

**FARKLI KATYON İÇEREN SİLİSYON
SERAMİKLERİNİN OKSİDASYON
DAVRANIŞLARININ KARAKTERİZASYON
TEKNİKLERİ İLE BELİRLENMESİ**

Sinem BAŞKUT
Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Nanoteknoloji Bilim Dalı
Temmuz - 2013

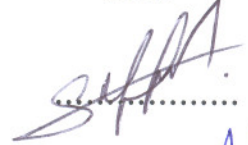
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Sinem BAŞKUT'un "Farklı Katyon İçeren SiAlON Seramiklerinin Oksidasyon Davranışlarının Karakterizasyon Teknikleri ile Belirlenmesi" başlıklı İleri Teknolojiler Anabilim Dalı Nanoteknoloji Bilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 22.07.2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

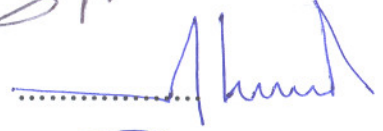
Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. SERVET TURAN



Üye : Prof. Dr. ALPAGUT KARA



Üye : Doç. Dr. UĞUR SERİNCAN



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

Enstitü Müdürü

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****FARKLI KATYON İÇEREN SiAlON SERAMİKLERİNİN OKSİDASYON DAVRANIŞLARININ KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ İLE BELİRLENMESİ****Sinem BAŞKUT****Anadolu Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****İleri Teknolojiler Anabilim Dalı - Nanoteknoloji Bilim Dalı****Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN****2013, 157 sayfa**

SiAlON seramikleri, sahip oldukları fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinden dolayı özellikle yüksek ısı ve dayanım gerektiren mekanik, kimya, metalurji, optik, otomotiv ve savunma endüstrisi olmak üzere ileri teknoloji alanlarında kullanılmaktadır. Ayrıca, SiAlON seramiklerinin yoğunlaştırılabilmesi için üretimleri sırasında La, Ce, Nd, Sm, Er, Yb, Lu gibi sinterleme ilaveleri kullanılmaktadır. Sinterleme ilavelerinin SiAlON seramiklerinin sürünme ve oksidasyon davranışları üzerinde farklı etkileri vardır. Bu çalışmada, farklı sinterleme ilavelerinin SiAlON seramiklerinin oksidasyon davranışlarına olan etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla, farklı sinterleme ilaveleri içeren, ısıtılmış ve uygulanmamış SiAlON seramikleri 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca termal oksidasyona ve sürünme testlerine tabi tutulmuşlardır. Oksidasyon sonrasında oksit tabakasında oluşan kristallerin tespiti, dağılımları ve oluşum mekanizmaları Taramalı Elektron Mikroskobu-Geri Saçınan Elektron Kırınımı (EBSD), Enerji Saçılımlı X-Işını (EDX), Dalgaboyu Saçılımlı X-Işını (WDX), X-Işını Kırınım (XRD) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) analizleri ile belirlenmiştir. Bu teknikler ile aynı zamanda farklı sinterleme ilavelerinin, sürünme testinin ve ısıtılmanın, SiAlON seramiklerinin oksidasyon davranışlarına olan etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: SiAlON, oksidasyon, sinterleme ilaveleri, SEM-EBSD, XRD, SEM-WDX

ABSTRACT

Master of Science Thesis

DETERMINATION OF OXIDATION BEHAVIOR IN SiAlON CERAMICS WHICH HAVE DIFFERENT CATIONS BY CHARACTERISATION TECHNIQUES

Sinem BAŞKUT

Anadolu University
Graduate School of Science
Advanced Technologies - Nanotechnology Program

Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN
2013, 157 pages

SiAlON ceramics are using in advanced technology areas including mechanic, chemistry, metallurgy, optic, automotive and defense industry which require particularly high temperature and resistance due to their physical, chemical and mechanical properties. In addition, during the production of SiAlON ceramics, for densification La, Ce, Nd, Sm, Er, Yb, Lu used as the sintering additives. Sintering additives have different effects on creep and oxidation behavior of SiAlON ceramics. In this study, effects of different sintering additives to the oxidation behavior of SiAlON ceramics are investigated. For this purpose, creep and oxidation tests applied during 1400°C and 72 hour to SiAlON ceramics which containing different sintering additives, heat treated and untreated. Identification, distribution and growing mechanism of crystals formed after oxidation determined by Electron Backscatter Diffraction Technique (EBSD), Energy Dispersive X-Ray (EDX), Wavelength Dispersive X-Ray, X-Ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM) techniques. Also, the effects of different sintering additives, creep tests and heat treatment on oxidation behavior of SiAlON ceramics studied with these techniques.

Keywords: SiAlON, oxidation, sintering additives, SEM-EBSD, XRD, SEM-WDX

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii

1. GİRİŞ	1
2. SİLİSYUM NİTRÜR ESASLI SERAMİKLER	3
2.1. Silisyum Nitrür (Si_3N_4).....	3
2.2. SiAlON	4
2.3. Oksidasyon Davranışı.....	5
3. Si_3N_4 ESASLI SERAMİKLERİN OKSİDASYON OLUŞUM	
MEKANİZMASININ KARAKTERİZASYONU VE EBSD TEKNİĞİ	11
3.1. Si_3N_4 Esaslı Seramiklerin Oksidasyon Oluşum Mekanizması ve Oksit	
Tabakasının Karakterizasyonu	11
3.2. EBSD Tekniği	19
3.2.1. Sistem bileşenleri.....	19
3.2.2. Kırınım deseni oluşumu	20
3.2.3. Desenlerin yorumlanması	20
3.2.4. Nokta analizi	21
3.2.5. Kristal yönlenme haritalaması.....	22
3.2.6. Desen kalite haritalaması	22
3.2.7. Tane ve tane sınırlarının belirlenmesi.....	22
3.2.8. Faz analizi	23
3.2.9. EBSD ve diğer teknikler	24
3.2.10. EBSD tekniğinin seramik malzemelerde kullanımı ve numune	



hazırlama yöntemleri	25
3.3. Amaç ve Önem.....	26
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
4.1. Si ₃ N ₄ ve SiAlON Seramiklerin Üretimi.....	28
4.2. Numunelerin Parlatılması	30
4.3. Oksidasyon İşlemi	31
4.4. Oksitlenmiş Numunelerin XRD Analizlerinin Gerçekleştirilmesi.....	32
4.5. Oksitlenmiş Numunelerin SEM-EBSD Analizleri İçin Hazırlanması	32
4.5.1. Kesme işlemi	32
4.5.2. Kalıba alma işlemi	33
4.5.3. Parlatma işlemi	33
4.5.4. Kaplama işlemi	34
4.6. Oksitlenmiş Numunelerin TEM Analizleri için Hazırlanması.....	34
4.7. Numunelerin SEM-EDX-WDX-EBSD Teknikleri İle İncelenmesi	34
4.8. Numunelerin TEM Teknikleri İle İncelenmesi	36
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
5.1. CeO ₂ Katkılı SiAlON Seramiğinin Oksidasyonu.....	37
5.1.1. CeO ₂ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasına ait XRD analizleri	37
5.1.2. CeO ₂ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının genel karakterizasyonu	38
5.1.3. CeO ₂ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının EBSD ile analizi	49
5.2. Sm ₂ O ₃ Katkılı SiAlON Seramiğinin Oksidasyonu	58
5.2.1. Sm ₂ O ₃ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasına ait XRD analizi	58
5.2.2. Sm ₂ O ₃ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının genel karakterizasyonu	59
5.3. Er ₂ O ₃ +Sm ₂ O ₃ +CaO Katkılı SiAlON Seramiğinin Oksidasyonu	65

5.3.1. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasına ait XRD analizleri.....	65
5.3.2. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının genel karakterizasyonu	67
5.3.3. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının TEM ile analizi	95
5.3.4. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının EBSD ile analizi	101
5.4. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ Katkılı SiAlON Seramiğinin Oksidasyonu	112
5.4.1. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasına ait XRD analizleri.....	113
5.4.2. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının genel karakterizasyonu.....	114
5.4.3. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının EBSD ile analizi	132
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	143
KAYNAKLAR.....	154

