabakası şeklinde ayrıca Ti aratabakada küresel şekilli Si ve O₂'ce zengin fazlar (Si-K ve O-K haritaları) belirlenmiştir. Ayrıca, Şekil 5.45 (d,f,g ve h)'de verildiği gibi O₂, Sm, Al ve Y elementlerinin ikili ve üçlü noktalarda toplandığı ve Ti aratabakaya az miktarda difüzyonlarının gerçekleştiği söylenebilir. Ancak Ca'un aratabakaya yoğun bir şekilde difüzyonunun olduğu görülmektedir. Bu analize göre ilginç olan, özellikle Al ve Y'un reaksiyon tabakasında yoğunluk göstermeleridir. Bu sistem Si₃N₄-Ti sistemine göre daha karmaşık olduğundan, oluşabilecek olası fazlar konusunda yaklaşımda bulunmak daha güç olmaktadır.



Şekil 5.43. 900°C' de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş SiAlON-Ti numunesinin: (a) 50-650 eV arasındaki EFTEM-SI' dan elde edilen N-K ve Ti-L_{2,3} kenarlarının kantitatif EELS elementel haritaları, (b) Kırmızı noktadan elde edilen atomca % Ti miktarı, (c) Kırmızı noktadan elde edilen atomca % N miktarı



Şekil 5.44. 900°C’de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş SiAlON-Ti numunesinin STEM-HAADF (a) ve BF görüntüleri (b)



Şekil 5.45. 900 °C’de ısıtılma tabii tutulmuş SiAlON-Ti kaynak numunesinin a) N-K b) Si-L_{2,3} c) Ti-L_{2,3} d) O-K e) Ca-L_{3,2} f) Sm-M₅ g) Al-K h) Y-L₃ kenarlarına ait STEM-SI-EELS elementel haritaları

5.3. Si₃N₄-Ti ve SiAlON-Ti Kaynaklarındaki Muhtemel Arayüzey Reaksiyonları ve MT-DATA Programı ile Fazların Oluşabilirliği

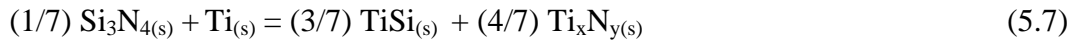
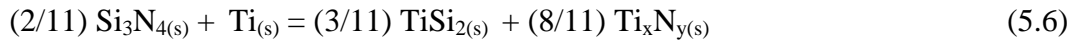
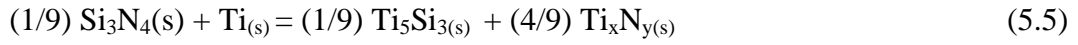
Si₃N₄-Ti ve SiAlON-Ti kaynak numunelerindeki olası reaksiyonlar sonucu gerçekleşen ve SEM/TEM teknikleri ile belirlenen fazların oluşabilirliği ve kararlılığı termodinamik yaklaşımlarla yorumlanabilir.

Isıl işleme tabi tutulmamış her iki numune için, kaynaklama sonrasında oda sıcaklığındaki muhtemel oluşumlar incelendiğinde, Si₃N₄-Ti kaynağının arayüzeyinde bant şeklinde oluşmuş Ti₃N₂ kompozisyonundaki reaksiyon tabakası ve Ti aratabakanın iç kısımlarında Ti₃N kompozisyonundaki yuvarlak şekilli fazları çevreleyen Ti₅Si₃N_x fazları belirlenmiştir. Isıl işleme tabi tutulmamış SiAlON-Ti kaynağında ise aynı şekilde Ti aratabakada oluşan ve Ti₃N'i çevreleyen Ti₅Si₃N_x fazının yanı sıra, arayüzeyde çok ince, azotça zengin bir faz gözlenmiştir. Ancak bu fazın, Si₃N₄-Ti'deki gibi Ti₃N₂ kompozisyonunda olmadığı ve kaynaklama sırasındaki ani deşarjla, arayüzeye N difüzyonu sonucu oluştuğu tahmin edilmektedir. Bu durumun, SiAlON-Ti kaynağında kullanılan aratabaka eninin, Si₃N₄-Ti kaynağında kullanılan iki kat fazla olması, dolayısı ile aratabaka alanı iki kat arttığından, deşarj sırasındaki enerjinin sistemi Ti₃N₂ fazı oluşumu için yeterli sıcaklık derecelerine çıkartmadığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

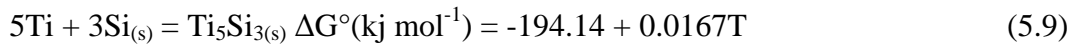
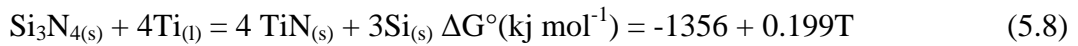
Literatürde, Si₃N₄ esaslı seramiklerin, difüzyon tekniği ile Ti'la kaynaklandığı çalışmalarda, Si₃N₄'ün difüzyon kaynağı sırasında yüksek sıcaklıklarda ayrışıp serbest kalan Si ve N'un arayüzeye olan difüzyonu gösterilmiştir [76,110]. Buna göre kapasitör deşarj tekniği ile gerçekleştirilen kaynak sırasında aratabaka sıcaklığının, özellikle her iki seramiğe komşu dış yüzeylerinde, Si ve N'un Ti aratabakaya doğru difüzyonu için gerekli ayrışma sıcaklığına erişmiş olduğu ileri sürülebilir. Difüzyon sonucunda, Ti arayüzeyindeki kimyasal etkileşim sonucunda, başlıca üç tip reaksiyondan bahsedilebilir:



Si_3N_4 ' ün bu metal silisit ve nitrürler ile termodinamik kararlılığı göz önünde bulundurulursa, difüzyon nedeni ile kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan reaksiyon ürünlerini tahmin etmek mümkündür. Yukarıda bahsedilen bu üç reaksiyon farklı sıcaklık aralıklarına tekabül etmekle birlikte, Ti elementinin güçlü nitrür ve silisit oluşturma özelliği bilindiğinden genellikle 1 numaralı reaksiyonun gerçekleşme ihtimali daha fazladır. Bu durum için reaksiyon denklem 5.4'deki gibi kurgulandığında; Si_3N_4 ile temas halinde bulunan Ti arasında aşağıdaki muhtemel reaksiyonların gerçekleşmesi beklenir [76]:



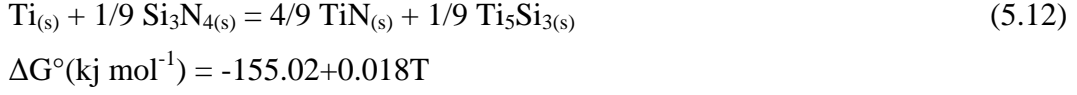
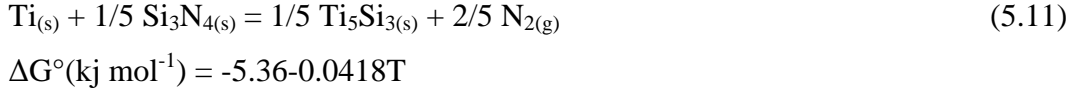
Buna göre, yapılan termodinamik hesaplamalarında reaksiyon 5.5'in ΔG° (Gibbs Standart Serbest Enerjisi) negatif ve en düşük değere sahip olduğundan, reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli koşul sağlanmaktadır. Literatürdeki diğer benzer termodinamik çalışmalar incelendiğinde, aşağıdaki reaksiyonların oluştuğu gözlenmiştir:



Özellikle TiN'ün düşük ΔG° değeri, yüksek oluşma potansiyeli olduğunu göstermektedir [111,112]. Bu çalışma kapsamında yapılan analitik SEM-TEM ve MT-DATA çalışmalarını desteklemektedir. Diğer taraftan başka bir çalışmada muhtemel TiN ve Ti_5Si_3 oluşumları aşağıdaki reaksiyonlarla gösterilmiştir [19]:



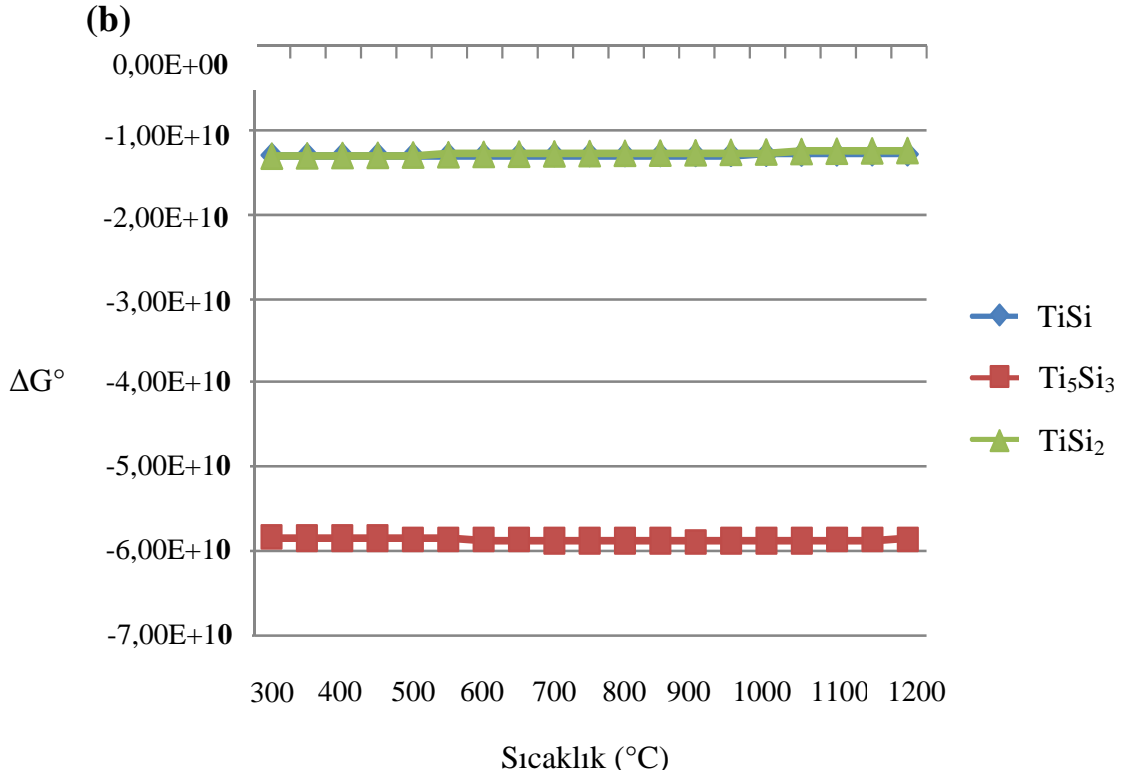
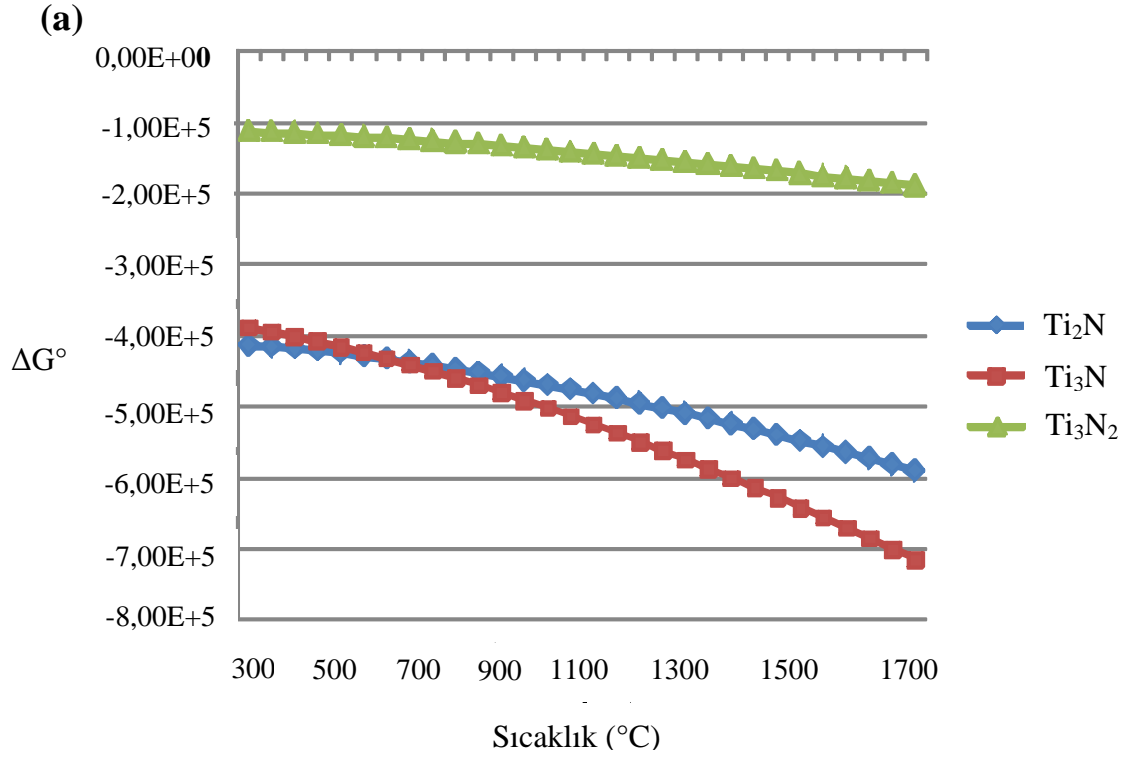
$$\Delta G^\circ(\text{kJ mol}^{-1}) = -155.02 + 0.0143T$$



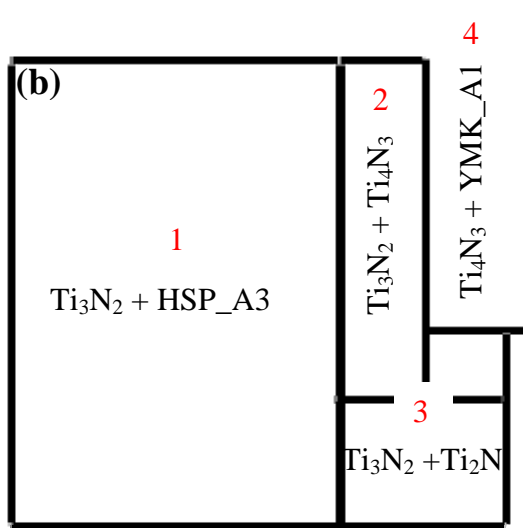
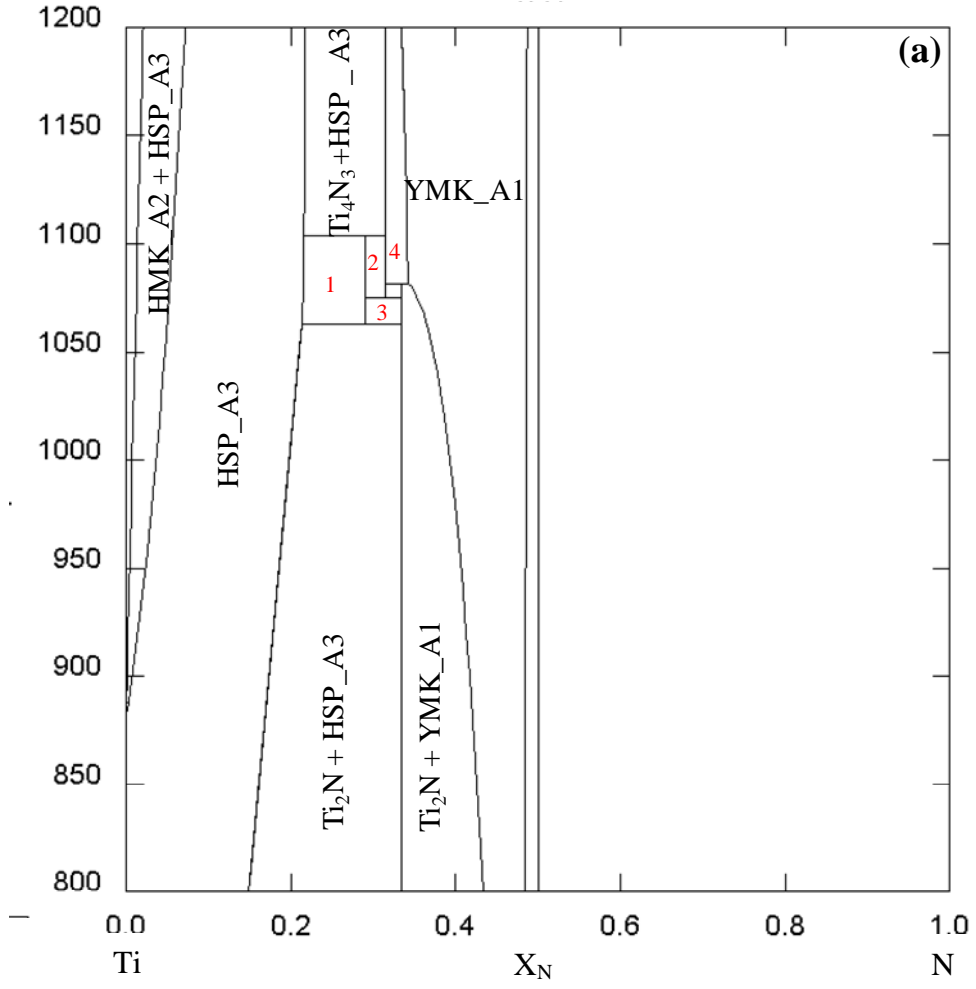
Bu reaksiyonların ΔG° değerlerine göre, termodinamik olarak gerçekleşmesi en muhtemel reaksiyon ilk reaksiyondur (Eşitlik 5.10). Diğer bir çalışmada da, benzer şekilde ilk reaksiyon sonucunda TiN oluşumu üzerinde durulmuş, başka bir çalışmada ise Si_3N_4 reaktant olarak kullanılarak, yüksek sıcaklık (SHS) reaksiyonları ile TiN-Ti₅Si₃ kompozitleri hazırlanmıştır [19,113].

MT-DATA termodinamik programı ile çizdirilen Ti₂N, Ti₃N ve Ti₃N₂'ye ait, sıcaklığa bağlı olarak ΔG° enerji değişimleri Şekil 5.46 (a)'da verilmektedir. Si₃N₄-Ti kaynağında oluşan bu fazlar değerlendirildiğinde, Ti₃N ve Ti₂N fazının oluşma potansiyellerinin yaklaşık 900 °C' de birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir. Ancak burada; Ti₃N fazının hekzogonal sıkı paket katı çözeltilisindeki bir faz olduğu MT-DATA programında belirtilmiştir. Bu grafiğe göre, arayüzeyde oluşan, yaklaşık 50 nm genişliğindeki Ti₃N₂ (MT-DATA programında bu faz, Ti_{0.71}N_{0.29} stekiometrisinde verilmiştir.) reaksiyon tabakasının oluşum potansiyelinin bu iki fazdan daha az olduğu görülmektedir. Buna göre, önce aratabakada Ti₃N ve Ti₂N fazlarının, sonra ise arayüzeyde Ti₃N₂ reaksiyon tabakasının oluştuğu söylenebilir. Şekil 5.46 (b)'de TiSi, TiSi₂ ve Ti₅Si₃ fazlarına ait ΔG° enerji değerleri verilmektedir. Buna göre, Ti'un çok güçlü silikat oluşturma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Bu grafikteki fazlar karşılaştırıldığında, en düşük ΔG° değerine sahip yani oluşması en muhtemel fazın Ti₅Si₃ olduğu görülecektir. Şekil 5.47, 5.48 ve 5.49'da verilen Ti-Si ve Ti-N denge diyagramlarında, ilgili sıcaklık ve molar konsantrasyon değerlerinde bu fazlar verilmektedir.

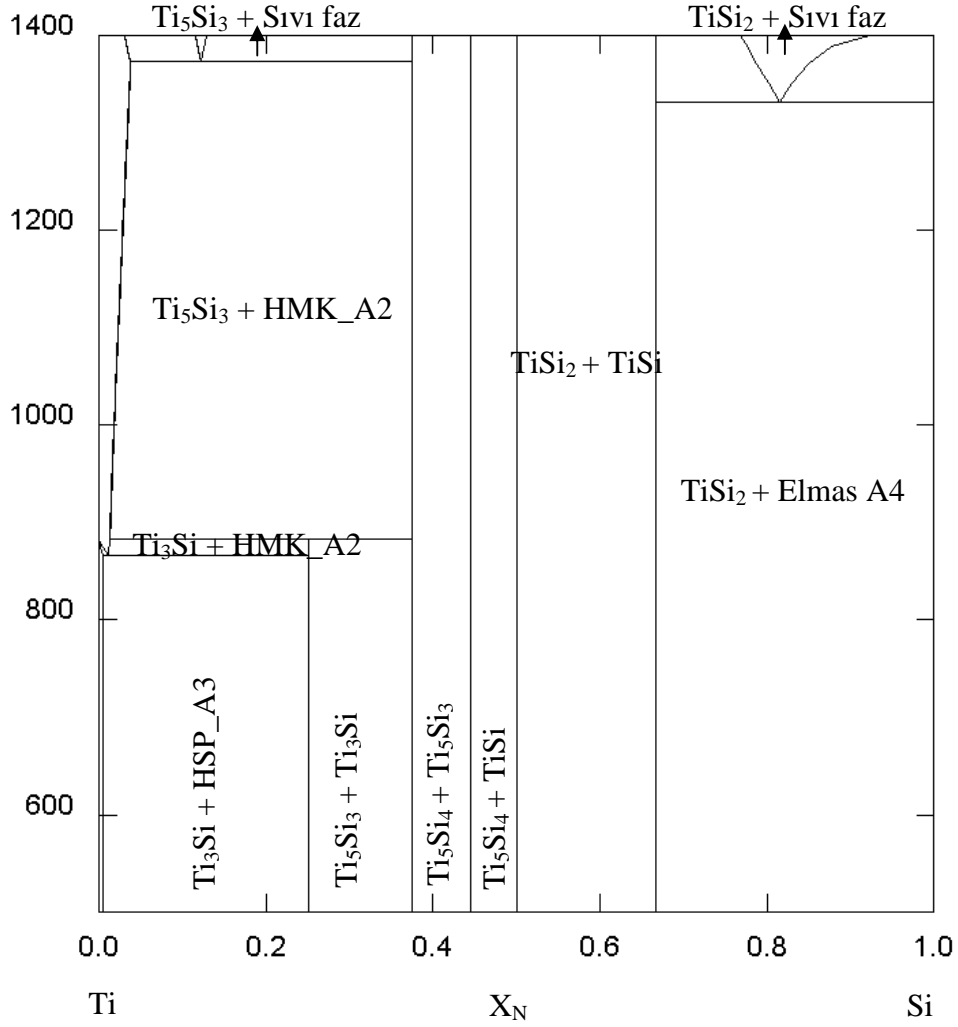
Yapılan analitik TEM, MT-DATA çalışmaları ve faz diyagramları incelemeleri birbirini destekler nitelikte olup, ısıl işleme tabi tutulmamış Si₃N₄-Ti ve SiAlON-Ti numunelerinde belirlenen ana fazların kararlı bir yapıya sahip oldukları söylenebilir.



Şekil 5.46. (a) MT-DATA programı ile çizdirilmiş Ti_2N , Ti_3N ve Ti_3N_2 TiN fazlarına ait standart enerji değişimleri (b) TiSi , Ti_5Si_3 ve TiSi_2 fazlarına ait standart enerji değişimleri



Şekil 5.47. (a) 900° C'de 1×10^5 Pa basınçta Ti-N ikili denge diyagramı ve (b) Şekil 5.47 (a)'da kırmızı numaralarla (1, 2, 3, 4) belirtilmiş alan



Şekil 5.48. 900 °C'de 1×10^5 Pa basınçta Ti-Si ikili denge diyagramı

900 °C'de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş, Si_3N_4 -Ti ve SiAlON-Ti numunelerin SEM ve TEM incelemeleri sonucunda; arayüzeyde oluşan reaksiyon tabakasının Ti_3N_2 , aratabakada, dentritik yapıya sahip fazın Ti_2N ve bu fazı çevreleyen fazların ise $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{N}_z$ kompozisyonlarına sahip olduğu belirlenmiştir. Ti-N ikili denge diyagramında, 1050-1100°C sıcaklık aralığında 1, 2 ve 3 ile gösterilen bölgelerde Ti_3N_2 ve Ti_2N fazlarının yer alması, kaynaklama esnasında yaklaşık 7000 V'un deşarjı ile oluşan enerjinin, aratabaka sıcaklığını bu fazın oluşumu için gerekli sıcaklıklara yükseltmesi ile açıklanabilir. Çünkü ikili denge diyagramında, 900 °C'de Ti_3N_2 fazına rastlanmamakta, hatta ısıtılma tabi tutulmamış Si_3N_4 -Ti numunesinde bile Ti_3N_2 kompozisyonuna sahip reaksiyon tabakasının oluştuğu bilinmektedir. Ancak burada ısıtılma etkisi ile, tüm Ti

aratabakayı kaplayacak önemli bir dönüşüm, ısı işleme tabi tutulmamış Si₃N₄-Ti ve SiAlON-Ti numunelerinde Ti aratabakanın iç bölgelerinde oluşan yuvarlak şekilli Ti₃N fazının [114], fırın içinde belirli bir süre sonra dentritik yapıdaki Ti₂N fazına dönüştüğüdür. Kaynaklama anındaki ani sıcaklık artışı sırasında, aratabakanın her iki seramiğe komşu kısmındaki arayüzeylerde görülen bu etkileşim, difüzyon nedeni ile Si ve N elementlerinin Ti ile reaksiyona girme eğiliminde olması nedeniyle açıklanabilir. Ti içinde Si'un difüzyon katsayısı N'a göre daha fazladır. Bunun nedeni, Si'un Ti ile arasındaki aktivasyon enerjisinin N'a göre daha düşük olmasındandır. Difüzyon mekanizmasında itici güç aktivasyon enerjisidir ve iyonizasyon potansiyelidir. Sırası ile her iki element için değerler, (23.82 kJ mol⁻¹ (Ae) ve 8.14 eV (IP)) ve (141.51 kJ mol⁻¹ (Ae) ve 14.51 eV (IP)) şeklindedir [76].

Literatürdeki deneysel ve pratik çalışmalarda 700-1000 °C aralığında Ti_xN_y ve Ti₅Si₃N_x fazlarının oluştuğu gözlenmiştir [111-113]: Daha önce Ti₅Si₃ fazının alt latişlerinde çok az boşluğun olduğu belirtildiğinden, bu yapının ancak B, C, N ve O₂ gibi küçük iyonik çaplı atomlar tarafından doldurulup sürekli bir homojen dizi oluşturabileceği gösterilmiştir [115-117]. Buna göre oluşan Ti₅Si₃N_x fazında N çözünürlüğü %11 olarak belirtilmiştir [118]. Bu fazların oluşumuna ait reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



MT-DATA programı ile 900°C'de ve yeterli bekleme süresinde oluşması muhtemel fazların belirlenmesi için Si₃N₄-Ti ve SiAlON-Ti çifti göz önüne alındığında, sabit sıcaklık ve sabit basınç koşullarında, belirli miktarlarda yeni fazlar ve yeni faz çekirdeklenmeleri için itici güç, Gibbs standart serbest enerji

değerindeki azalma ile beraber büyük miktardaki doymuş çözeltilerden katı çözeltilerin oluşabilmesidir. Bu enerji değerindeki değişim;

$$\Delta G_m = G_m^{\text{ürünler}} - G_m^{\text{girenler}} \quad (5.17)$$

eşitliği ile formüle edildiğinde, ΔG_m 'nin negatif, yani reaksiyonların gerçekleşebilmesi ve yeni bir fazın oluşabilmesi için gerekli olan şart doğrultusunda eşitlik,

$$-\Delta G_m = G_m^{\text{girenler}} - G_m^{\text{ürünler}} \quad (5.18)$$

şeklinde düzenlenebilir.

Daha önce yapılan çalışmalarda 1100 °C için, N atomlarının β -Ti ve α -Ti fazlarındaki difüzyonu çok hızlı olduğundan reaksiyonun başlangıç aşamasında β -Ti ve α -Ti için denge durumuna geldiği belirtilmiştir [118]. Aynı sıcaklıkta Ti_5Si_3 fazı için standart serbest enerji değerine bakıldığında (Şekil 5.46), 900°C'deki yaklaşık -600 kJ/mol gibi çok yüksek oluşum değeri Ti_5Si_3 fazının çok hızlı bir biçimde oluşacağını göstermektedir. Si_3N_4 -Ti arayüzeyinde yapılan termodinamik hesaplamalarda, $Ti_5Si_3N_x$ fazı için bu değer 4.21×10^{-2} (j mol⁻¹), TiN için ise -3.04×10^{-1} (j mol⁻¹) olarak gösterilmiştir. Buna göre, hem MT-DATA sonuçları hem de standart serbest enerji değerlerine göre arayüzeyde öncelikle $Ti_5Si_3N_x$ fazının daha sonra ise oluşan yeni arayüzeyde Ti_xN_y fazının katı çözeltileri oluşturacağı öngörülebilir.

Ti-Si-N üçlü denge diyagramı Şekil 5.49'da verilmiştir. Si_3N_4 -Ti ve SiAlON-Ti numunelerinde 900 °C'deki ısı işlem sonucunda oluşan Ti_3N_2 kompozisyonundaki reaksiyon tabakası ve Ti aratabaka boyunca oluşan dentritik yapıdaki Ti_xN fazı ve bu fazı çevreleyen $Ti_5Si_3N_x$ fazı, diyagramda ilgili molar konsantrasyon değerlerinde görülmektedir.

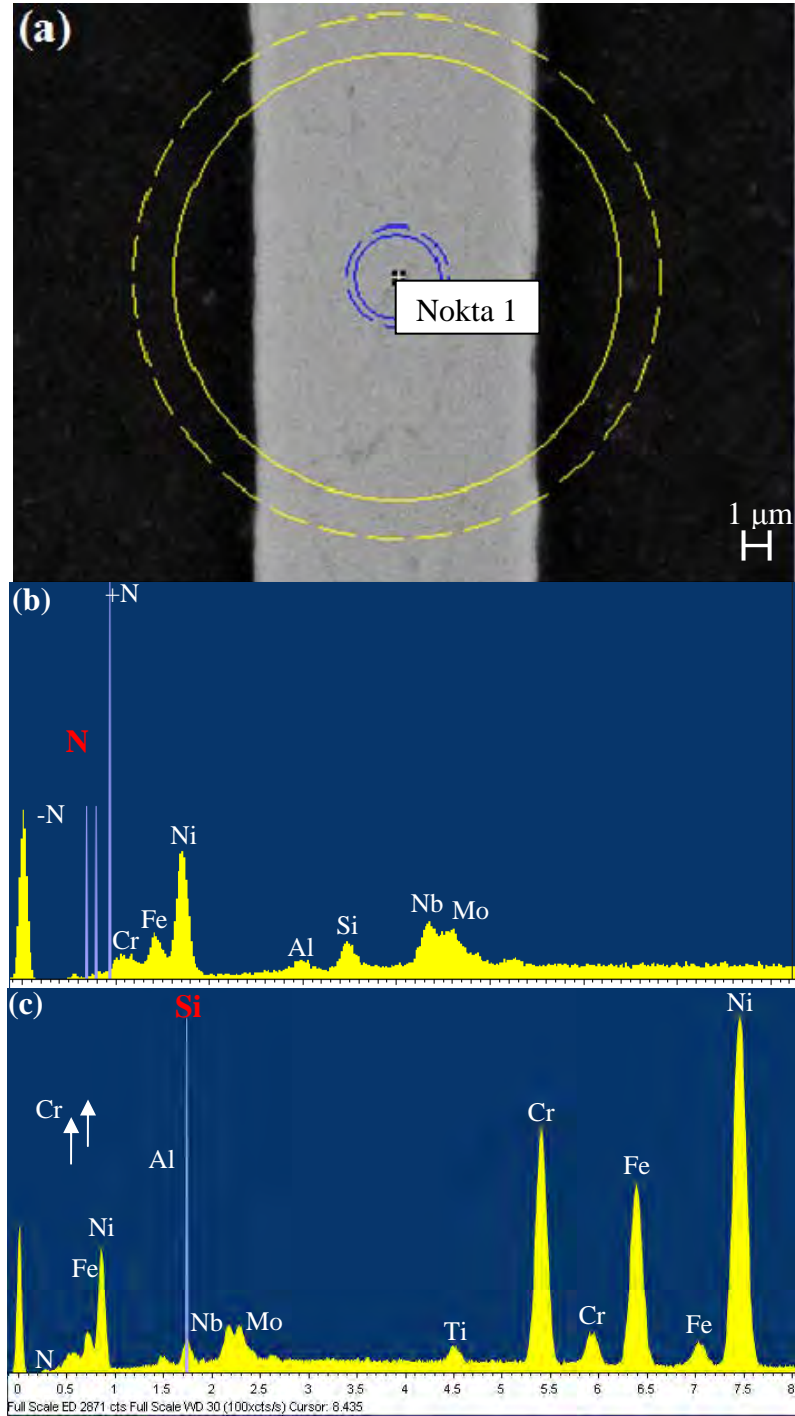
Seramik-metal etkileşimi sonucunda oluşan fazların özellikleri ve mekanik özelliklere olan etkisi incelendiğinde, Ti_5Si_3 ve TiN, Ti_2N gibi intermetalik fazların yüksek sıcaklık özelliklerinin iyi olması nedeniyle, bu alanlarda potansiyel malzemeler olmaları ancak sertlikleri nedeni ile kaynağın mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkiledikleri belirtilmiştir [119-125].

5.4. Si₃N₄-Süperalaşım Kaynağının Karakterizasyonu

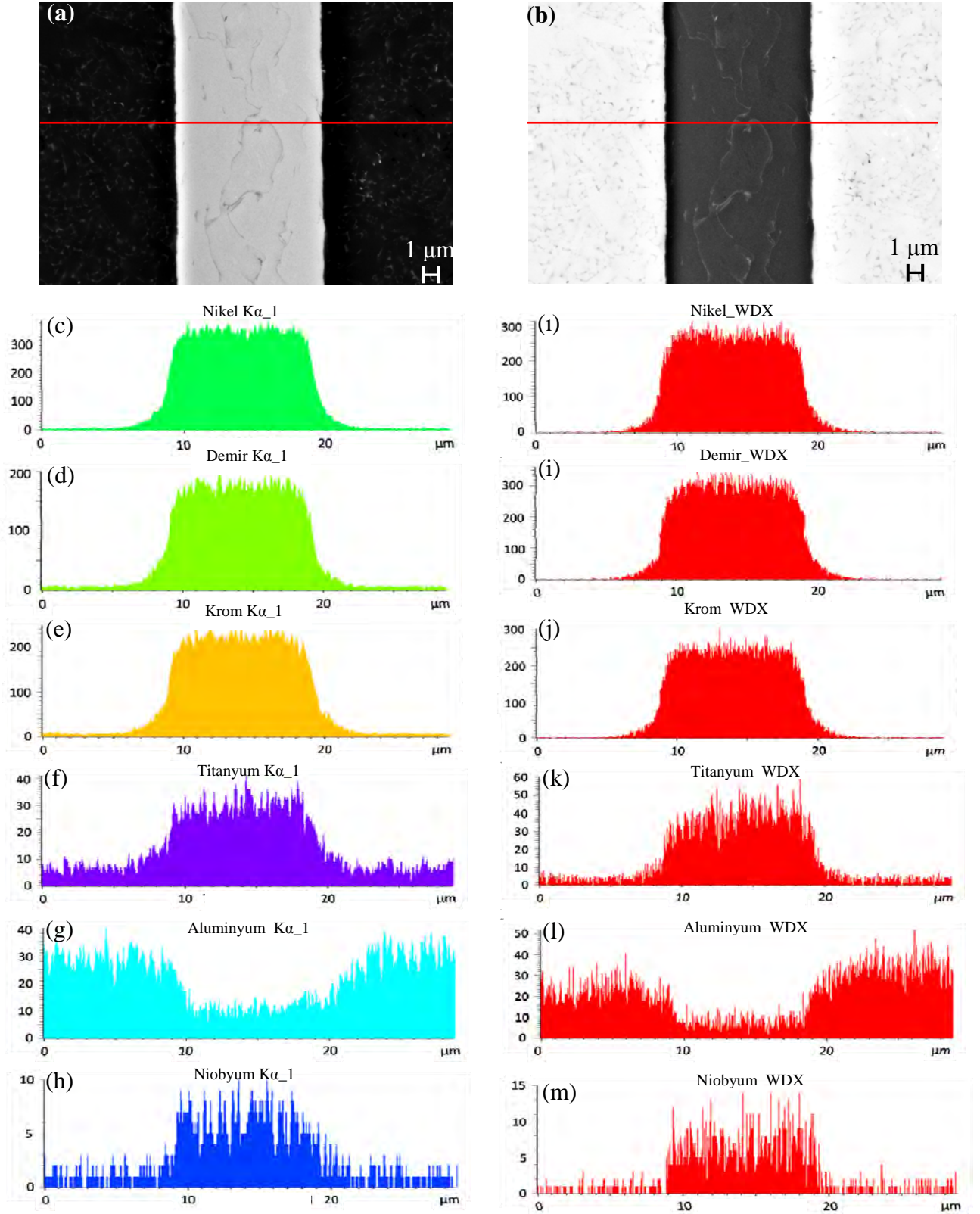
5.4.1. Si₃N₄-Süperalaşım kaynağının SEM teknikleri ile karakterizasyonu

Si₃N₄-Süperalaşım kaynak arayüzeyinin 30 kV'da çekilen SEM-BEI, nokta EDX analizi ve N ve Si elementleri için alınan nokta WDX sonuçları Şekil 5.50'de verilmiştir. Kaynak arayüzeyinin oldukça düzgün olması, ayrıca seramik ve metalde çatlak bulunmaması iyi bir kaynak oluştuğunu göstermektedir. Bu numunede deşarj sırasındaki patlama etkisi ve yüzey pürüzlülüğünden dolayı seramik yüzeyine doğru metalik girintiler oluşmuştur (Şekil 5.50), ancak arayüzeyde SEM ile saptanacak boyutta bir reaksiyon tabakası gözlenmemiştir. Aratabakanın merkezinden N ve Si için alınan nokta WDX analizlerine göre N çizgisi, artı ve eksi işaretlerle gösterilen sıkaladan daha düşük değerde pik verdiği için, arayüzeyde N'un olmadığı görülürken (Şekil 5.50 (b)), Si ve Al elementlerinin varlığı ise spektrumda net bir şekilde görülmektedir (Şekil 5.50 (c)). Seramik tarafından Si ve Al süperalaşıma kolayca difüz ederken, N gibi yüksek atom yarıçapına sahip atomların difüzyonu gözlenmemiştir. Aratabakadan elden edilen EDX analizinde ise aratabaka bileşenleri Ni, Cr, Fe, Ti, Mo, ve Nb kolayca görülmektedir.

Si₃N₄-Süperalaşım numunesinin SEM-BEI görüntüsü, aynı mikroyapının ters kontrasttaki görüntüsü ve arayüzey-seramik bölgeyi kapsayacak şekilde kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca alınan EDX ve WDX analiz sonuçları Şekil 5.51'de verilmiştir. Her iki analizde de, aratabakayı oluşturan ana elementler (Ni, Fe, Cr) ve az miktardaki Ti, Al ve Nb elementlerinin çizgi boyunca değişimi görülmektedir. Bu sonuçlara göre, aratabakadaki elementlerden seramik kısma difüzyonun olduğunu söylemek zorken, Si₃N₄'de sinterleme ilavesi olarak kullanılan Al ve Si'un seramik bölgeden aratabakaya doğru difüzyona uğradığı söylenebilir. BEI görüntülerinde de gözlemlendiği gibi, EDX ve WDX çizgi analizlerine göre, çizgi boyunca reaksiyon tabakasının varlığını gösterecek herhangi bir element miktarında artış veya azalış belirlenmemiştir. Bahsedilen reaksiyon tabakası ve fazların detaylı karakterizasyonu için analitik TEM çalışması gerekmektedir.



Şekil 5.50. (a) Si_3N_4 -Süperalaşım kaynağının SEM-BEI görüntüsü, (b) ve (c), (+) nokta 1 ile gösterilen noktadan alınan eşzamanlı EDX ve WDX analizleri. Mikroyapı üzerinde, analiz yapıldığı nokta etrafında gösterilen sürekli sarı çizgi, kesikli çizgiye göre N ve O_2 gibi hafif elementlerden gelen x-ışının daha yüksek şiddette olduğu bölgeleri, lacivert halkalar ise sarı halkalara göre Si, Fe, Cr, Ni gibi daha ağır elementlerden oluşan alandan gelen x-ışını hacmini göstermektedir.



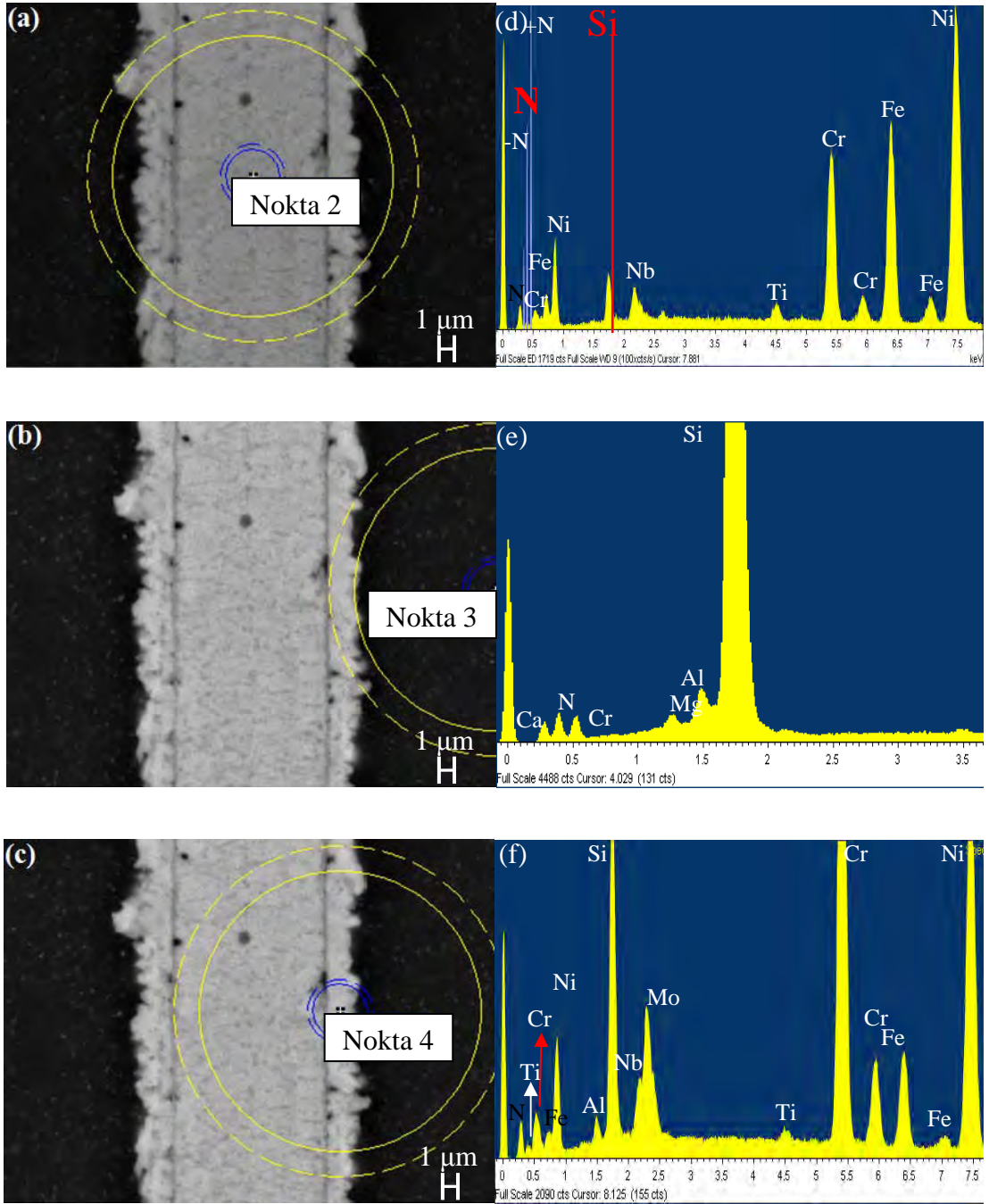
Şekil 5.51. (a) ve (b) Si_3N_4 -Süperalaşım kaynağının zıt kontrastlarda SEM-BSE görüntüleri ve (b) kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca alınan EDX (c, d, e, f, g, h), WDX (i, j, k, l, m) analizleri

Kaynaklanan numuneler, farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş ancak burada sadece 1100 C°'de havada 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş olan numunedeki mikroyapı incelemeleri verilmiştir (Şekil 5.52).