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. (a) Trigonal α - Si_3N_4 yapısı, (b) hekzagonal β - Si_3N_4 yapısı ve (c) kübik γ - Si_3N_4 yapısı.....	4
2.2. Si_3N_4 seramiğinin (a) oksidasyon oluşum mekanizmasının sinterleme ilavesiz ve (b) Yb_2O_3 sinterleme ilaveli şematik diyagramı	8
2.3. (a) Cam dönüşüm sıcaklığı- katyon alan mukavemeti ve (b) iyon çapı-bağ mukavemeti- grafikleri.....	10
3.1. 24 saat 1000°C (a,b), 1200°C (c,d), 1400°C (e,f) sıcaklıklarında oksitlenmiş sıcak isostatik preslenmiş (a,c,e) ve sıcak preslenmiş (b,d,f) seramiklerin oksidasyon tabakası SEM görüntüleri.	12
3.2. Oksit tabakasının yüzeyinde bulunan kristallerin geri yansıyan elektron görüntüsü ve EDX analizleri	13
3.3. α - SiAlON ve Si_3N_4 seramiklerinin 1000 - 1300°C sıcaklıkları ve 8, 24 saat sürelerde oksidasyona tabi tutulmaları sonucunda oluşmuş oksit tabakası kalınlıkları	14
3.4. (a) Y_2O_3 (b) Yb_2O_3 (c) Nd_2O_3 katkılı α - SiAlON seramiklerinin 1200°C sıcaklığında 8 saat oksidasyonu sonucu oluşan oksit tabakalarının yüzeyden ve kesitten alınmış SEM görüntüleri.....	15
3.5. Yb_2O_3 katkılı SiAlON seramiğin 24 saat 1000 - 1300°C sıcaklıklarında oksit tabakalarına yapılan XRD analizleri	16
3.6. Yb_2O_3 katkılı SiAlON numunesinin 1200°C sıcaklık ve 24 saat boyunca oksidasyona tabi tutulması sonucunda oluşan oksit tabakasında bulunan 3 farklı fazın EDX sonuçları	16
3.7. 1350°C 'de 100 saat oksitlenmiş $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ katkılı Si_3N_4 seramiğinin kesitten alınmış TEM mikroyapıları	17
3.8. (a) Nikele ait kırınım deseni (b) kırınım deseninin etiketlenmesi (c) kırınım desenlerindeki Kikuchi bantlarını gösteren düzlemlerin etiketlenmesi.....	21
3.9. Titanyum numunesinin (a) kristal dağılım haritalama yönleri (b) kristal yönlenme haritası (c) desen kalite haritası (d) tane sınırları haritası (e) Kırmızı rengin Ti alfa'yı mavi rengin Ti beta'yı gösterdiği faz haritası	23