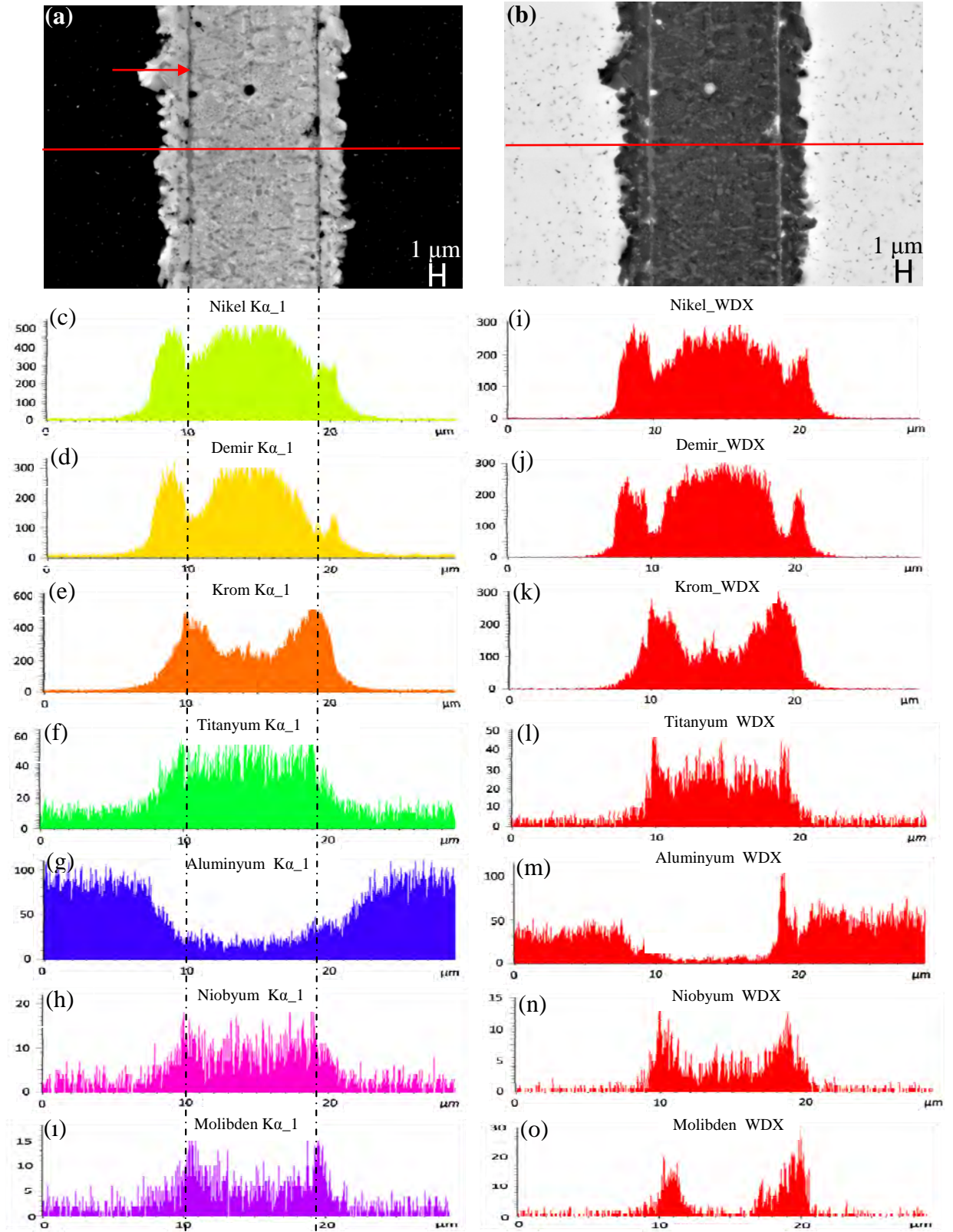
Isıl işleme tabi tutulmamış numune (Şekil 5.50(a) ve 5.51(b)) ile karşılaştırıldığında, ısıl işlem etkisiyle seramik yüzeyine doğru daha yüksek oranda metalik girintiler oluştuğu gözlenmektedir. WDX nokta analizlerine göre aratabakanın merkezine kadar seramikten gerçekleşen difüzyon sonucu orta kısımda Si ve Al gözlenirken, N tespit edilmemiştir (Şekil 5.52 (d)). Seramik bölgeden alınan nokta EDX sonuçlarına göre sadece Si, N ve Si₃N₄'e sinterleme ilavesi olarak katılan Al ve Mg (Şekil 5.52 (c)), reaksiyon tabakası üzerinde ise ağırlıklı olarak Cr ve Mo (Şekil 5.52 (f)) saptanmıştır. Nokta analizi olmasına rağmen Şekil 5.52 (c)'de mavi ile gösterilen bölgenin reaksiyon tabakasının dışını da kapsaması nedeniyle, Şekil 5.52 (f)'de verilen spektrumda yer alan elementlerin hepsinin bu tabakada olup olmadığını söylemek zordur.

1100°C'de ısıl işleme tabi tutulmuş Si₃N₄-Süperalaşım numunesinin SEM-BEI, aynı mikroyapının ters kontrasttaki görüntüsü ve arayüzey ve seramik bölgeyi kapsayacak şekilde kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca alınan EDX ve WDX çizgi analiz sonuçları Şekil 5.53'de verilmiştir.

Şekil 5.53 (a)'deki BEI görüntüsüne göre, aratabakanın her iki yanında oluşan farklı kontrasttaki reaksiyon tabakasının varlığı bariz bir şekilde görülmektedir. Süperalaşım aratabakanın seramik bölgeye doğru genişlemesi, sıcaklık etkisi ile aralarında kuvvetli reaksiyonların meydana geldiğini göstermektedir. Seramiğe doğru genişlemiş her iki bölgede de, özellikle Cr, Ni ve Fe elementlerinin yoğunlaştığı görülmektedir. Aratabaka üzerindeki belirgin diğer bir durum ise, BEI görüntüsüne göre mikroyapı üzerinde koyu gri ince bir hat şeklinde ve simetrik olarak kaynağın her iki tarafında gelişen, farklı atomik ağırlığa sahip yeni bir faz oluşumuna işaret etmesidir. Çizgi EDX-WDX analizlerine göre, oluşan bu fazın Cr, Nb, Ti, Al elementlerinden oluştuğu ve az miktarlarda Ni, Cr ve Fe içerdiği söylenebilir. Ancak bu gri tabakanın çok ince olması, ayrıca x-ışınları analizi esnasında elektron demetinin genişleşmesinden dolayı, x-ışınlarının mikroyapıda görülen alandan çok daha geniş bölgelerden gelmesi (Şekil 5.50 (a) veya Şekil 5.52 (a)) nedeniyle Fe, Cr ve Ni elementlerinin bu tabakada olmadığı düşünülebilir.



Şekil 5.52. 1100°C'de havada 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Si₃N₄-Süperalaşım kaynağının mikroyapısı üzerinde (+) nokta 2, (+) nokta 3 ve (+) nokta 4 ile gösterilen bölgelerden yapılan nokta WDX (a) ve EDX analizleri (d, e, f)



Şekil 5.53. (a) 1100°C’de havada 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Si_3N_4 -Süperalaşım kaynağının zıt kontrastlarda SEM-BEI görüntüleri ve (b) kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca elde edilen EDX (c, d, e, f, g, h,i) ve WDX (i, j, k, l, m, n, o) analizleri

Seramik-metal arayüzeyinde önce Si_3N_4 'den gelen Al ve alaşımdan gelen Cr, Ti ve Nb elementlerince siyah okla gösterilen simetrik koyu gri şekilde görülen zengin bir faz oluşmakta ve daha sonra oluşan tabakadan Al difüzyonu zorlaştığı için seramiğe doğru Fe, Cr ve Ni elementlerinin difüzyonu ile, seramiğe komşu bu elementlerce zengin reaksiyon tabakası oluştuğu düşünülmektedir. İlgili bölgelerden Ni, Cr ve Fe için yapılan çizgi analizleri, bu elementlerin, seramiğe komşu ve yaklaşık 1.5 μm kalınlığındaki reaksiyon tabakasındaki miktarının, yaklaşık 25 nm kalınlığında oluşan faza göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç aynı zamanda, seramiğe doğru olan Ni, Cr ve Fe difüzyonunu kanıtlamaktadır, ancak difüzyon reaksiyon tabakası ile sınırlı kalmaktadır.

EDX'e göre daha hassas olan WDX tekniği de bu çalışmada çizgi analizleri ve nokta analizleri (Şekil 5.51 ve 5.53) için kullanılmıştır. Her ne kadar WDX daha iyi pik ayırma gücüne sahip olsa da, elektron demetinin numune içerisinde genişlemesi nedeni ile EDX-WDX analizlerinde kullanılan x-ışını sinyallerinin geldiği hacim aynıdır. Bu nedenle, WDX'in bu tür numunelerde tek avantajı, farklı elementlere ait olan, fakat çakışan pikleri birbirinden daha iyi ayırt ederek hangi elementlerin gerçekten var olduğunu saptamaktır. Ti, Al ve Nb için her iki teknikle yapılan çizgi analizleri karşılaştırıldığında, WDX' de EDX'e göre gürültü miktarının daha az olduğu görülmektedir (Şekil 5.51 ve 5.53 (b)). Her iki analiz karşılaştırıldığında WDX'in bir diğer avantajı, gürültünün az olması nedeniyle miktarsal olarak az bulunan ve hafif atom ağırlığına sahip elementlerin çok daha net bir şekilde var olup olmadığının tespit edilmesini sağlamasıdır (Şekil 5.50 ve 5.52). Şekil 5.50 ve 5.52'de işaretlenen noktada EDX tekniği kullanılarak N'un var olup olmadığını söylemek zorken, WDX analizi sonucunda bu bölgede N'un bulunmadığı belirlenmiştir. Ancak, WDX tekniğinden daha da yüksek verim alınabilmesi için ince numunelerle çalışılması gerekmektedir.

Difüzyon kaynaklama ve aktif metal lehimleme gibi tekniklerden farklı olarak, kapasitör deşarj tekniği ile Si_3N_4 ve süperalaşım başarılı bir şekilde arayüzey reaksiyon tabakası oluşturmadan kaynaklanmıştır. Isıl işleme tabi tutulmamış numunede, yapılan analizler sonucunda süperalaşım aratabakada Si ve Al elementleri saptanırken, SEM ile saptanabilir boyutta bir reaksiyon tabakası gözlenmemiştir.

1100 °C’de ısıtılma tabii tutulan numunede, seramik-metal etkileşimi sonucu oluşan yaklaşık 25 nm ve 1.5 µm kalınlığında iki farklı reaksiyon tabakası oluştuğu belirlenmiştir. Yapılan EDX ve WDX sonuçlarına göre aratabakada difüzyon sonucu Si ve Al tespit edilirken, seramiğe doğru genişleyen reaksiyon tabakasının Ni, Cr ve Fe’ce zengin olduğu, süperalaşım tarafında kalan ince tabakanın ise Ti, Al, Nb ve Cr’ca zengin olduğu belirlenmiştir. Ancak oluşan fazların boyutlarının küçük olmasından dolayı, SEM analizi ile tam bir kompozisyon verilmesi, elektron demetinin genişlemesi ve sinyallerin geniş bir hacimden toplanması nedeniyle mümkün değildir. Bunun için analitik TEM çalışması yapılması gerekmektedir.

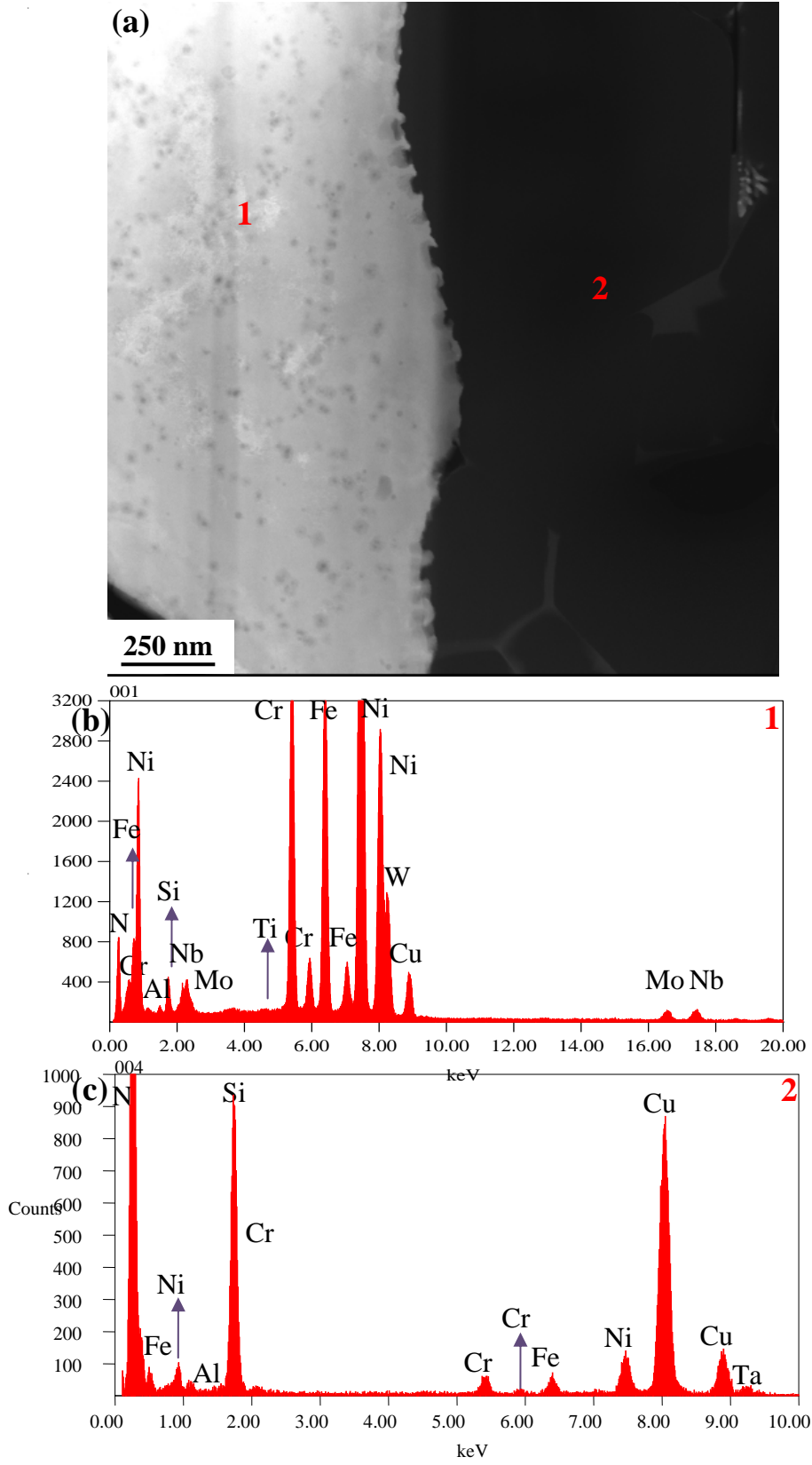
5.4.2. Si₃N₄-Süperalaşım kaynağının TEM teknikleri ile karakterizasyonu

Isıl işleme tabii tutulmamış ve 1100°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Si₃N₄-Süperalaşım kaynağından FIB tekniği ile hazırlanan numuneden 200 kV’da çekilen STEM-EDX görüntüleri Şekil 5.54 ve Şekil 5.55’de verilmektedir. STEM görüntülerine göre arayüzeyin oldukça düzgün olması, Si₃N₄ ve Süperalaşım aratabakanın kapasitör deşarj tekniği ile başarılı bir şekilde birbirine kaynaklandığı göstermektedir. Isıl işleme tabii tutulmamış numunenin arayüzeyine bakıldığında, deşarj sırasında oluşan enerji nedeniyle, seramik ve süperalaşımın reaksiyona girdiği görülmektedir. Ayrıca aratabaka boyunca oluşmuş, açık ve koyu gri tonlarında değişen kontrast, bu bölgede farklı fazların oluştuğunu göstermektedir. 1 ve 2 numaralı alanlardan yapılan nokta EDX analizlerine göre, 1 numaralı bölgede, süperalaşımı oluşturan üç ana pik Ni, Fe, Cr, süperalaşım bileşenlerinden Nb, Mo, W, Ta, Co, Ti, Al ve seramikten süperalaşım aratabakaya doğru gerçekleşen difüzyon sonucu Si, N, O₂ ve Al pikleri spektrumlarda gözükmektedir. Ga piki, FIB sırasında ilgili bölgeden kesit almak için kullanılan kaynaktan gelirken, Cu piki ise FIB numunenin kaynaklandığı TEM gritinden gelmektedir. 2 numaralı bölgeden alınan nokta EDX analizine göre, Ni, Fe ve Cr piklerinin seramik kısma difüzyonun gerçekleştiği görülmektedir. Spektrumda az miktardaki Al pikinin varlığının nedeni, Si₃N₄’de sinterleme ilavesi olarak kullanılmasından kaynaklanmaktadır.

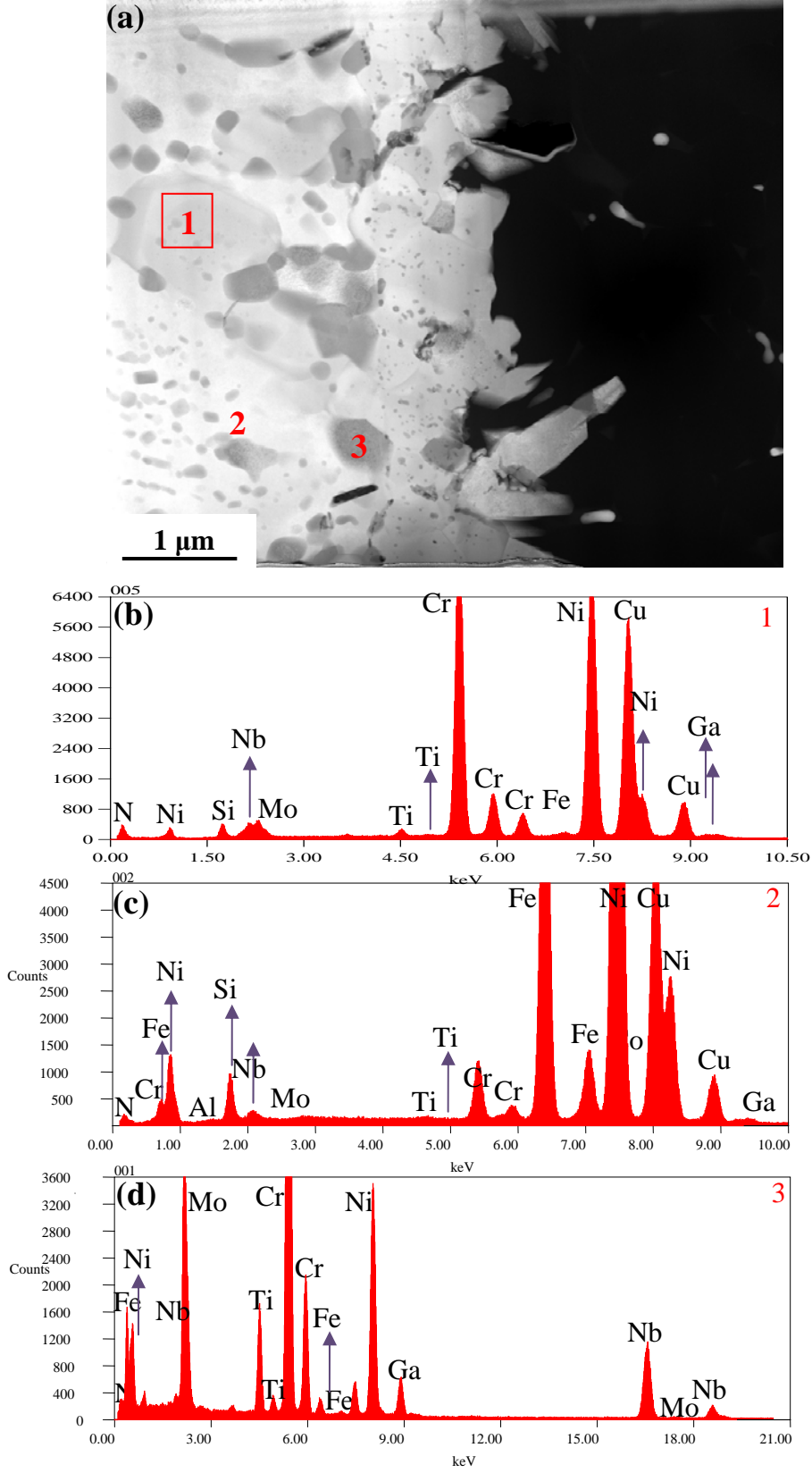
1100°C’de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş Si₃N₄-Süperalaşım kaynağındaki 3 bölgeden alınan nokta EDX analizi sonuçları Şekil 5.55’de verilmektedir. 1 numara ile gösterilen açık gri tonundaki taneden alınan alan analizine göre, bu bölgenin Cr ve Ni’ce zengin olduğu ve az miktarda, Si, Ti, Nb ve Mo elementlerini içerdiği görülmektedir. 2 numaralı açık renkteki taneden alınan nokta EDX analiz, bu bölgenin Ni, Fe ve Si’ca zengin olduğunu, 3 numaralı koyu gri taneden alınan nokta EDX analiz sonucu ise bu bölgenin özellikle Cr, Ni, Ti, Nb ve Mo’ce zengin olduğunu göstermektedir.

Aynı numunedeki SEM incelemeleri sonucunda, seramiğe doğru genişleyen reaksiyon tabakasının Ni, Cr ve Fe’ce zengin olduğu, süperalaşım tarafında kalan ince tabakanın ise Ti, Al, Nb ve Cr’ca zengin olduğu belirlenmişti. Aratabaka ve arayüzeylerde gerçekleşen reaksiyonlar sonucu oluşan farklı tonlardaki taneler üzerinden, her iki numune için yapılan çizgi EDX analizleri, Şekil 5.56 ve Şekil 5.58’de verilmektedir. Çizgi EDX analiz sonuçlarına göre, ısıtılma tabi tutulmamış ve 1100°C’de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş Si₃N₄-Süperalaşım numunesinin süperalaşım aratabakasına Si ve N difüzyonu net bir şekilde spektrumlarında görülmektedir. Kırmızı çizgi boyunca oluşan siyah ve onu çevreleyen, koyu gri tondaki nm boyutuna sahip taneler, Ti ve N’a ait spektrumlardaki piklerde görüleceği gibi, muhtemelen Ti_xN_y kompozisyonda bir fazın oluştuğunu ve tam bu noktalarda Ni ve Fe piklerindeki ani azalma göz önüne alındığında, bu tanelerin Ni ve Fe içermediğini göstermektedir. Ayrıca O₂ konsantrasyonu seramiğe göre, süperalaşım aratabakada daha fazla olup, Al piki tam arayüzeyde ani bir sıçrama göstermektedir. Bu durumun, Si₃N₄’e sinterleme ilavesi olarak katılan Al’un ya da süperalaşımındaki Al’un arayüzeye doğru difüzyonundan kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

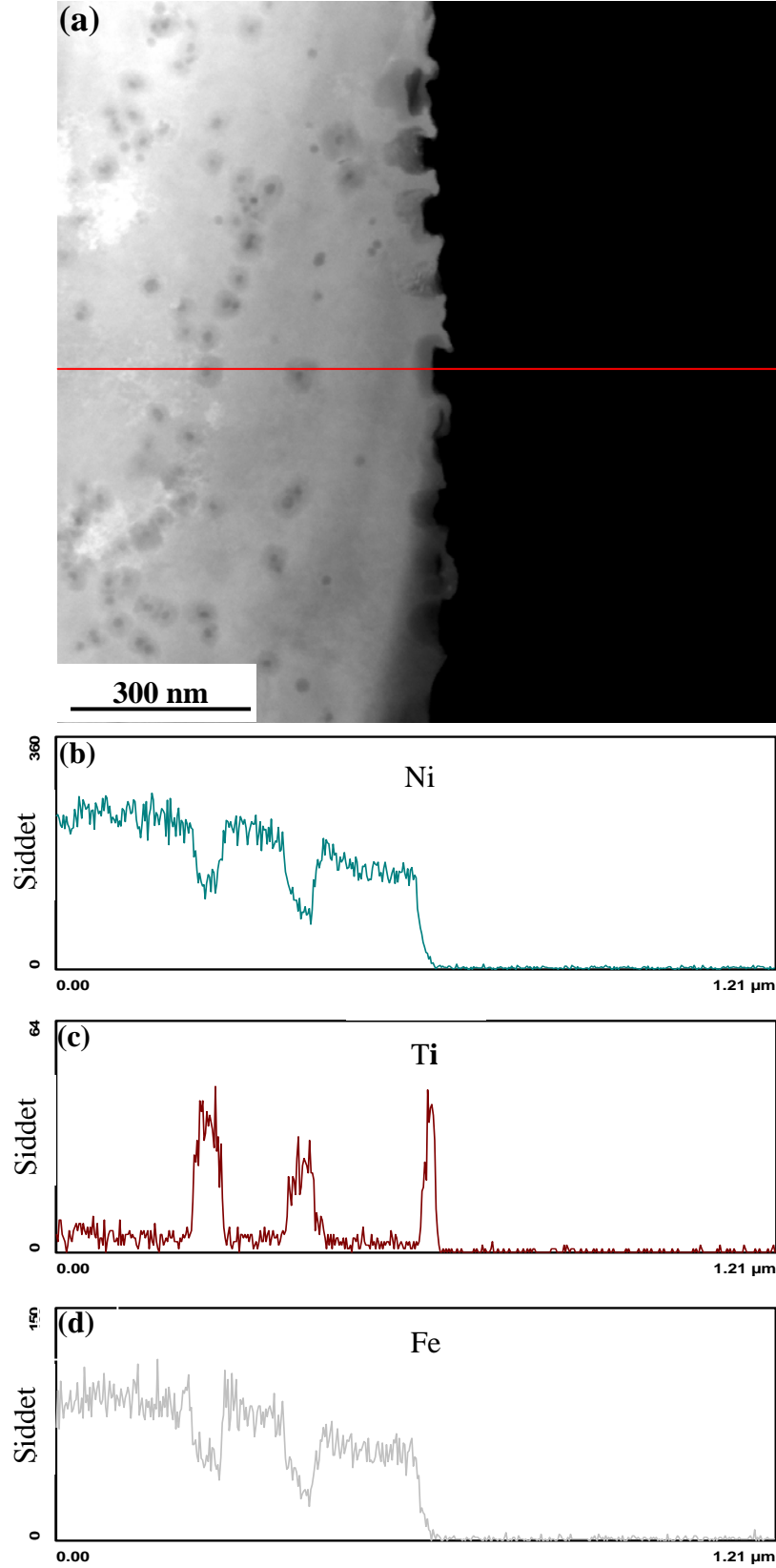
1100°C’de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş Si₃N₄-Süperalaşım numunesi incelendiğinde ise, beyaz tonda seramiğe doğru genişlemiş, yaklaşık 1 µm kalınlığındaki reaksiyon tabakasının Ni, Fe, Cr ve Si’ca zengin olduğu görülmektedir. Kırmızı çizginin geçtiği koyu gri tanelerin ise, nokta EDX analizlerinden de görüleceği gibi özellikle Ti, N ve Cr’ca zengin olduğu anlaşılmaktadır.



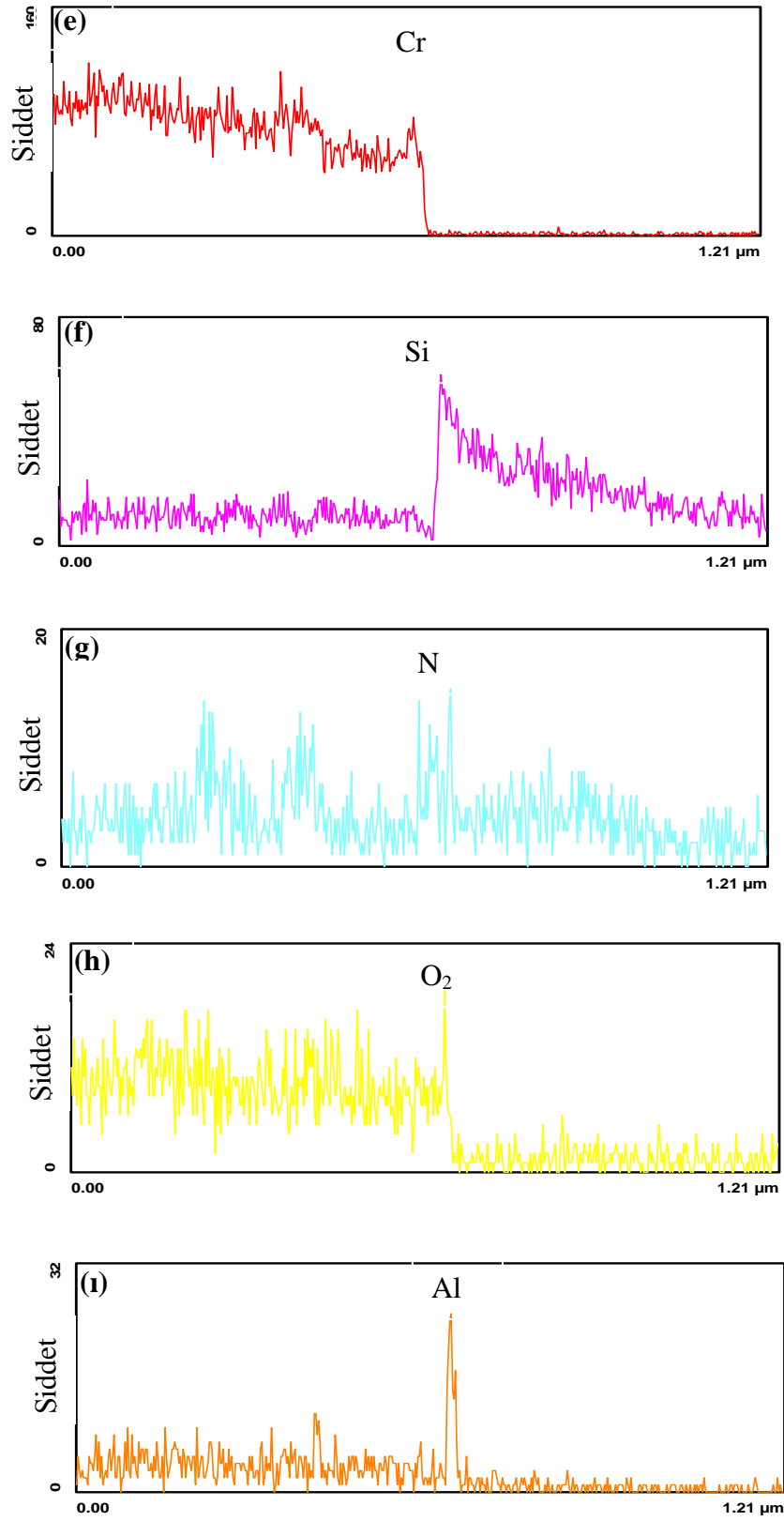
Şekil 5.54. (a) Si_3N_4 -Süperalaşım numunesinin TEM-STEM görüntüsü ve (b,c) 1 ve 2 ile gösterilen noktalardan alınan EDX spektrumları



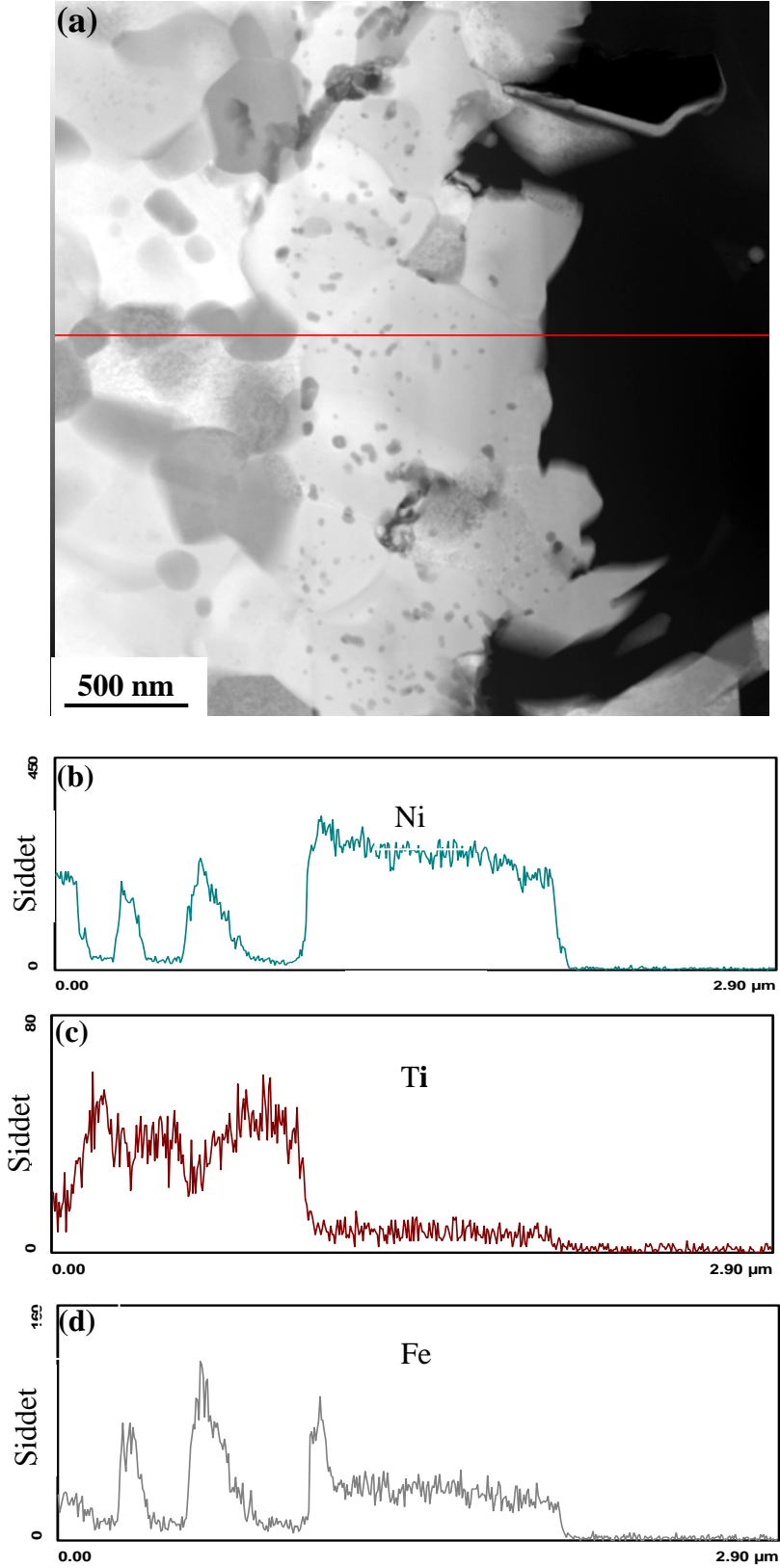
Şekil 5.55. (a)1100°C’de havada 1 saat ısıl işlem görmüş Si_3N_4 -Süperalaşım numunesinin TEM-STEM görüntüsü ve (b, c, d) 1, 2 ve 3 numaralı alanlardan alınan nokta EDX analizleri



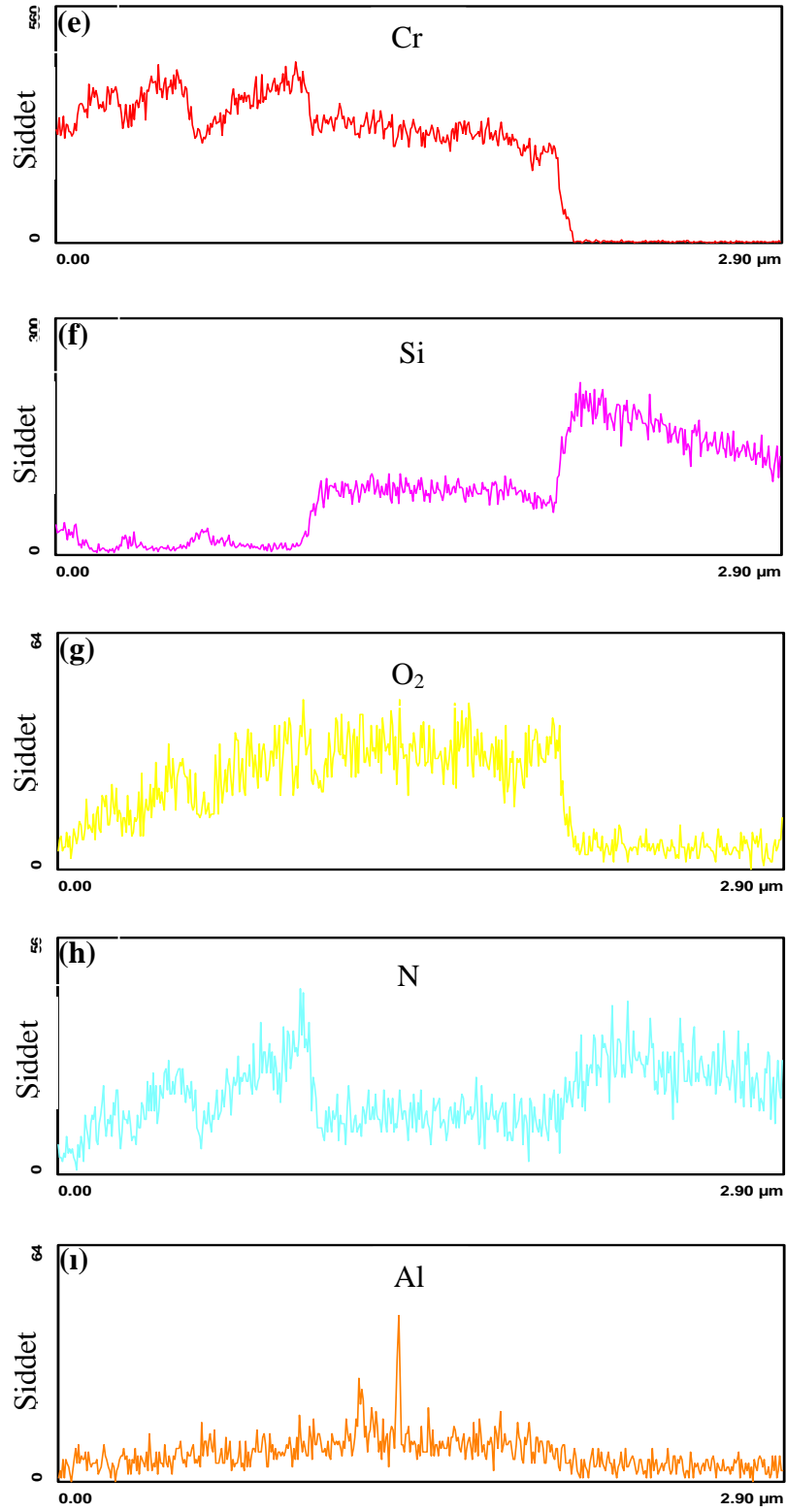
Şekil 5.56. (a) Si_3N_4 -Süperalaşım numunesinin TEM-STEM görüntüsü ve kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca elde edilen EDX (b, c, d) analizleri



Şekil 5.57 (devam). 1100°C’de havada 1 saat ısıl işlem görmüş Si₃N₄-Süperalaşım numunesinde kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca elde edilen EDX (e, f, g, h, i) analizleri



Şekil 5.58. 1100°C'de havada 1 saat ısıtılmış Si_3N_4 -Süperalaşım numunesinin TEM-STEM görüntüsü ve kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca elde edilen EDX (b, c, d) analizleri



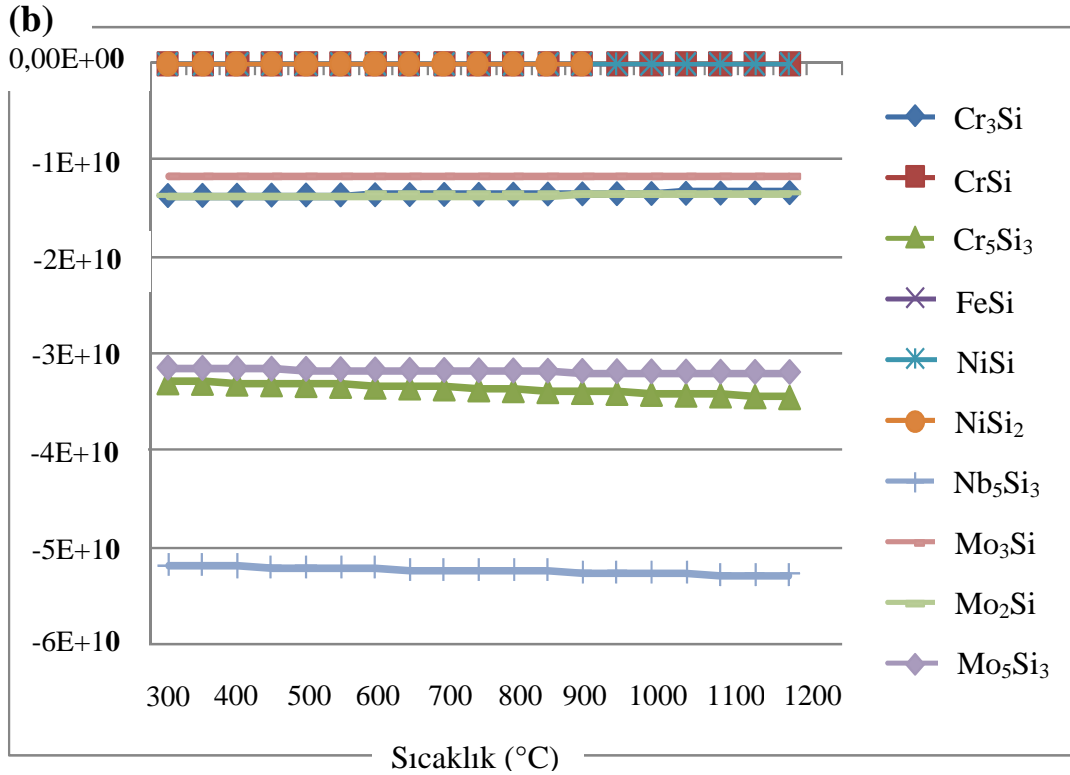
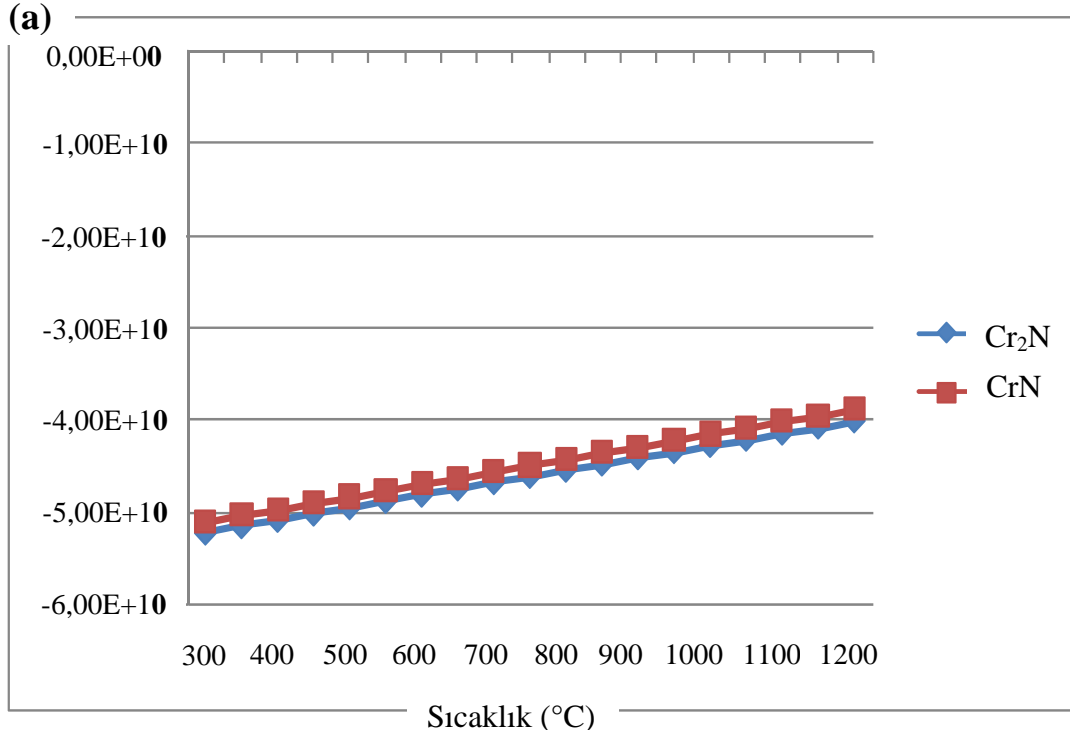
Şekil 5.59 (devam). 1100°C'de havada 1 saat ısıl işlem görmüş Si_3N_4 -Süperalaşım numunesinde kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca elde edilen EDX (e, f, g, h, i) analizleri

5.5. Si₃N₄-Süperalaşım Kaynağında MT-DATA Programı ile Fazların Oluşabilirliği

Si₃N₄-Süperalaşım kaynak numunesindeki olası reaksiyonlar sonucu gerçekleşen ve SEM ve TEM teknikleri ile fazların oluşabilirliği ve kararlılığı termodinamik yaklaşımlarla yorumlanabilir.