4.1. Deneysel çalışmaları gösteren akım şeması	29
4.2. Sinterleme sonrasında elde edilen Si_3N_4 ve SiAlON sistemleri	30
5.1. CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin (a) 1300°C ve 24 saat ve (b) 1400°C ve 72 saat süre boyunca oksitlenmiş numunelerine ait XRD spektrumları	38
5.2. 1300°C sıcaklık ve 24 saat oksitlenmiş CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının yüzeyinden (a) 1000X ve (b) 3000X büyütmelede alınmış SEM-BSE görüntüleri.....	40
5.3. 1400°C sıcaklık ve 72 saat oksitlenmiş CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının yüzeyinden (a) 1000X ve (b) 5000X büyütmelede alınmış SEM-BSE görüntüleri.....	41
5.4. 1300°C sıcaklık ve 24 saat oksitlenmiş CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin kesitinden (a) 1000X ve (b) 3000X büyütmelede SEM-BSE görüntüleri	42
5.5. 1400°C sıcaklık ve 72 saat oksitlenmiş CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin kesitinden (a) 200X ve (b) 500X büyütmelede alınmış SEM-BSE görüntüleri	43
5.6. 1300°C sıcaklık ve 24 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin kesitinden alınmış (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) 1, (c) 2, (d) 3 bölgelerine ait SEM-EDX analizleri ve (e) nicel sonuçları.	45
5.7. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş numunenin kesitinden alınmış (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) 1, (c) 2, (d) 3 bölgelerine ait SEM-EDX analizleri ve (e) nicel sonuçları	47
5.8. (a) 1300°C sıcaklık ve 24 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin kesitinden alınmış 5000X büyütmedeki SEM-BSE görüntüsü, (b) 1 nolu kristale yapılan nicel analiz ile elde edilen WDX spektrumu, (c) 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin kesitinden alınmış 20000X büyütmedeki SEM-BSE görüntüsü, (d) 2 nolu kristale yapılan nicel analiz ile elde edilen WDX spektrumu ve (e) nicel analiz sonuçları	48

5.9. 1300°C sıcaklık ve 24 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuş CeO ₂ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasının yüzeyine yapılan EBSD analizinden elde edilen (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) CeO ₂ ve (c) kristobalit fazlarına ait kırınım desenleri	51
5.10. 1300°C sıcaklık ve 24 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuş CeO ₂ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasına yapılan EBSD analizinden elde edilen (a) desen kalite haritası, (b) faz haritası ve (c) faz miktarları....	53
5.11. (a) Kristal yönlenme harita yönleri ve 1300°C sıcaklık, 24 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuş CeO ₂ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasının yüzeyine yapılan EBSD analizinden elde edilen CeO ₂ fazına ait (b) normal yönde alınmış kristal yönlenme haritası, renk skalası ve inverse pole grafiği ve (c) desen kalite ve kristal yönlenme haritalarının birleşimi	55
5.12. 1300°C sıcaklık ve 24 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuş CeO ₂ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasının yüzeyine yapılan EBSD analizinden elde kristobalit fazına ait (a) normal yönde alınmış kristal yönlenme haritası, (b) renk skalası ve inverse pole grafiği, (c) desen kalite ve kristal yönlenme haritalarının birleşimi	57
5.13. 1400°C ve 72 saat süre boyunca oksitlenmiş Sm ₂ O ₃ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının yüzeyine ait XRD spektrumu	59
5.14. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuş Sm ₂ O ₃ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının yüzeyinden (a) 400X ve (b) 1000X büyütme alınmış SEM-BSE görüntüleri	60
5.15. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuş Sm ₂ O ₃ katkılı SiAlON seramiğinin kesitinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütme SEM-BSE görüntüleri.....	61
5.16. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş Sm ₂ O ₃ katkılı SiAlON seramiğinin kesitinden alınmış (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) 1, (c) 2, (d) 3 bölgelerine ait SEM-EDX analizleri ve (e) nicel sonuçlar	63

5.17. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş Sm_2O_3 katkılı SiAlON seramiğinin kesitinden alınmış (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) WDX spektrumu ve (c) nicel sonuçlar.....	64
5.18. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca (a) ısıtma işlemi uygulandıktan sonra sürünme testine, (b) direkt sürünme testine, (c) ısıtma işleminden sonra oksidasyona ve (d) direkt oksidasyona tabi tutulmuş numunelerine ait XRD spektrumları.....	66
5.19. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca direkt oksidasyona tabi tutulmuş numunesinin yüzeyinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütme oranlarında alınmış SEM-BSE görüntüleri	68
5.20. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin ısıtma işlemi uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş numunesinin yüzeyinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütme oranlarında alınmış SEM-BSE görüntüleri.....	69
5.21. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca direkt sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin yüzeyinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütme oranlarında alınmış SEM-BSE görüntüleri	70
5.22. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin ısıtma işlemi uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin yüzeyinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütme oranlarında alınmış SEM-BSE görüntüleri.....	71
5.23. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca direkt oksidasyona tabi tutulmuş numunesinin kesitinden (a) 500X ve (b) 5000X büyütme oranlarında alınmış SEM-BSE görüntüleri	74
5.24. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin ısıtma işlemi uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş numunesinin kesitinden (a) 500X ve (b) 5000X büyütme oranlarında alınmış SEM-BSE görüntüleri.....	75