Isıl işleme tabi tutulmuş ve tutulmamış her iki numune için, kaynaklama sonrasındaki muhtemel oluşumlar incelendiğinde, Si₃N₄-Süperalaşım kaynağındaki seramik-metal etkileşimi, BEI görüntüsü üzerinde beyazdan siyaha değişen farklı faz oluşumlarından ve arayüzeyde oluşmuş reaksiyon tabakasından anlaşılmaktadır. Her iki numunede de, seramikten aratabakaya Si ve N difüzyonu saptanmıştır. Isıl işleme tabi tutulmamış numunede ufak yuvarlak şekilli fazların yanı sıra, aratabakanın seramiğe komşu kısmının Ni, Fe ve Cr'ca zengin olduğu gözlenmiştir. 1200 °C'de ısıl işleme tabi tutuluş numunede ise, farklı tonlara tekabül eden yuvarlak şekilli faz oluşumları nedeni ile ısıl işleme tabi tutulmuş numunede çok daha belirgindir. Arayüzeyde oluşan reaksiyon tabakasının, Ni, Fe, Cr ve Si'ca zengin olduğu belirlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda, süperalaşım ve Ni aratabakaya Si difüzyonu sonucu, reaksiyon tabakasındaki Si miktarının, mekanik özellikleri etkilediği ve bu oranın optimum olması gerektiği belirtilmiştir [126,127]. Ag-27Cu-3Ti aratabakası ile aktif metal kaynağı yapılmış başka bir çalışmada ise, Ti-Cu-Ni alaşımı ihtiva eden reaksiyon tabakasının, mekanik özellikleri düşürdüğü saptanmıştır [128].

Si₃N₄-Süperalaşım kaynağı arayüzeyinde, kaynaklama ve ısıl işlem şartlarına bağlı olarak oluşan fazlar, mekanik özellikleri direk etkilediğinden dolayı, faz kompozisyonlarının ve kaynak mukavemetini olumsuz etkileyen fazların belirlenerek kontrol altına alınması önemlidir. Şekil 5.60'da, Si₃N₄-Süperalaşım etkileşime bağlı olarak, oluşması en muhtemel fazların, sıcaklığa bağlı olarak standart serbest enerji değişimleri verilmiştir. Buna göre, Cr₅Si₃, Cr₃Si ve Nb₅Si₃ gibi silisitler, ayrıca Cr₂N ve CrN gibi nitrür fazların oluşma olasılığının yüksek olduğu görülmektedir. Si₃N₄ ve Nb aratabakanın difüzyon tekniği ile kaynalandığı bir çalışmada da, Nb₅Si₃ ve NbSi₂ fazları belirlenmiş ve bunun kaynak mukavemeti üzerindeki etkisi belirtilmiştir [129].



Şekil 5.60. (a) MT-DATA programı ile çizdirilmiş Cr₂N ve CrN fazlarına ait standart enerji değişimleri (b) Cr₃Si, CrSi, Cr₅Si₃, FeSi, NiSi, NiSi₂, Nb₅Si₃, Mo₃Si, Mo₂Si, Mo₅Si₃ fazlarına ait standart enerji değişimleri

5.6. $Ti_xC_yN_z$ ile Kaplanmış Si_3N_4 -Ti Kaynaklarının SEM Teknikleri ile Karakterizasyonu

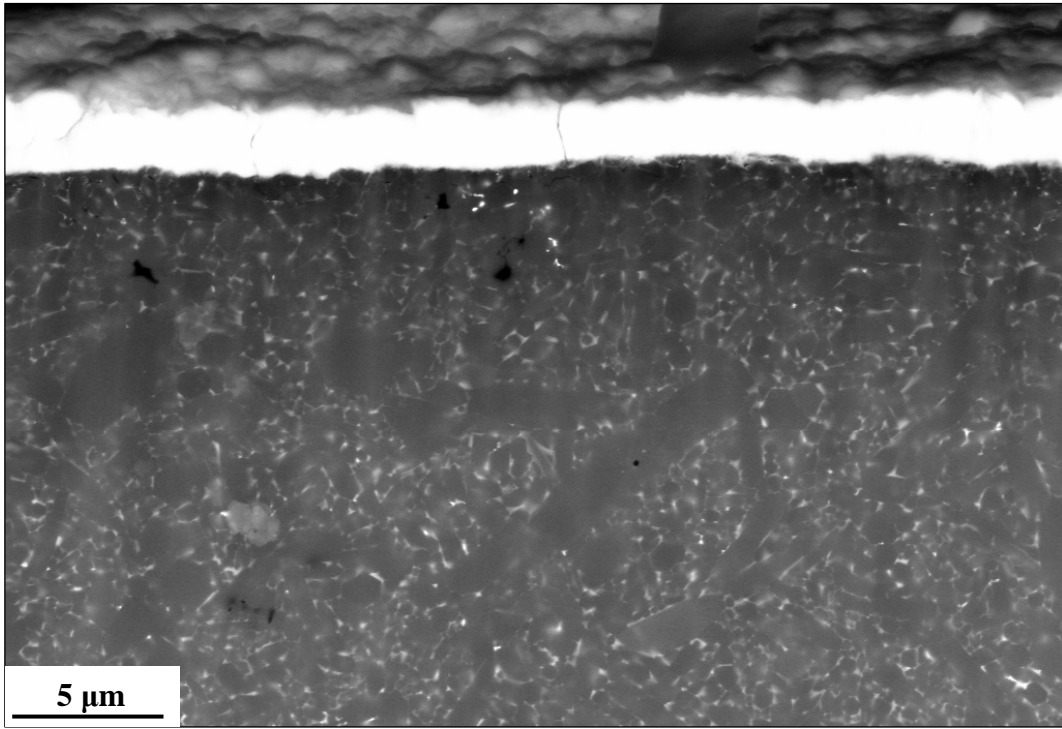
$Ti_xC_yN_z$ gibi fazlar, yüksek sertlik ve aşınma dirençleri nedeniyle, seramiklere çeşitli yöntemlerle kaplanmaktadır [130-132]. Özellikle kesici uç performanslarının artırılması bakımından, bu tür kaplamalar endüstride kullanılmaktadır. Kritik metallerin işlenmesinde sert $Ti_xC_yN_z$ fazı ile kaplanmış kesici uçların, metale Si difüzyonunu engelleyerek işleme verimini artırması ve metalin kirlenmesini önleyici etkisi belirlenmiştir. Bu çalışmada, $Ti_xC_yN_z$ ile kaplanmış Si_3N_4 , Ti ile kaynaklanarak, $Ti_xC_yN_z$ kaplamanın aratabakaya olan Si difüzyonuna etkisi incelenmiştir. İyon demeti kullanarak kesit parlatma cihazı ile parlatılmış Si_3N_4 üzerindeki $Ti_xC_yN_z$ kaplamasının SEM görüntüsü Şekil 5.61' de verilmiştir. Mikroyapıya göre kaplama seramik yüzeye başarıyla gerçekleştirilmiştir ve kaynaktan önceki kalınlığı yaklaşık olarak 2 μm olarak ölçülmüştür.

Isıl işleme tabi tutulmamış ve 900 °C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş $Ti_xC_yN_z/Si_3N_4$ -Ti kaynak numunelerinin 30 kV'da çekilen SEM-BEI görüntüsü ve WDX analizleri Şekil 5.62'de verilmiştir.

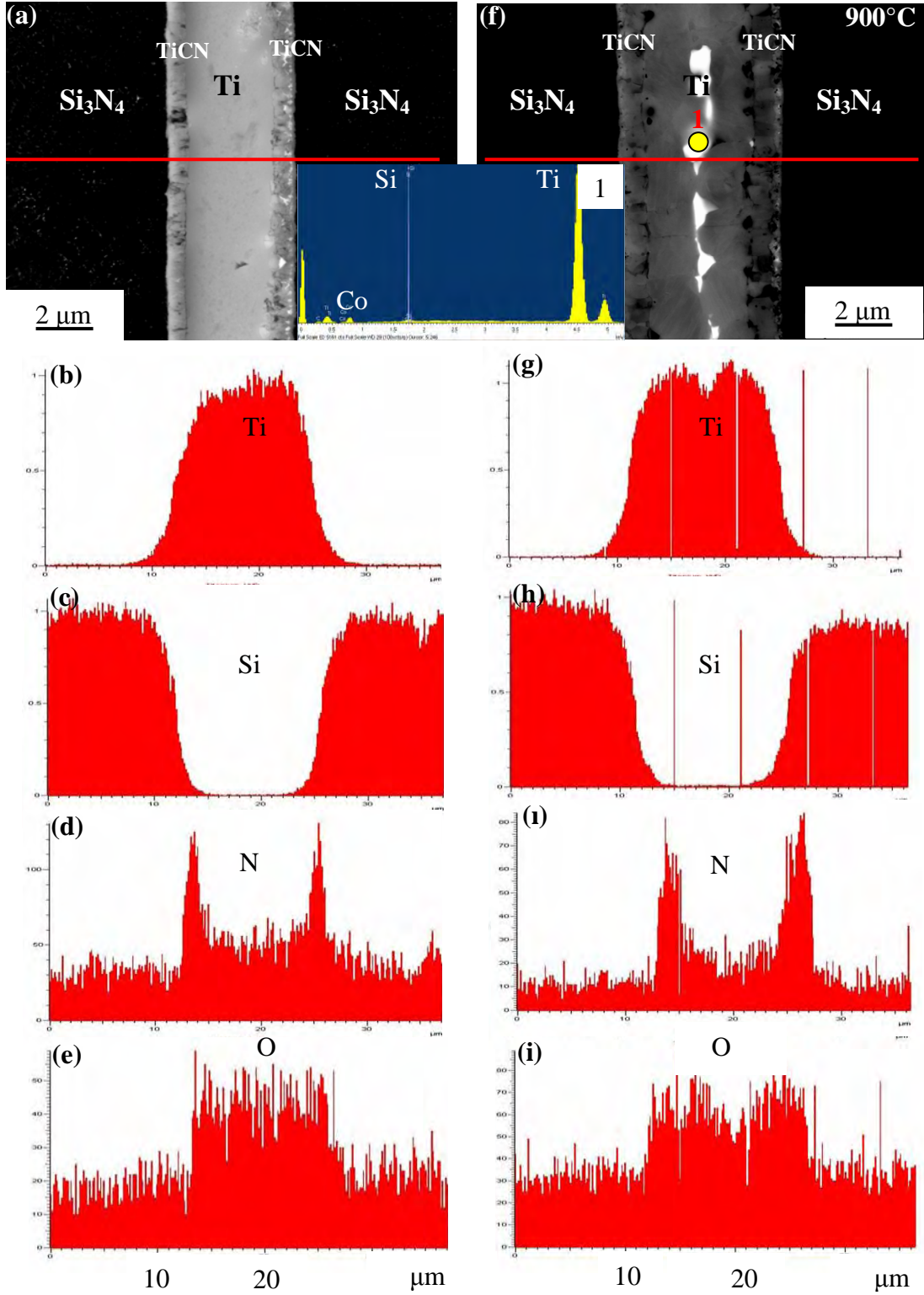
Mikroyapı üzerinde kırmızı çizgi boyunca yapılan WDX analiz sonuçları, mikroyapıların altında grafikler halinde gösterilmektedir (Şekil 5.62). Isıl işleme tabi tutulmamış ve tutulmuş numunede kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 2 μm olarak ölçülmüştür ve kaynaklama işleminden sonra az miktardaki çatlak dışında bütünlüğünü koruduğu görülmektedir.

WDX sonuçlarına göre, Si'un $Ti_xC_yN_z$ kaplamaya rağmen arayüzeye difüzyonunun gerçekleşip gerçekleşmediği belirsizdir. Ancak $Ti_xC_yN_z$ kaplamanın olmadığı diğer Si_3N_4 -Ti kaynak numunelerine yapılan WDX sonuçları ile karşılaştırıldığında Si difüzyonunu engelleyici etkisi, spektrumlardaki Si pikinin profilinden net olarak anlaşılmaktadır. Ayrıca $Ti_xC_yN_z$ fazının, çok sert ve kimyasal olarak kararlı olduğu bilindiğinden, kaynak sonrası yapılan ısıl işlemde Si atomunun difüzyon sonucu $Ti_xC_yN_z$ fazı ile kimyasal etkileşime girmesi olası görülmemektedir. Difüzyon mekanizması açısından bir diğer önemli olan, bu fazın metalik olmayan alt latisinde çok az boşluğun bulunması dolayısı ile Ti arayüzeye

Si difüzyonu olasılığının çok az olduğudur. Kaplama ve aratabakadan gelen Ti, Si, C ve N spektrumlar üzerinde görülmektedir. C ve N gibi hafif elementlerin bile WDX tekniği ile saptanabilmesi kaplama geçiş bölgesi elementel değişimini net olarak göstermektedir. C kaplama kısmında, N ise aratabaka üzerinde yoğunlaşmıştır. Isıl işleme tabi tutulmamış olan numunede Si'un metale difüzyonunun yok ya da yok denecek kadar az olduğu WDX çizgi analizi ile belirlenmiştir. 900 °C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulan numunede ise, çizgi boyunca element değişimindeki farklılaşmaların yanı sıra, kaplamanın belirgin olarak ayırt edildiği ve aratabakanın merkez kısmında ağır bir fazın kümelenildiği gözlemlenmektedir. WDX nokta analizine göre ise bunun bir Co ya da bileşiği olabileceği söylenebilir. Daha önce 550-1300 °C arasında N ve Ar atmosferi altında, Si₃N₄ ve Ti tozun etkileşimini inceleyen ve reaksiyon oranının TG, fazların ise XRD çalışması ile belirlendiği bir çalışmada, Ti₅Si₅, Ti₅Si₃, TiSi, TiSi₂ ve TiN bileşiklerinin oluştuğu gösterilmiştir [133]. Ancak TiCN kaplama Si difüzyonuna bariyer oluşturacağından Ti_xSi_y fazı kaynak numunesinin iç kısımlarında beklenmemektedir.



Şekil 5.61. Kesit parlatılmış Ti_xC_yN_z kaplama Si₃N₄ numunesinin SEM görüntüsü



Şekil 5.62. (a) Isıl işleme tabi tutulmamış $Ti_xC_yN_z/Si_3N_4-Ti$ numunesinin SEM-BEI görüntüsü, WDX nokta analizi (1 numaralı spektrum), (b-e) WDX çizgi analizleri, (f) 900 °C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş $Ti_xC_yN_z/Si_3N_4-Ti$ numunesi, (g-i) WDX çizgi analizleri

5.7 $Ti_xC_yN_z$ ile Kaplanmış Si_3N_4 -Süperalaşım Kaynaklarının SEM Teknikleri ile Karakterizasyonu

$Ti_xC_yN_z$ ile kaplanmış Si_3N_4 -Süperalaşım numunesinin 20 kV'da çekilen SEM-BEI görüntüsü verilmiştir. (Şekil 5.63 (a)). Kaynak sonrası kaplama kalınlığı 1.5-2 μm , aratabaka kalınlığı ise yaklaşık olarak 5 μm olarak ölçülmüştür.

Mikroyapı üzerinde kırmızı çizgi boyunca ve 1 ile gösterilen noktadan alınan analizlere göre (Şekil 5.63 (c)), seramik kısımdan Si difüzyonu gözlenmemektedir. Kaplamanın seramik kısımdan difüzyonu engelleyici etkisinin olup olmadığını anlamak üzere, 2 ile gösterilen katmandan alınan nokta analizi sonucuna göre (Şekil 5.63 (d)), kaplama bileşenlerinden, Ti, C ve N elementleri, orta bölgede çok az miktardaki Al elementinin yanı sıra, Si elementinin pik şiddetinin diğer kaynaklanmış numunelere göre çok daha zayıf olduğu ve $Ti_xC_yN_z$ kaplamanın difüzyon miktarını çok azalttığı ya da engellediği söylenebilir. Ayrıca $Ti_xC_yN_z$, seramiğe komşu olduğundan, bu katman üzerinden alınan nokta analizinde görülen Si ve N elementleri, elektron demetinin bu bölgeye doğru genişlemesinden dolayı da kaynaklanabilmektedir. Arayüzey üzerinde koyu gri renkteki tanenin, hafif atomlardan oluşan bileşiklerden oluştuğu anlaşılmakta, ayrıca, kaplamadan gelen az miktarda Ti elementi ve süperalaşımı oluşturan elementlerin değişimleri spektrumda görülmektedir (Şekil 5. 63 (b)).

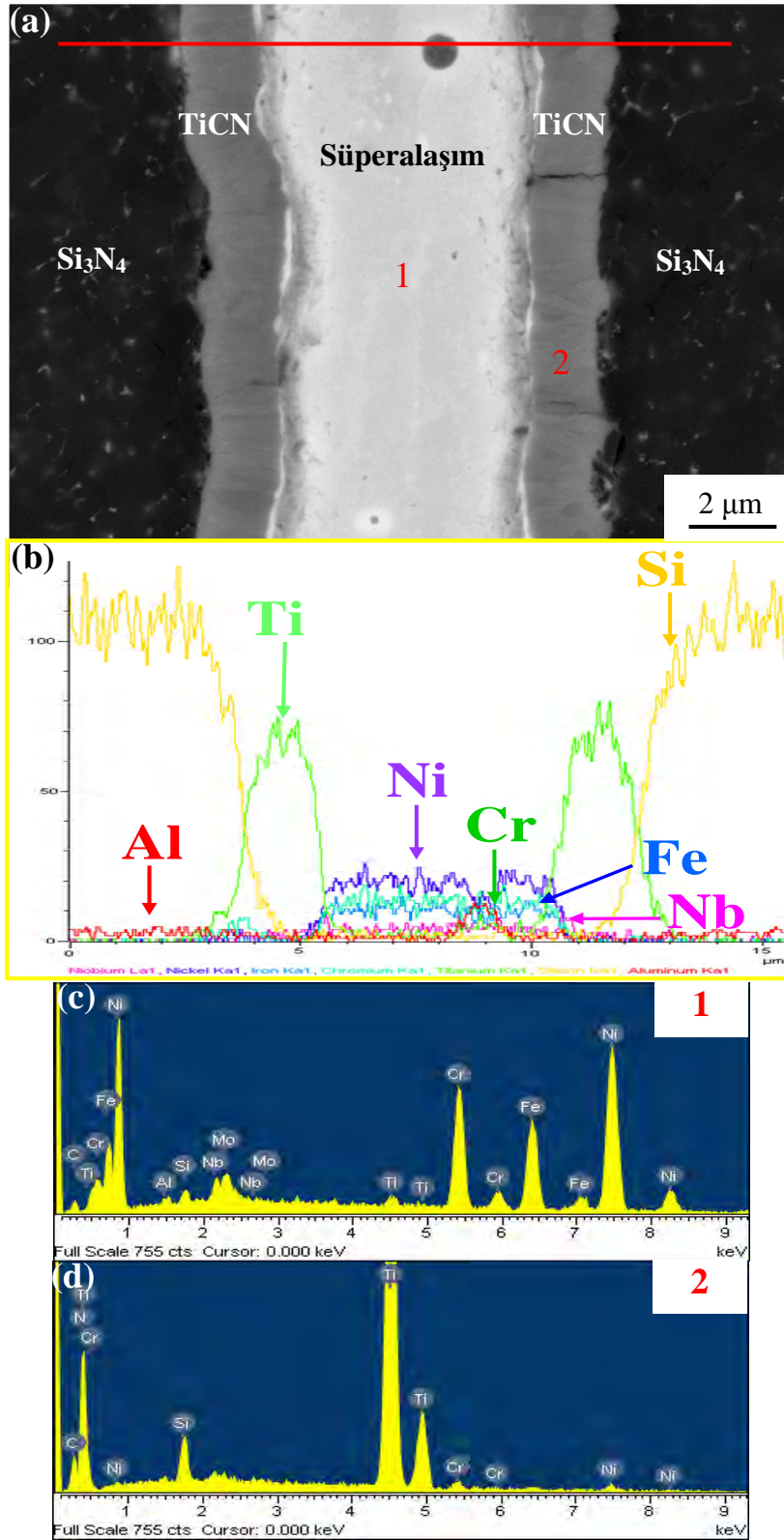
Kaynaklandıktan sonra 1000°C'de havada 1 saat ısıl işleme tabi tutulan $Ti_xC_yN_z$ ile kaplanmış Si_3N_4 -Süperalaşım numunesinin 20 kV'da çekilen SEM-BEI görüntüsü verilmiştir (Şekil 5.64 (a)). Isıl işlem sonrası kaplama kalınlığı yaklaşık 2 μm olarak ölçülmüş ve dıştaki açık tonda (0.5 μm) ve iç kısımdaki daha koyu tonda reaksiyon tabakasından (1.5 μm) oluştuğu görülmektedir. Aratabaka kalınlığı ise yaklaşık olarak 11 μm olarak ölçülmüştür. Mikroyapı üzerinde, kırmızı çizgi boyunca alınan çizgi (Şekil 5.64 (b)) ve 2 ile gösterilen kırmızı kare ile belirtilmiş alan analizine (Şekil 5.64 (d)) göre, ısıl işleme rağmen Si difüzyonunun, çok az miktarda olduğunu göstermektedir. Nokta-alan EDX analiz sonuçlarına göre ısıl işlemin, hissedilir bir şekilde difüzyonu arttırıcı etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır. 1 ile gösterilen katmandan

nokta analizinde (Şekil 5.63 (c)), süperlaşımı oluşturan elementler görülmektedir. 1000°C'deki ısıtım işlemi sonucunda, $Ti_xC_yN_z$ kaplama üzerinde, açıktan koyu griye üç farklı tondaki geçiş net olarak görülmektedir (Şekil 5.64 (a)). BEI görüntüsüne göre, farklı atom ağırlıklarındaki bileşiklerin bu üç katmanlı reaksiyon tabakasını oluşturduğu anlaşılmaktadır. 1, 2 ve 3 ile gösterilen bölgelerden alınan nokta EDX analiz sonuçlarına göre (Şekil 5.65 (b,c ve d)), kaplamadan gelen Ti, N ve C ve diğer elementlerin piklerinin yanısıra, aratabakadan kaplamaya doğru Cr difüzyonu olduğu gözlenmektedir. Seramiğe komşu açık gri reaksiyon tabakasında, seramikten gelen yüksek miktardaki Si yoğunluğu iç bölgelere doğru giderek azalmakta iken, aratabakadan kaplamaya doğru 2 ve 3 numaralı bölgelerdeki Nb ve Al elementlerinin varlığı görülmektedir. 1 ve 2 numaralı katmandan alınan EDX nokta analizlerine göre, bu bölgelerde Fe ve Ni piklerinin olmadığı, ancak 3 numaralı katmanda belirlemeye başladığı gözlenmektedir.