- 5.25. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca direk sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin kesitinden (a) 500X ve (b) 5000X büyütmelemlerde alınmış SEM-BSE görüntüleri 76
- 5.26. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin ısıtıl işlem uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin kesitinden (a) 500X ve (b) 5000X büyütmelemlerde alınmış SEM-BSE görüntüleri..... 77
- 5.27. Isıl işlem uygulanmış $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin (a) 500X büyütmede alınmış SEM-BSE görüntüsü, (b) 1., (c) 2., (d) 3. bölgelere ait EDX spektrumları, (e) nicel sonuçlar 79
- 5.28. Isıl işlem uygulanmış $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin (a) 500X büyütmede alınmış SEM-BSE görüntüsü, (b) 1., (c) 2., (d) 3. bölgelere ait EDX spektrumları ve (e) nicel sonuçlar 80
- 5.29. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin kesitinde çizgi analizi yapılan bölgeye ait (a) 10000X büyütmedeki SEM-BSE görüntüsü, (b) genel sonuçlar, (c) Si, (d) O, (e) N, (f) Er, (g) Al, (h) Sm, (ı) Ca ve (j) Ca elementlerinin çizgi boyunca değişim grafikleri 82
- 5.30. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının yüzeyinden (a) 20 kV’da, (b) 10 kV’da alınan SEM-BSE görüntüleri, (c) 20 kV’da, (d) 10 kV ‘da açık renkli çubuksu tanelere yapılan EDX nokta analizleri ve (e) nicel sonuçlar 85
- 5.31. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının yüzeyinden (a) 20 kV’da, (b) 10 kV’da alınan SEM-BSE görüntüleri, (c) 20 kV’da, (d) 10 kV’da siyah renkli tanelere yapılan EDX nokta analizleri ve (e) nicel sonuçlar..... 86

- 5.32. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş numunenin kesitinden alınmış (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) 1, (c) 2, (d) 3 bölgelerine ait SEM-EDX analizleri ve (e) nicel sonuçlar 89
- 5.33. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasında bulunan $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ kristaline yapılan SEM-EDX analizi ile elde edilen spektrumda çakışan (a) Al ve Er piklerinin WDX tekniği ile ayrıştırılması (b) $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazına yapılan WDX kantitatif analiz spektrumu, (c) nicel sonuçları ve (d) camsı faza yapılan EDX analizi ile elde edilen spektrumda çakışan Al ve Er piklerinin WDX tekniği ile ayrıştırılması..... 91
- 5.34. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının yüzeyine ait (a) SEM-BSE görüntüsü ve (b) Al, Si, Er, Sm, Ca ve O elementlerinin dağılımlarını birlikte gösteren harita 92
- 5.35. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının kesitine çizgi analizi yapılan bölgeye ait (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) genel sonuçlar, (c) Si, (d) O, (e) Al, (f) Er, (g) Sm, (h) C ve (i) Ca elementlerinin çizgi boyunca değişim grafikleri 93
- 5.36. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulması sonucu oluşan oksit tabakasında bulunan $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazına ait (a) STEM görüntüsü (b) EDX spektrumu (c) nicel sonuçlar, (d) EELS spektrumu, (e) O ve (f) Si elementlerine ait EELS spektrumları 97
- 5.37. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulması sonucu oluşan oksit tabakasında bulunan kristobalit fazına ait (a) STEM görüntüsü, (b) EDX spektrumu ve (c) nicel sonuçlar 99
- 5.38. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulması sonucu oluşan oksit