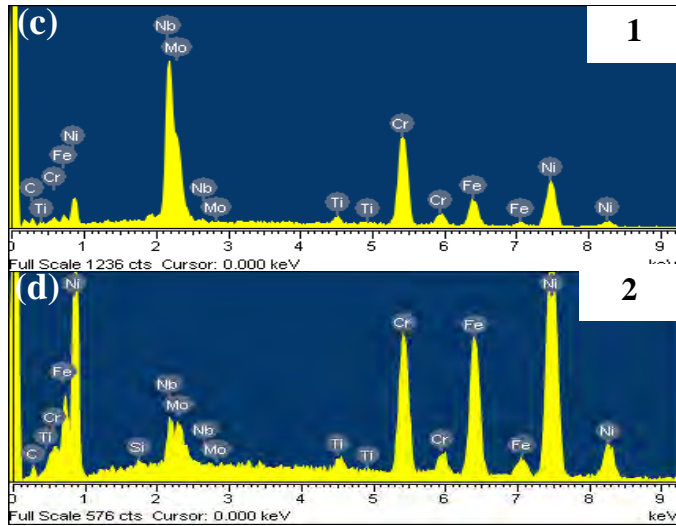
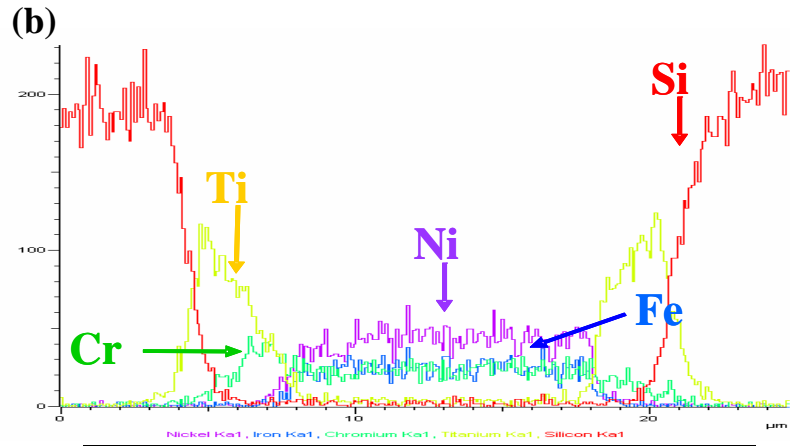
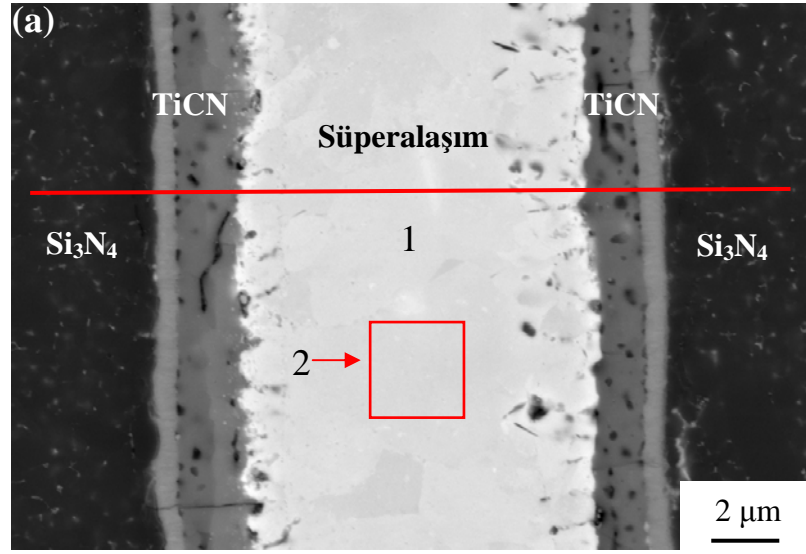
1100°C'de havada 1 saat ısıtım işlemi tabi tutulan $Ti_xC_yN_z$ ile kaplanmış Si_3N_4 -Süperalaşım numunesinin 20 kV'da çekilen SEM-BEI görüntüsü verilmiştir (Şekil 5.66 (a)).

Isıtım işlemi sonrası kaplama kalınlığı yaklaşık 0.5 µm olarak ölçülmüş ve dıştaki açık tonda (0.5 µm) ve iç kısımdaki daha koyu tonda reaksiyon tabakasından (2 µm) oluştuğu görülmektedir. Isıtım işlemi sıcaklığının 1100°C'ye ulaşması ile iç kısımdaki koyu reaksiyon tabakasının 1000°C'dekine göre 0.5 µm kadar genişlediği belirlenmiştir. Mikroyapı üzerinde, kırmızı çizgi boyunca alınan EDX çizgi analizine ve 1 ile gösterilen kırmızı kare ile belirtilmiş alan analizine göre (Şekil 5.66 (b,c)), seramik, kaplama ve aratabakadan gelen elementlerin pikleri dışında Si difüzyonu gözlenmemiştir.

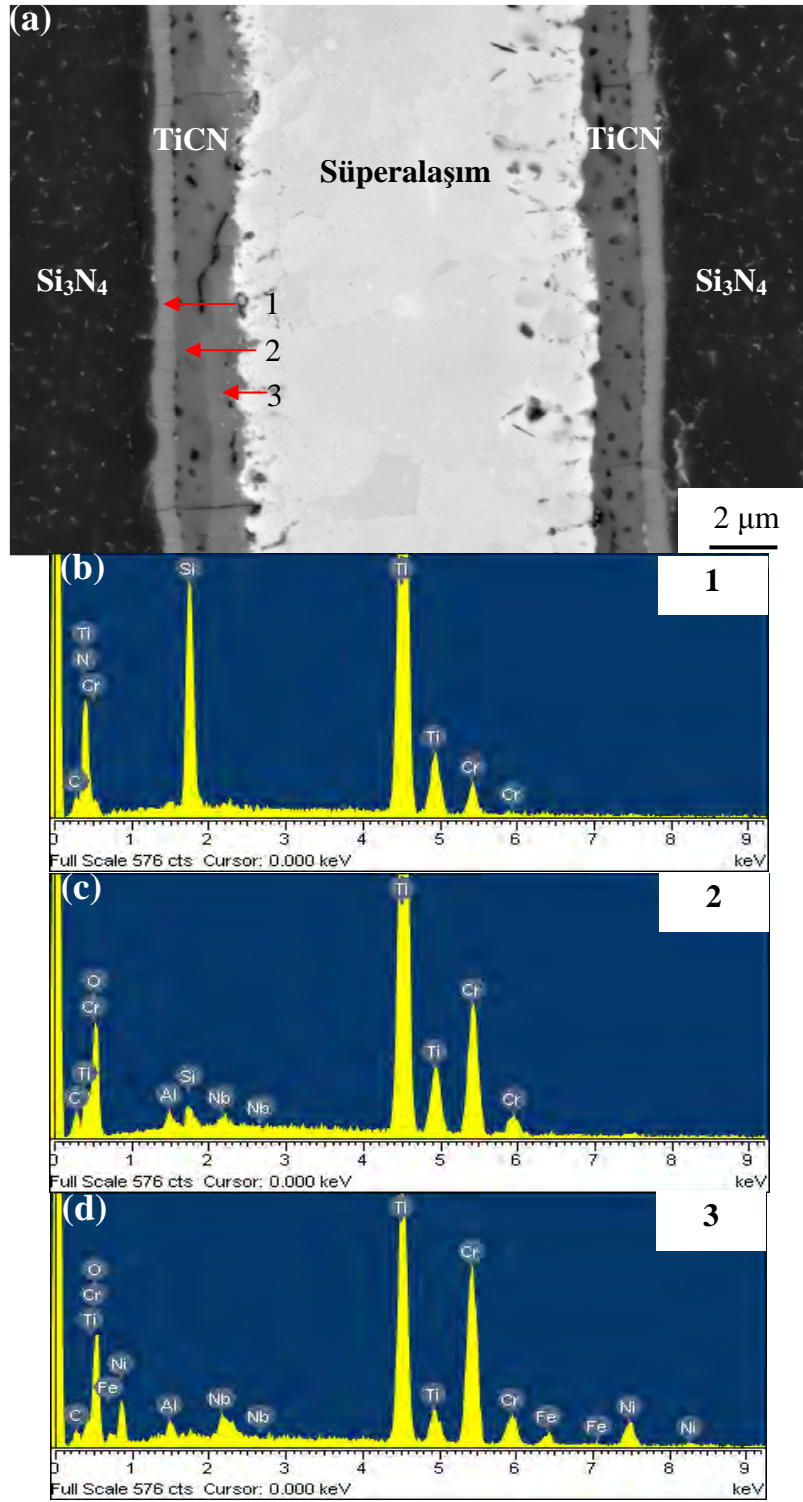
Kaplama üzerinde, reaksiyon tabakasından, 1, 2 ve 3 ile işaretlenmiş bölgelerden alınan nokta EDX analiz sonuçları (Şekil 5.67 (b,c ve d)), 1000°C'deki ısıtım işlemi sonrası, açıklanan bu üç katmanlı reaksiyon tabakasının nokta EDX analiz sonuçlarına benzerdir. Dış bölgeden aratabakaya doğru Si miktarı azalırken, Cr difüzyonu görülmektedir. Ayrıca 1 numaralı bölgede Fe ve Ni pikleri görülmezken, 2 ve 3 numaralı bölgelerde ise sadece düşük miktardaki Ni piki görülmektedir. Isıtım işlemi sıcaklığının artması ile açık renkteki tanelerin daha belirgin hale geldiği gözlenmektedir.



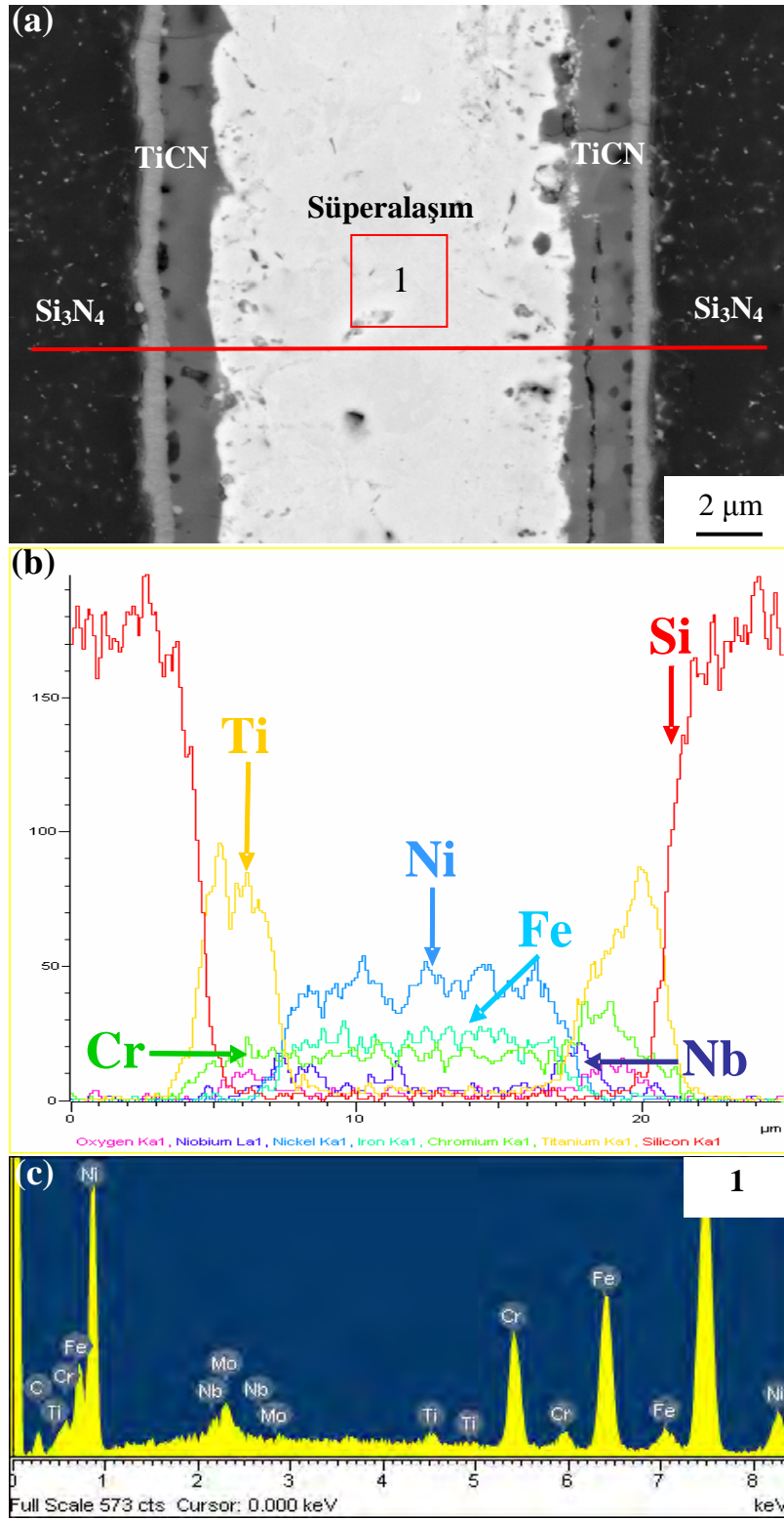
Şekil 5.63. (a) $Ti_xC_yN_z/Si_3N_4$ -Süperalaşım numunesinin SEM-BEI görüntüsü, (b) kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca Si, Ni, Cr, Fe, Al, Ti ve Nb elementlerinin değişimi ve (c,d) c ve d ile gösterilen noktaların analizi



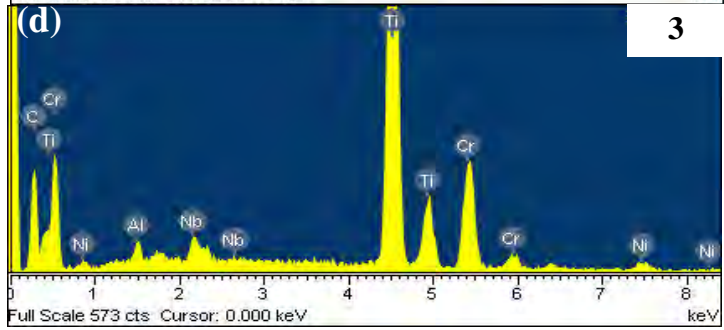
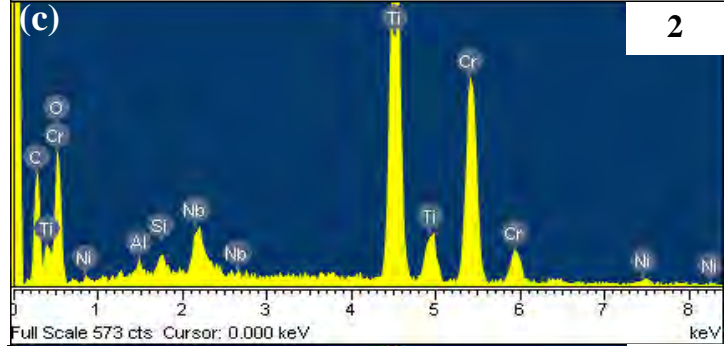
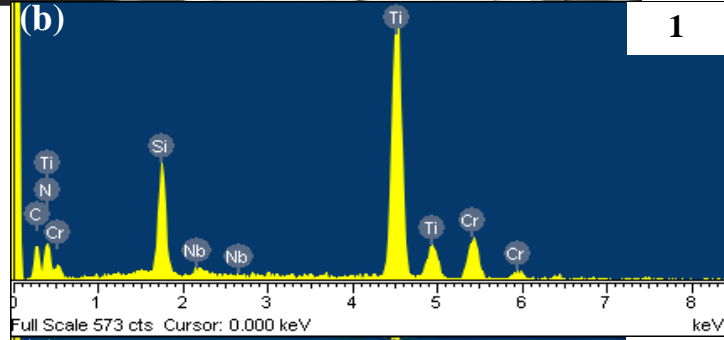
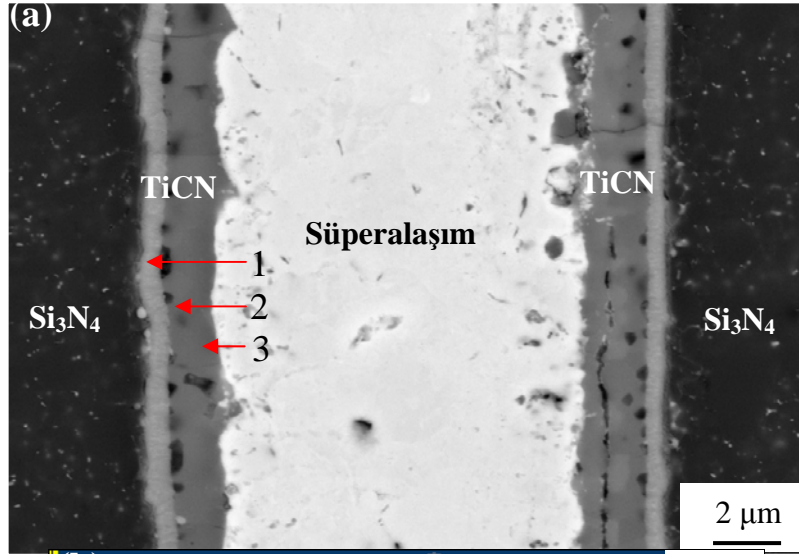
Şekil 5.64. (a)1000°C’de havada 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş $Ti_xC_yN_z/Si_3N_4$ -Süperalaşım numunesinin SEM-BEI görüntüsü, (b) kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca Si, Ni, Cr, Fe ve Ti elementlerinin değişimi ve (c,d) c ile gösterilen nokta analizi ve d ile gösterilen alanın analizi



Şekil 5.65.(Devam) (a) 1000°C 'de havada 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş $\text{Ti}_x\text{C}_y\text{N}_z/\text{Si}_3\text{N}_4$ -Süperalaşım numunesinin SEM-BEI görüntüsü ve (b, c ve d) 1, 2 ve 3 ile gösterilen bölgelerin nokta analizleri



Şekil 5.66. (a) 1100°C'de havada 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş $Ti_xC_yN_z/Si_3N_4$ -Süperalaşım numunesinin SEM-BEI görüntüsü (b) kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca Si, Ni, Cr, Fe, Nb ve Ti elementlerinin değişimi ve (c)1 ile gösterilen bölgenin alan analizi



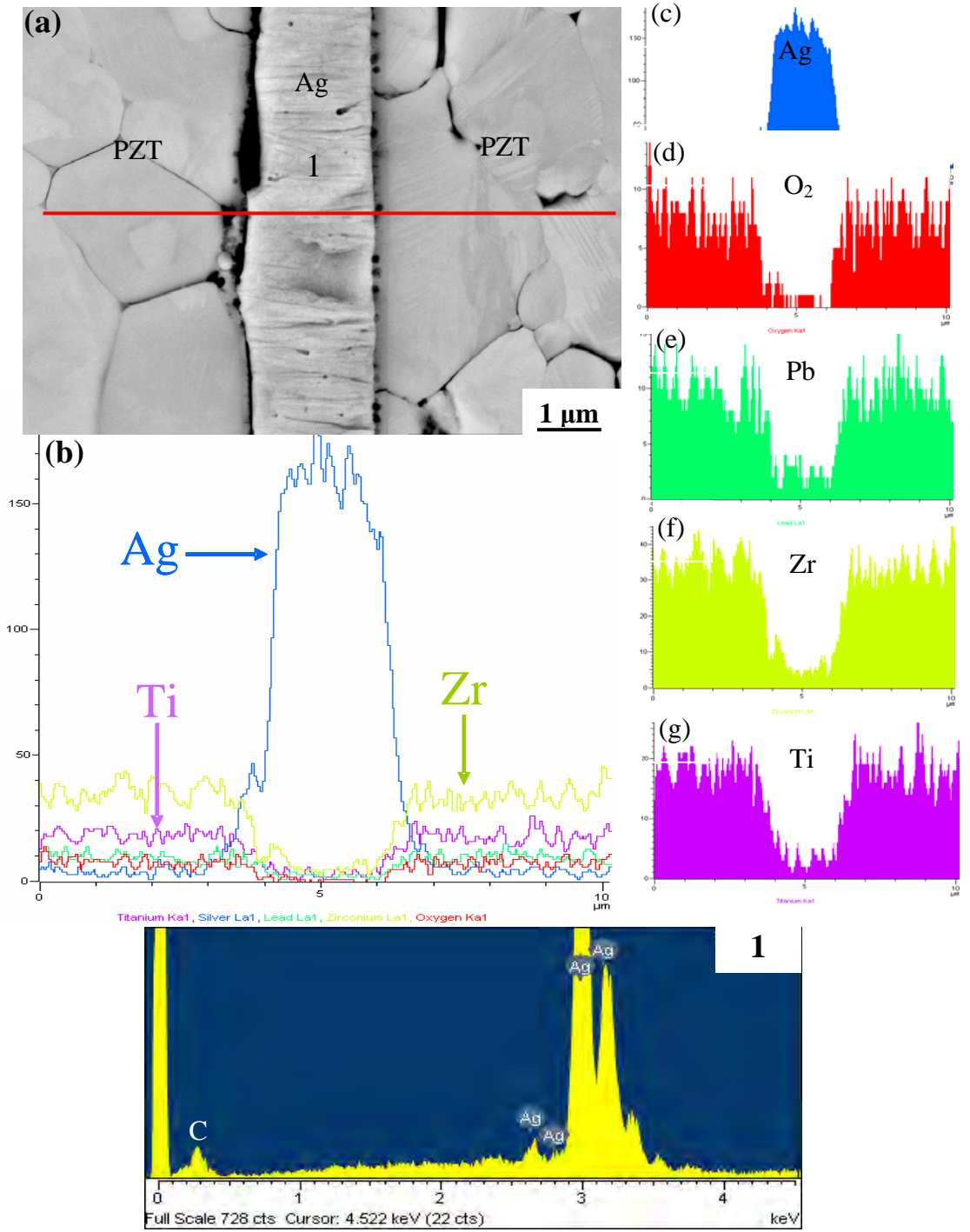
Şekil 5.67.(Devam) (a) 1100°C'de havada 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş $Ti_xC_yN_z/Si_3N_4$ -Süperalaşım numunesinin SEM-BEI görüntüsü ve (b, c ve d) 1, 2 ve 3 ile gösterilen bölgelerin nokta analizleri

5.8. PZT-Ag Kaynaklarının SEM Teknikleri ile Karakterizasyonu

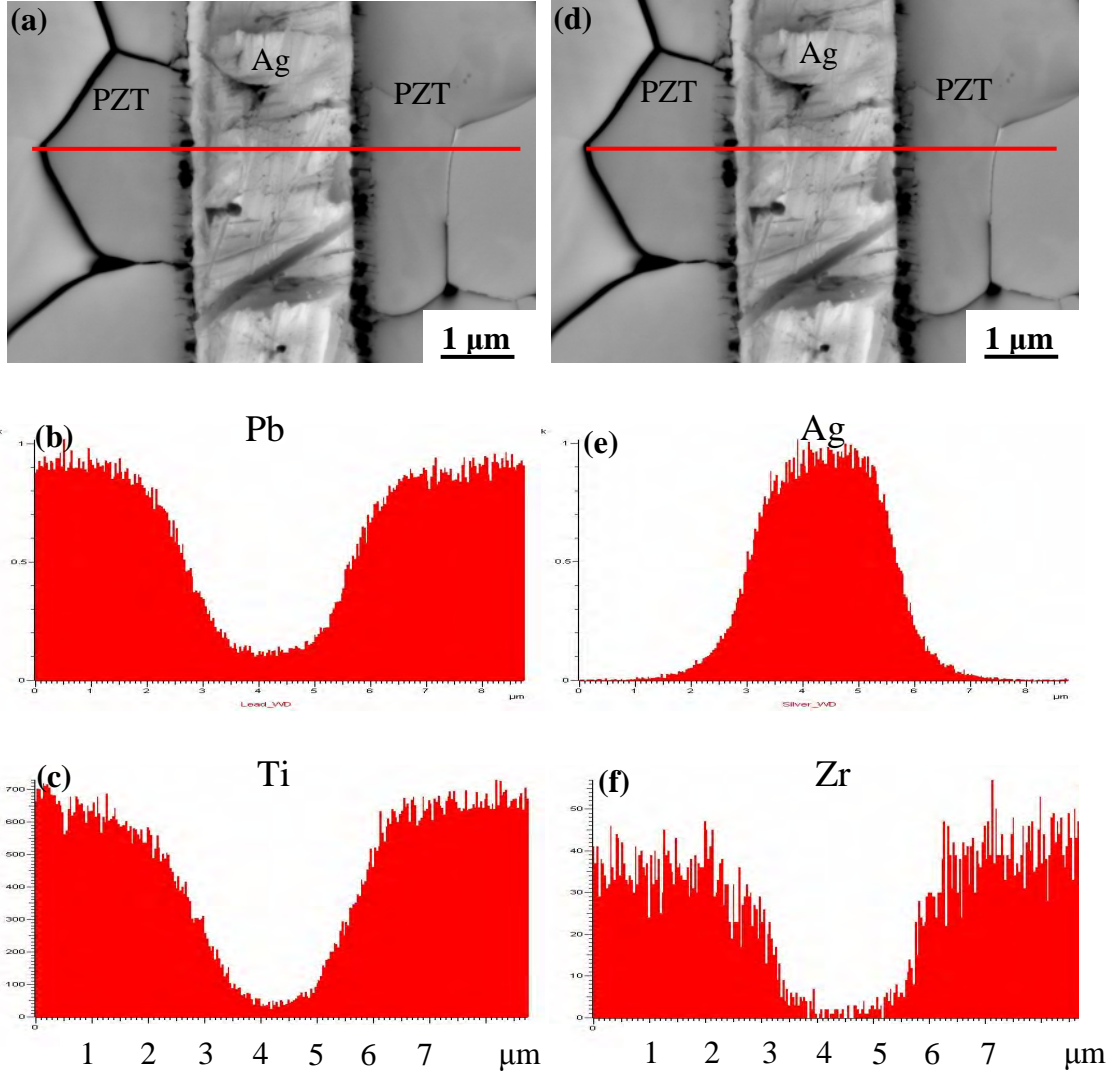
PZT-Ag numunesinin 20 kV'da çekilen SEM-BEI görüntüsü verilmiştir (Şekil 5.68 (a)). Kaynak arayüzeyinde seramiğe doğru girintiler oluşmuştur. Seramik ve metal kısmen birbirine yapışmış olup, özellikle seramikte çatlaklar bulunmaktadır. Ayrıca kaynak arayüzeyi dikkatli bir şekilde incelendiğinde, kaynak sırasında, patlama ve ani sıcaklığın etkisi ile metal-seramik yapışma bölgesinin oldukça deforme olduğu görülmektedir.

Arayüzeydeki kaynak bütünlüğünün kaynaklanan diğer numunelere göre bütünlük göstermemesi ve oluşan çatlaklar, PZT malzemelerin tokluğunun düşük olmasından, ayrıca kaynak başarı ile gerçekleştirilse bile numunenin SEM incelemelerine hazırlanmasındaki güçlüklerden kaynaklanmaktadır. Arayüzeyin seramiğe komşu kısmında oluşan koyu gri tonda reaksiyon tabakası SEM ile belirlenmiş olup, daha detaylı analiz için TEM incelemesi gerekmektedir. 1 ile gösterilen noktadan ayrıca, arayüzey ve seramik bölgeyi kapsayacak şekilde kırmızı çizgi boyunca alınan analize (Şekil 5.69 (b,c)) göre, arayüzeyin seramiğe komşu bölgesinde Zr, Pb ve az miktarda Ti difüzyonu gözlenmiştir. Ancak, arayüzeyin ortasında, 1 ile gösterilen alandan alınan nokta EDX analizine (Şekil 5.69 (b)) göre, PZT malzemeden aratabakaya difüzyon gözlenmemiştir. Mikroyapı üzerinde, seramik kısımda oluşmuş taneler net bir şekilde görülmektedir.

Benzer bir şekilde PZT ile Ag tekrar kaynaklanmıştır. PZT-Ag numunesi kaynaklandıktan sonra, 30 kV'da çekilen SEM-BEI görüntüsü ve WDX analizleri Şekil 5.69'da verilmiştir. SEM-BEI görüntüsüne göre diğer kaynaklardan farklı bir arayüzey bağlanma yapısı görülmektedir. Bu kaynak Şekil 5.68'dekine göre daha bütünlüklü bir yapıya sahiptir, ancak arayüzey bölgelerinde benzer deformasyonlar ve boşluklar bulunmaktadır. Bu durumun, her iki numune içinde, kaynak sırasındaki enerji boşalımı nedeniyle, ani sıcaklık artışı ve PZT'nin Si_3N_4 esaslı seramiklere göre sertliğinin oldukça düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. WDX analizlerine göre ise arayüzeye özellikle Pb'un ve Ti'un yüksek miktarlarda difüzyonu gözlenmekte ise de Zr hakkında yorum için TEM çalışması gerekmektedir.



Şekil 5.68. (a) PZT-Ag kaynağının SEM-BEI görüntüsü, (b)1 ile gösterilen noktanın analizi ve (c, d, e, f, g) kırmızı ile gösterilen çizgi boyunca Ag, O₂, Pb, Ti, Zr, ve Ti elementlerinin değişimi



Şekil 5.69. PZT-Ag numunesinin SEM-BEI görüntüsü (a-d), WDX çizgi analizi (b,c,e,f)

6. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, kapasitör deşarj kaynaklama tekniği kullanılarak SiAlON, Si₃N₄, Ti_xC_yN_z ile kaplanmış Si₃N₄ ve PZT seramik malzemeleri çeşitli aratabakalar ile (Ti, Ag, ve süperalaşım) kaynaklanarak, farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemine tabi tutulmuş ve arayüzey etkileşimleri incelenmiştir.

Metalik malzemelerin işlenmesi sırasında, metal ve seramik arasında meydana gelen reaksiyonlar neticesinde aşınma, kırılma ve benzeri problemler yaşanmaktadır. Bu nedenle, kesilen malzemenin özelliğine bağlı olarak geliştirilecek seramiklerin performanslarını ve ömürlerini arttırmak için aralarındaki etkileşimlerin anlaşılması gerekmektedir. Bu yaklaşımla, CNC tezgahlarında kesici uç olarak kullanılan seramik malzemelerin operasyon sırasında kestikleri metalik malzemeler, bu tez kapsamında aratabaka olarak kullanılmıştır. Kesme hızlarının yüksek olması nedeniyle metal ile seramik yüksek sıcaklıklarda anlık bir temasta bulunmaktadır. Bu nedenle mikrosaniye mertebeleri gibi kısa sürede kaynaklama sağlayan kapasitör deşarj tekniği bu reaksiyonların anlaşılması açısından oldukça önemlidir. Kesme işlemi sırasında metal ve seramik uç arasında oluşan sıcaklığın metalik malzemeler için 900-1100°C dolaylarında olduğu tahmin edilmektedir. Bu nedenle kaynaklanan numunelere de bu sıcaklık aralığında ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Özellikle Ti için seramikle aralarında gerçekleşen reaksiyonları belirlemeye yönelik olarak SEM ve TEM tekniklerinin kullanımı ile çalışmalar yapılmıştır.

Bunun için SEM'de numunelere EDX-WDX nokta, çizgi ve alan analizleri yapılarak, seramik ve kaynak arayüzeyindeki element değişimleri ve oluşan farklı fazlar hakkında ön bilgi elde edilmiştir. Isıtılma işlemler sonucunda arayüzeyde farklı reaksiyonlar meydana geldiği belirlenmiştir. Ancak seramik metal etkileşimi konusunda daha detaylı bilgi edinebilmek için SEM tekniklerinin sınırlarının yetersiz kalması nedeniyle analitik TEM çalışmalarına ihtiyaç duyulmuştur.

Bu tez çalışmasında TEM incelemeleri, taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM), enerji filtreli geçirimli elektron mikroskobu (EFTEM), spektrum görüntüleme (EFTEM-SI), elektron enerji kaybı spektrumu

(EFTEM-SI-EELS) ve paralel elektron enerji kaybı (PEELS) modlarında, oluşan fazların kimyasal kompozisyonunu belirlemek amaçlı olarak uygulanmıştır.

Karakterizasyon çalışmalarına göre, her bir sistem için elde sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmektedir:

(i) Isıl işleme tabii tutulmayan Si_3N_4 -Ti numunesinde, arayüzeyde Ti_3N_2 kompozisyonunda oluşan reaksiyon tabakası ve Ti_3N fazının etrafında çevreleyen Ti_5Si_3 fazının oluştuğu gözlenmiştir.

(ii) Isıl işleme tabii tutulmayan SiAlON-Ti numunesinde, Si_3N_4 -Ti numunesinde olduğu gibi, aratabakada oluşan aynı fazların dışında, reaksiyon tabakası yerine N'ca çok zengin bir oluşum gözlenmiştir.

(iii) 900 °C'de ısı işleme tabii tutulan Si_3N_4 -Ti ve SiAlON-Ti numunelerinde ise, Ti_3N fazının, dentritik Ti_2N fazına dönüştüğü saptanmıştır. Her iki numunede de, aratabakada dentritik Ti_2N fazını çevreleyen Ti_5Si_3 ve arayüzeyde reaksiyon tabakası şeklinde oluşmuş ise Ti_3N_2 fazlarının varlığı saptanmıştır.

(iv) Si_3N_4 -Süperalaşım kaynağı üzerinde hem SEM hem de TEM teknikleri ile detaylı çalışmalar yapılarak, Ti ile olan kaynaklara benzer şekilde süperalaşım aratabakaya Si ve N difüzyonu, ayrıca seramiğe doğru genişleyen bant şeklinde, Ni, Fe ve Cr'ca zengin bir reaksiyon tabakası gözlenmiştir.

MT-DATA programı ile, aralarındaki etkileşim sonucu oluşması muhtemel fazların, sıcaklığa bağlı olarak standart serbest değişim değerleri verilerek, SEM/EDX-WDX ve analitik TEM teknikleri ile elde edilen sonuçlara termodinamik açıdan yaklaşım getirilmiştir.

(v) $\text{Ti}_x\text{C}_y\text{N}_z$ ile kaplanmış Si_3N_4 numunesi, hem Ti hem de süperalaşım ile kaynaklanarak, kaplamanın Si difüzyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kaplanmamış Si_3N_4 numunesine göre, $\text{Ti}_x\text{C}_y\text{N}_z$ ile kaplanmış her iki kaynak içinde Si'un arayüzeye difüzyonunun çok önemli ölçüde azaldığı, aratabaka merkezinde ise neredeyse gözlenmediği belirlenmiştir. Kritik metallerin işlenmesinde sert $\text{Ti}_x\text{C}_y\text{N}_z$ fazı ile kaplanmış kesici uçların, metale Si difüzyonunu engelleyerek işleme verimini artırması ve metalin kirlenmesini önleyici etkisi belirlenmiştir.

(vi) Piezoelektrik seramiklerin Ag ile kaynağı yapılmış ve EDX-WDX analizleri ile aratabaka ve arayüzeydeki elementlerin dağılımını incelenmiştir. Buna göre, aratabaka boyunca Ti, Zr ve Pb elementlerinin difüzyonu belirlenmiştir.

Bu fazların varlığı net bir şekilde, hem EFTEM-SI-EELS hem de STEM-SI-EELS gibi detaylı analitik TEM teknikleri ile gösterilmiştir. Ayrıca MT-DATA programının kullanımı ile metal-seramik arasındaki reaksiyonlara ve sıcaklığa bağlı olarak oluşan fazlar, termodinamik hesaplamalar ve denge diyagramları ile yorumlanmış ve mikroskobik analizlerden sağlanan sonuçlar ile MT-DATA programından elde edilen verilerin birbirleri ile uyumlu olduğu gösterilmiştir.

Bu çalışma ile kapasitör deşarj kaynağı kullanılarak seramik ve metaller başarı ile kaynaklanmış ve detaylı karakterizasyon çalışmaları ile aralarında gerçekleşen kimyasal etkileşimler belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Nicholas, M.G., “Reactive Metal Brazing”, 3-16, Harwell Laboratory, Oxon, U.K
- [2] Santella, M.L., “A Review of techniques for joining advanced ceramics”, *Ceram. Bull.*, 71, 947-954, 1992.
- [3] Chaumat, G., Drevet B. ve Vernier L., “Reactive brazing study of a silicon nitride to metal joining”, *J. Euro Ceram Soc.*, **17**, 1925-1927, 1997.
- [4] Li, S., Duan, H., Liu, S., Zhang, Y., Dang, Z., Zhang, Y. ve Wu, C., “Interdiffusion involved in SHS welding of SiC ceramic to itself and to Ni-based superalloy”, *Inter. J. Ref. Metals and Hard Mater.*, **18**, 33-37 2000.
- [5] Li, W., Jin, T., Sun, X.F., Guo, Y., Guan, H.R. ve Hu, Z.Q., “Study of Ni–Cr–Co–W–Mo–B interlayer alloy and its bonding behaviour for a Ni-base single crystal superalloy”, *Scripta Mater.*, **48**, 1283-1288, 2003.
- [6] Guoge, Z., Chandel, R.S., Pheow, S.H. ve Hoon, H.H., “Effect of bonding Temperature on the Precipitation of δ Phase in Diffusion Bonded Inconel 718 Joints”, *Materials and Manufacturing Processes.*, **21**, 453-457, 2006.
- [7] Ezugwu, E.O. ve Bonney, J., “Effect of high-pressure coolant supply when machining nickel-base, Inconel 718, alloy with coated carbide tools”, *J. Mater. Proc. Tech.*, **153-154**, 1045-1050, 2004.
- [8] Babu, S.S., David S.A., Park, J.W. ve Vitek J.M., “Joining of nickel base superalloy single crystals”, *Sci. Tech. Welding and Joining.*, **9**, 1-12, 2004.
- [9] ASM International Handbooks., *Brazing of ceramic and ceramic to metal joints.*, **6**, 948-958, 1993.
- [10] Turan, S., Bucklow, I.A. ve Wallach, E.R., “Capacitor-discharge joining of oxide ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1242-1248, 1999.
- [11] Kar, A., Ghosh, M., Ray, A.K. ve Ray A.K., “Effect of interfacial thickness and residual stress on the mechanical property of the alumina–stainless steel braze joint interface”, *Mater Sci and Eng.*, **A 498**, 283–288, 2008.

- [12] Schwartz, M.M; Joining of structural ceramics, *Handbook of structural ceramics*, (Ed: Schwartz, M.M), McGraw-Hill, USA, 7.48-84, 1992
- [13] Jadoon, A.K., Ralph, B. ve Hornsby, P.R., “Metal to ceramic joining via a metallic interlayer bonding technique”, *J. Mater. Proc. Tech.*, **152**, 257-265, 2004.
- [14] Barlett, A. ve Evans, A.G., “The effect of reaction products on the fracture resistance of a metal/ceramic interface”, *Acta Metall. Mater.*, **41**, 497-504, 1993.
- [15] Mcdermid, J.R. ve Drew, R.A.L., “Brazing of reaction-bonded silicon carbide and Inconel 600 with an iron-based alloy”, *J. Mater. Sci.*, **25**, 4804-4809, 1990.
- [16] Park, J.W., Mendez, P.F. ve Eagar, T.W., “Strain energy release in ceramic-to-metal joints by ductile metal interlayers”, *Scripta Materialia.*, **53**, 857-861, 2005.
- [17] Zhang, J., Guo, Y.L., Naka, M. ve Zhou, Y., “Microstructure and reaction phases in $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ joint brazed with Cu–Pd–Ti filler alloy”, *Ceram. Inter.*, **34**, 1159-1164, 2007.
- [18] Arro'yave, R. ve Eagar, T.W., “Metal substrate effects on the thermochemistry of active brazing interfaces”, *Acta Materials.*, **51**, 4871–4880, 2003.
- [19] Chen, J., Wei, P., Huang, Q. ve Huang, Y., “Interfacial structures and reactions between metallized titanium coating and Si_3N_4 substrates”, *Mater. Lett.*, **35**, 90–94, 1998.
- [20] Li, J., Pan, W., Yuan, Z. ve Chen, Y., “Titanium metallization of alumina ceramics by molten salt reaction”, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 4584–4590, 2008.
- [21] Ksiazek, M. ve Mikulowski, B., “Bond strength and microstructure investigation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ joints with surface modification of alumina by titanium”, *Mater. Sci. and Eng.*, **495**, 249–253, 2008.
- [22] Santella, M.L., “Brazing of titanium vapor-coated silicon nitride”, *Adv. Ceram. Mater.*, **3**, 457-462, 1988.
- [23] Mandal, H., Kara, F., Turan, S. ve Kara, A., “Performance of new SiAlONs in turning operations”, *Key Eng Mat.*, **929**, 206-213, 2002.

- [24] Vleugels, J. ve Van Der Biest, O., “Machining of steel with SiAlON-based composites” *Industrial Ceramics.*, **21**, 190, 2001.
- [25] Ezugwu, E.O., Wang, Z.M. ve Machado, A.R., “The machinability of nickel-based alloys: a review”, *J. of Maters Proc. Tech.*, **86**, 1, 1999.
- [26] Mehrotra, P.K., “Applications of ceramic cutting tools”, *Key Eng Mater.*, **138**, 1, 1998.
- [27] Ayas, E., Kara, A., Mandal, H., Turan, S. ve Kara, F., “Decolouration effect of WC addition on gas pressure sintered α - β SiAlON ceramics”, *Mater. Lett.*, 58, 2004, 1498-1501.
- [28] Loehman, R:E., “Interfacial reactions in ceramic-metal systems”, *Ceram. Bull.*, **68**, 891-896, 1989.
- [29] Abed, A., Jalham, I.S. ve Hendry, A., “Wetting and reaction between β '-SiAlON, stainless steel and Cu-Ag brazing alloys containing Ti”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **21**, 283-290, 2001.
- [30] Rühle, M., “Structure and composition of metal/ceramic interfaces”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **16**, 353-365, 1996.
- [31] Naidich, Y.V., Zhuravlev, V.S., Gab, I.I., Kostyuk, B.D., Krasovskyy, V.P., Adamovskyy, A.A. ve Taranets, N.Y., “Liquid metal wettability and advanced ceramic brazing”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **28**, 717–728, 2008.
- [32] Zou, J., Jiang, Z., Zhao, Q. ve Chen, Z., “Brazing of Si₃N₄ with amorphous Ti₄₀Zr₂₅Ni₁₅Cu₂₀ filler”, *Mater. Sci. Eng.*, **507**, 155-160, 2009.
- [33] Sire, P., Gasse, A. ve Saint-Antonin, F., “Advances in brazing of ceramic materials for engines”, CEA/CEREM-DEM/Service of Materials Engineering, 347-351.
- [34] Singh, M., Asthana, R. ve Shpargel, T.P., “Brazing of ceramic-matrix composites to Ti and Hastealloy using Ni-base metallic glass interlayers”, *Mater. Sci. and Eng.*, **498**, 19–30, 2008.
- [35] Kuşhan, Ş.R., *SiAlON seramiklerinde ısı iletkenliğinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006.

- [36] Callister, W.D., Diffusion, Materials science and engineering an introduction, (Ed: Anderson, W., Santor, K., Malinowski, S. ve Wight, S), John Wiley & Sons, USA, 92-106, 2003.
- [37] Turan, S., Turan, D., Bucklow, I.A. ve Wallach, E.R., “Microstructure of capacitor discharge joined SiAlON and silicon nitride ceramics”, *Inst. Phys. Conf. Ser. No 168*: Section 7, 319-322, 2001.
- [38] Takaki, K., Mikami, Y., Itagaki, M., Mukaigawa, S., Fujiwara, T. ve Nakamura, S., “Influence of metal foil width on bonding strength in capacitor discharge ceramics joining”, *IEEE Transactions on Plasma Sci.*, **34**, 1709-1714, 2006.
- [39] Singh, M., Asthana, R. ve Shpargel T.P., “Brazing of ceramic-matrix composites to Ti and hastelloy using Ni-base metallic glass interlayers” *Mater. Sci. Eng.*,1-25, 2007.
- [40] Lugscheider, E. ve Boretius, M., “Active brazing of silicon-carbide and silicon-nitride to steel using a thermal-stress reducing metallic interlayer” Materials Science Institute, Aachen University of Technology, FRG
- [41] Nicholas, M.G ve Jones, L.M., “Wetting and bonding nitride ceramics”, *Welding and Cutting.*, **7**, 127-128, 1992.
- [42] Luz, A.P. ve Ribeiro, S., “Wetting behaviour of silicon nitride ceramics by Ti-Cu alloys”, *Ceram. Inter.*, **34**, 305-309, 2008.
- [43] Nakashima, K., Makino, T., Mori, K. ve Glaeser A.M., “Wettability and interfacial reaction between Si₃N₄ and Cu-based alloys”, *Key Eng. Mater.*, **159-160**, 287-292, 1999.
- [44] Naidich, Y., “About liquid metal/ceramic interface interaction mechanism and mode of a new intermediate compound formation”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science.*, **9**, 161-166, 2005.
- [45] Barlak, M., Piekoszewski, J., Werner, Z., Stanislawski, J., Skladnik-Sadowska, E., Borkowska, K., Miskiewicz, M., Kolitsch, A., Grötzschel, R., Starosta, W., Sartowska, B. ve Kierzek, J., “Wettability improvement of carbon ceramic materials by mono and multi energy plasma pulses”, *Surface & Coatings Technology.*, 1-5, 2009.

- [46] Ormston, D.R., Hanson, W.B., Knowles, K.M. ve Priestnall, M.A., “Evaluation of particulate-reinforced active-metal brazes for joining silicon carbide”, Dept. Of Materials Science & Metallurgy, University of Cambridge, İngiltere.
- [47] Xian, A.P., “Joining of SiAlON ceramics by Sn-5 at % Ti based ternary active solders”, *J. Mater. Sci.*, **32**, 6387-6393, 1997.
- [48] Guedes, A., Pinto, A., Vieira, M. ve Viana, F., “The effect of brazing temperature on the titanium/glass-ceramic bonding”, *J. Mater. Proc. Tech.*, **92-93**, 102-106, 1999.
- [49] ElSawy, A.H. ve Fahmy, M.F., “Brazing of Si₃N₄ ceramic to copper”, *J. Mater. Proc. Tech.*, **77**, 266-272, 1998.
- [50] Lee, D.B., Woo, J.H. ve Park, S.W., “Oxidation behaviour of Ag-Cu-Ti brazing alloys”, *Mater. Sci Eng.*, **268**, 202-207, 1999.
- [51] Tetsui, T., “Effect of brazing filler on properties of brazed joints between TiAl and metallic materials”, *Intermetallics.*, **9**, 253-260, 2001.
- [52] Zhang, J., Fang, H.Y., Zhou, Y. ve Naka, M., “Effect of bonding condition on microstructure and properties of the Si₃N₄/Si₃N₄ joint brazed using Cu-Zn-Ti filler alloy”, *Key Eng. Mater.*, **249**, 255-260, 2003.
- [53] Arróyave, R. ve. Eagar, T.W., “Metal substrate effects on the thermochemistry of active brazing interfaces”, *Acta Materialia.*, **51**, 4871-4880, 2003.
- [54] Seo, D.W., Yoon, H.C., Lee, J. ve Lim, J.K., “Effect of temperature on strength and residual stress distribution in silicon nitride to 304 stainless steel brazed joints”, *Mater. Sci. Forum.*, **449-452**, 881-884, 2004.
- [55] Brochu, M., Pugh, M.D. ve Drew, R.A.L., “Brazing silicon nitride to an iron-based intermetallic using a copper interlayer”, *Ceram. Inter.*, **30**, 901-910, 2004.
- [56] Blugan, G., Janczak-Rusch, J. ve Kuebler, J., “Properties and fractography of Si₃N₄/TiN ceramic joined to steel with active single layer and double layer braze filler alloys”, *Acta Materialia.*, **52**, 4579-4588, 2004.

- [57] Blugan, G., Kuebler, J., Bissig, V. ve Janczak-Rusch, J; “Brazing of silicon nitride ceramic composite to steel using SiC-particle-reinforced active brazing alloy”, *Ceram. Inter.*, **33**, 1033-1039, 2007.
- [58] Ding, W.F., Xu, J.H., Shen, M., Fu, Y.C. ve Xiao, B., “Behavior of titanium in the interfacial region between cubic BN and active brazing alloy”, *Inter. J. Refractory Met. Hard Mater.*, **24**, 432-436, 2006.
- [59] Zhang, J., Zhou, Y. ve Naka, M., “Interfacial microstructure of the Si₃N₄/Si₃N₄ joint brazed with Cu–Pd–Ti filler alloy”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **26**, 3459–3466, 2006.
- [60] Liu, C.F., Zhang, J., Zhou, Y., Meng, Q.C. ve Naka, M., “Effect of Ti content on microstructure and strength of Si₃N₄/Si₃N₄ joints brazed with Cu–Pd–Ti filler metals”, *Mater. Sci. Eng.*, **491**, 483-487, 2008.
- [61] Gen-mao, L., Gui-sheng, Z., Ai-ping, W. ve De-ku, Z., “Improvements of the Si₃N₄ brazed joints with intermetallics”, *Mater. Sci. Eng.*, **415**, 213–218, 2006.
- [62] Xiong, H.P., Mao, W., Xie, Y.H., Guo, W.L., Li, X.H. ve Cheng, Y.Y., “Brazing of SiC to a wrought nickel-based superalloy using CoFeNi(Si, B)CrTi filler metal”, *Mater. Lett.*, **61**, 4662-4665, 2007.
- [63] Lin, G., Huang, J. ve Zhang, H., “Joints of carbon fiber-reinforced SiC composites to Ti-alloy brazed by Ag–Cu–Ti short carbon fibers”, *J. Mater. Proc. Tech.*, **189**, 256–261, 2007.
- [64] Nascimento, R.M., Martinelli, A.E., Buschinelli, A.J.A. ve Sigismund, E., “Interface microstructure of alumina mechanically metallized with Ti brazed to Fe–Ni–Co using different fillers”, *Mater. Sci. Eng.*, **466**, 195–200, 2007.
- [65] Naidich, Y.V., Zhuravlev, V.S., Gab, I.I., Kostyuk, B.D., Krasovskyy, V.P., Adamovskyy, A.A. ve Taranets, N.Y., “Liquid metal wettability and advanced ceramic brazing”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **28**, 717–728, 2008.
- [66] Asthana, R. ve Singh, M., “Joining of partially sintered alumina to alumina, titanium, Hastelloy and C–SiC composite using Ag–Cu brazes”, *J. Euro. Ceram.Soc.*, **28**, 617–631, 2008.

- [67] Li, J., Liu, L., Wu, Y., Li, Z., Zhang, W. ve Hu, W., “Microstructure of high temperature Ti-based brazing alloys and wettability on SiC ceramic”, *Mater. Design.*, **30**, 275–279, 2009.
- [68] Elrefaey, A. ve Tillmann, W., “Effect of brazing parameters on microstructure and mechanical properties of titanium joints”, *J. Mater. Proc. Tech.*, 1-8, 2009.
- [69] Liu, C.F., Zhang, J., Zhou, Y., Yi, H.L. ve Naka, M., “Effect of holding time on the self-joining of silicon nitride”, *J. Alloys and Compounds.*, **471**, 217–221, 2009.
- [70] Ceccone, G., Nicholas, M.G., Peteves, S.D., Kodentsov, A.A., Kivilahti, J.K. ve Loo, F.J.J., “The brazing of Si₃N₄ with Ni-Cr-Si alloys”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **15**, 563-572, 1995.
- [71] Correia, R.N., Emiliano, J.V. ve Moretto, P., “Microstructure of diffusional zirconia-titanium and zirconia-(Ti-6 wt % Al-4 wt % V) alloy joint”, *J. Mater. Sci.*, **33**, 215-221, 1998.
- [72] Hanafy, M., Shibayanagi, T. ve Naka, M., “Interfacial phenomena and bond strength in joining AlN ceramics using metals foils”, *Trans. JWRI.*, **26**, 85-91, 1997.
- [73] Esposito, L., Bellosi, A., Guicciardi, S. ve De Portu, G., “Solid state bonding of Al₂O₃ with Cu; Ni and Fe; characteristics and properties”, CNR IRTEC, *National Research Council, Research Institute for Ceramics Technology, via Granarolo, 64 48018 Faenza (RA), İtalya*, 1827-1836, 1998
- [74] Osendi, M.I., Miranzo, P., Treheux, D., Juve, D. ve Jacquemin J.P., “The joining of Si₃N₄ using Al and Ni interlayers: microstructure and mechanics”, *Key Eng. Mater.*, **132-136**, 1750-1753, 1997.
- [75] Wagner, T., Kirchheim, R. ve Rühle, M., “Chemical reactions at metal/ceramic interfaces during diffusion bonding”, *Acta Metall. Mater.*, **43**, 1053-1063, 1995.
- [76] Lemus, J. ve Drew, R.A.L., “Diffusion bonding of silicon nitride to titanium”, *British Ceram. Trans.*, **99**, 200-205, 2000.

- [77] Abed, A., Hussain, P., Jalham, I.S. ve Hendry, A., "Joining of sialon ceramics by a stainless steel interlayer", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **21**, 2803-2809, 2001.
- [78] Wlosinski, W.K., "Diffusion bonding of Al₂O₃ with Ti through Ti+TiH₂ interfaces", *Int. J. Mater. Product Tech.*, **10**, 152-160, 1995.
- [79] Lemus-Ruiz, J., León-Patiño, C.A. ve Aguilar-Reyes, E A., "Interface behaviour during the self-joining of Si₃N₄ using a Nb-foil interlayer", *Scripta Materialia.*, **54**, 1339-1343, 2006.
- [80] Zhou, F., "Joining of silicon nitride ceramic composites with Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ mixtures", *J. Mater. Proc. Tech.*, **127**, 293-297, 2002.
- [81] Xie, R., Huang, L., Fu, X. ve Chen, Y., "Effects of adhesive composition on bond strength of joined silicon nitride ceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **18**, 901-905, 1998.
- [82] Zhou, F., Pan, J. ve Chen, K., "Liquid-phase bonding of silicon nitride ceramics using Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ mixtures", *Mater. Lett.*, **58**, 1383-1386, 2004.
- [83] Xie, R.J. ve Mitomo, M., "Joining of silicon nitride ceramics for high-temperature applications", *J. Mater. Res.*, **15**, 136-141, 2000.
- [84] Brochu, M., Pugh, M.D. ve Drew, R.A.L., "PTLPB of Si₃N₄ to FA-129 using nickel as a core interlayer", *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials.*, **22**, 95-103, 2004.
- [85] Chen, J., Wei, P., Mei, Q. ve Huang Y., "The wettability of Y-Al-Si-O-N oxynitride glasses and its application in silicon nitride joining", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20**, 2685-2689, 2000.
- [86] Turan, S., "Reactions at ceramic-metal interfaces in capacitor discharge joined ceramics", *Mater. Sci. Forum.*, **345**, 294-296, 1999.
- [87] Turan, S., Turan, D., Bucklow. I.A. ve Wallach. E.R., "The effect of metal coating on the strength of capacitor-discharge joining of oxide ceramics", *Key Engineering Mater. Vols.*, **264-268**, 687-692, 2004.
- [88] Turan, S., Bucklow, I.A., Wallach, E.R. ve Turan, D., "Capacitor-discharge joining of silicon carbide based ceramics", *Key Eng. Mater.*, **491**, 206-213, 2002.

- [89] Takaki, K., Fujimaki, Y., Takada, Y., Itagaki, M., Fujiwara, T., Ohshima, S., Oyama, K., Takahashi, I. ve Kuwashima, T., “A capacitor discharge technique with optimized energy for joining ceramics”, *Vacuum.*, **65**, 457-462, 2002.
- [90] Takaki, K., Fujimaki, Y., Takada, Y., Itagaki, M., Fujiwara, T., Ohshima, S., Oyama, K., Takahashi, I. ve Kuwashima, T., “Bonding strength of alumina tiles joined using capacitor discharge technique”, *Surface and Coatings Tech.*, **169-170**, 495-498, 2003.
- [91] Hsueh, C.H. ve Ferber, M.K., “Apparent coefficient of thermal expansion and residual stresses in multilayer capacitors”, *Composites Part A: Applied Sci. and Manufacturing.*, **33**, 1115, 2002.
- [92] Mulvihill, M.L., Shawgo, R.J., Bagwell, R.B. ve Ealey, M.A., “Cryogenic cofired multilayer actuator development for a deformable mirror in the next generation space telescope”, *J. Electroceramics.*, **8**, 121, 2002.
- [93] Dogan, A., Tressler, J. ve Newnham, R. E., “Solid state ceramic actuator designs”, *AIAA Journal.*, **39**, 1354, 2001.
- [94] Dogan, A., Poosanaas, P., Abothu, I.R., Komarneni, S. ve Uchino, K., “Nanocomposite PLZT ceramics for photostrictive materials”, *J. of Ceram. Soc. of Japan.*, **109**, 493, 2001.
- [95] Poosanaas, P., Dogan, A., Thakoor, S. ve Uchino, K., “Influence of sample thickness on the performance of photostrictive ceramics”, *J. of Applied Physics.*, **84**, 1508, 1998.
- [96] Poosanaas, P., Dogan, A., Prasadarao, A.V., Komarneni, S. ve Uchino, K., “Effect of ceramic processing method on photostrictive ceramics”, *Advanced Performance Materials.*, **6**, 57, 1999.
- [97] Koç, A., Dogan, A., Xu, Y., Newnham, R.E. ve K. Uchino., “An ultrasonic motor using a metal-ceramic composite actuator generating torsional displacement” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 26, 1998.
- [98] Yushchenko, K.A., Nesmikh, V.S. ve Dubovetskii, I.V., “Application of conductor electric explosion in joining ceramics”, *In Advances in Joining Newer Structural Materials.*, **109**, 110-116, 1990.

- [99] Shevchuk, T.V., Dubovetskii, I.D., Nesmikh, V.S. ve Statsenko, V.V., "Effect of interlayer composition on structures and properties of discharge-pulse welded joints in nitride ceramics", *E.O.Paton Electric Welding Institute of the Ukr.SSR Academy of Sciences.*, Rusya
- [100] Binner, J.G.P., Davis, P.A., Fernie, J.A. ve Dubovetskii, I.D., "Characterisation of the join of electric discharge pulse welded ceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **15**, 1037-1041, 1995.
- [101] Grogger, W., Varela, M., Ristau, R., Schaffer, B., Hofer, F. ve Krishnan, M.K., "Energy-filtering transmission electron microscopy on the nanometer length scale" *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena.*, **143**, 139–147, 2005.
- [102] Williams, D.B. ve Carter, C.B., *Transmission Electron Microscopy, Spectroscopy IV*, Plenum Press, New York, 623-635, 1996.
- [103] Egerton, R.F., *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 2nd edition, Plenum Press, New York, 1996.
- [104] Berger, A. ve Kohl, H., "Elemental mapping using an imaging energy filter-image-formation and resolution limits", *Microsc. Microanal. Microstruct.*, **3**, 159–174, 1992.
- [105] Lavergne, J.L., Martin, J.M. ve Belin, M., "Interactive electron-energy-loss elemental mapping by the imaging-spectrum method", *Microsc. Microanal. Microstruct.*, **3**, 517– 528, 1992.
- [106] Hofer, F., Grogger, W., Kothleitner, G. ve Warbichler, P., "Quantitative analysis of EFTEM elemental distribution images", *Ultramicroscopy.*, **67** 83–103, 1997.
- [107] James, E.M., Browning, N.D., Nicholls, A.W., Kawasaki, M., Xin, Y. ve Stemmer S., "Demonstration of atomic resolution Z-contrast imaging by a JEOL JEM-2010F scanning transmission electron microscope", *J. Electron Mic.*, **47**, 561-574, 1998.
- [108] Colliex, C., "New trends in STEM based nano EELS analysis", *J. Electron Mic.*, **45**, 44-50, 1996.
- [109] Anadolu Üniversitesi, 030217 numaralı bilimsel araştırma projesi, 2007.

- [110] Lemus-Ruiz, J. ve Aguilar-Reyes, E.A., “Mechanical properties of silicon nitride joints using a Ti-foil interlayer”, *Mater. Lett.*, **58**, 2340–2344, 2004.
- [111] Liu, C.F., Zhang, J., Zhou, Y., Yi, H.L. ve Naka, M., “Effect of holding time on the self-joining of silicon nitride”, *J. Alloys and Compounds.*, **471**, 217–221, 2009.
- [112] Liu, C.F., Zhang, J., Meng, Q.C., Zhou, Y. ve Naka, M., “Joining of silicon nitride with a Cu_{76.5}Pd_{8.5}Ti₁₅ filler alloy”, *Ceram. Inter.*, **33**, 427–431, 2007.
- [113] Yeh, C.L. ve Teng, G.S., “Use of Si₃N₄ as a reactant in preparation of TiN-Ti₅Si₃ composites by solid-state SHS reactions”, *J. Alloys and Compounds.*, **429**, 126-132, 2007.
- [114] Jiang, J.C. ve Meletis, E.I., “TEM and simulation studies of Ti₃N ordered superstructure formed in intensified plasma assisted nitrated Ti–6Al–4V alloy”, *Thin Solid Films.*, **402**, 183-189, 2002.
- [115] Tang, Z., Williams J.J., Thom, A.J. ve Akinc, M., “High temperature oxidation behavior of Ti₅Si₃-based intermetallics”, *Intermetallics.*, **16**, 1118-1124, 2008.
- [116] Tang, Z., Thom, A.J. ve Akinc, M., “Role of nitrogen on the oxidative stability of Ti₅Si₃ based alloys at elevated temperature”, *Intermetallics.*, **14**, 537-543, 2006.
- [117] Thom, A.J., Young, V.G. ve Akinc, M., “Lattice trends in Ti₅Si₃Z_x (Z=B,C,N,O and 0<x<1)”, *J. Alloys and Comp.*, **296**, 59-66, 2000.
- [118] Ma, X., Li, C. ve Zhang, W., “The thermodynamic assessment of the Ti-Si-N system and the interfacial reaction analysis”, *J. Alloys and Comp.*, **394**, 138-147, 2005.
- [119] Córdoba, J.M., Alcalá, M.D., Sayagués, M.J., Avilés, M.A., C. Real. ve Gotor, F.J., “Nitriding study of titanium silicide intermetallics obtained by mechanical alloying”, *Intermetallics*, **16**, 948-954, 2008.
- [120] Ruset, C., Grigore, E., Collins, G.A., Short, K.T., Rossi, F., Gibson, F., Dong, H. ve Bell, T., “Characteristics of the Ti₂N layer produced by an ion assisted deposition method”, *Surface and Coatings Tech.*, **174-175**, 698-703, 2003.

- [121] Suehiro, Y. ve Ameyama, Kei., “Formation of a TiN/Ti₅Si₃ nano-grain composite by a non-equilibrium PM process”, *J. Mater. Proc. Tech.*, **111**, 118-121, 2001.
- [122] Maeda, M., Oomoto, R., Shibayanagi T. ve Naka, M., “Solid-state diffusion bonding of silicon nitride using titanium foils”, *Metall. Mater. Trans.*, **34**, 1647-1656, 2003.
- [123] Chen, Z., Cao, M.S., Zhao, Q.Z. ve Zou, J.S., “Interfacial microstructure and strength of partial transient liquid-phase bonding of silicon nitride with Ti/Ni multi-interlayer”, *Mater. Sci. Eng.*, **380**, 394-401, 2004.
- [124] Cai, L., Zhang, Y., Shi, L. ve Xi, M., “Research on development of in situ titanium matrix composites and in situ reaction thermodynamics of the reaction systems”, *J. Uni. Sci. Tech Beijing, Mineral, Metallurgy, Material.*, **13**, 551-557, 2006.
- [125] Zhang, L. ve Wu, J., “Ti₅Si₃ and Ti₅Si₃-based alloys: Alloying behavior, microstructure and mechanical property evaluation”, *Acta Mater.*, **46**, 3535-3546, 1998.
- [126] Li, J. ve Xiao, P., “Fabrication and characterisation of silicon carbide/superalloy interfaces”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **24**, 2149-2156, 2004.
- [127] Esposito, L., Bellosi, A. ve Celotti, G., “Silicon nitride-nickel joints through diffusion bonding”, *Acta Mater.*, **45**, 5087-5097, 1997.
- [128] Lee, W.C., “Joint strength and interfacial microstructure in silicon nitride/nickel-based Inconel 718 alloy bonding”, *J. Mater. Sci.*, **32**, 221-228, 1997.
- [129] Lemus-Ruiz, J., León-Patiño, C.A. ve Aguilar-Reyes, E A., “Interface behaviour during the self-joining of Si₃N₄ using a Nb-foil interlayer”, *Scripta Mater.*, **54**, 1339-1343, 2006.
- [130] Umanskii, A.P., Lavrenko V.A., Chuprov, S.S. ve Konoval, V.P., “High temperature oxidation of composites based on titanium carbonitride and double titanium-chromium carbide”, *Refractories and Industrial Ceram.*, **47**, 246-250, 2006.
- [131] Levi, G., Kaplan, W.D. ve Bamberger M., “Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN)”, *Mater. Lett.*, **35**, 344-350, 1998.

- [132] Podchernyaeva, I.A., Panasyuk, A.D., Evdokimenko, Y.I., Kisel, V.M., Katashinskii, V.P., Korol, A.A., Frolov, G.A. ve Yuga, A.I., “Wear-and scaling-resistant coatings based on TiCN”, *Pow. Metall. Metal. Ceram.*, **40**, 247-257, 2001.
- [133] Shimoo, T. ve Okamura, K., “Interaction of Si₃N₄ with titanium at elevated temperatures”, *J. Mater. Sci.*, **32**, 3031-3036, 1997.