tabakasında bulunan camsı faza ait (a) STEM görüntüsü, (b) EDX spektrumu ve (c) nicel sonuçlar	100
5.39. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasına yapılan EBSD analizi için (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM-BSE görüntüleri	102
5.40. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasına yapılan EBSD analizi sırasında (a) $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ve (b) kristobalit kristallerinden elde edilen kırınım desenleri	103
5.41. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasına yapılan EBSD analizi için (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan desen kalite haritaları	104
5.42. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasının (a) yüzeyine yapılan EBSD analizi ile elde edilen faz haritası, (b) faz miktarları, (c) kesitten yapılan EBSD analizi ile elde edilen faz haritası ve (d) faz miktarları	106
5.43. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasının (a) yüzeyine yapılan EBSD analizi ile $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazından elde edilen normal yönde kristal yönlenme haritası ve inverse pole grafiği, (b) renk skalası ve (c) kesitten yapılan EBSD analizi ile elde edilen normal yönde kristal yönlenme haritası ve inverse pole grafiği	109
5.44. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasının (a) yüzeyine yapılan EBSD analizi ile kristobalit fazından elde edilen normal yönde kristal yönlenme haritası ve inverse pole grafiği, (b) renk skalası ve (c) kesitten yapılan EBSD analizi ile elde edilen normal yönde kristal yönlenme haritası ve inverse pole grafiği	110
5.45. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasının	

yüzeyine yapılan EBSD analizi ile (a) $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, (b) krsitobalit fazlarına ait desen kalite haritası ve kristal yönlenme haritasının birlikte görünümü ile kesite yapılan EBSD analizi ile (c) $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ve (d) krsitobalit fazlarına ait desen kalite haritası ve kristal yönlenme haritasının birlikte görünümü	111
5.46. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca (a) 6 saat ısıtma işlemi uygulandıktan sonra sürünme testine, (b) 2 saat ısıtma işlemi uygulandıktan sonra sürünme testine, (c) direkt sürünme testine, (d) 6 saat ısıtma işleminden sonra oksidasyona, (e) 2 saat ısıtma işleminden sonra oksidasyona ve (f) direkt oksidasyona tabi tutulmuş numunelerine ait XRD spektrumları	114
5.47. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca direkt oksidasyona tabi tutulmuş numunesinin yüzeyinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütme oranlarında alınmış SEM-BSE görüntüleri	115
5.48. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 2 saat ısıtma işlemi uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş numunesinin yüzeyinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütme oranlarında alınmış SEM-BSE görüntüleri.....	116
5.49. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 6 saat ısıtma işlemi uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş numunesinin yüzeyinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütme oranlarında alınmış SEM-BSE görüntüleri.....	117
5.50. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca direkt sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin yüzeyinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütme oranlarında alınmış SEM-BSE görüntüleri	118
5.51. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 2 saat ısıtma işlemi uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin yüzeyinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütme oranlarında alınmış SEM-BSE görüntüleri	119

5.52. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 6 saat ısıtıl işlem uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin yüzeyinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütmelemlerde alınmış SEM-BSE görüntüleri	120
5.53. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca direk oksidasyona tabi tutulmuş numunesinin kesitinden (a) 500X ve (b) 5000X büyütmelemlerde alınmış SEM-BSE görüntüleri	122
5.54. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 2 saat ısıtıl işlem uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş numunesinin kesitinden (a) 500X ve (b) 5000X büyütmelemlerde alınmış SEM-BSE görüntüleri.....	123
5.55. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 6 saat ısıtıl işlem uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş numunesinin kesitinden (a) 500X ve (b) 5000X büyütmelemlerde alınmış SEM-BSE görüntüleri.....	124
5.56. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca direk sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin kesitinden (a) 500X ve (b) 5000X büyütmelemlerde alınmış SEM-BSE görüntüleri	125
5.57. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 2 saat ısıtıl işlem uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin kesitinden (a) 500X ve (b) 5000X büyütmelemlerde alınmış SEM-BSE görüntüleri	126
5.58. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 6 saat ısıtıl işlem uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin kesitinden (a) 500X ve (b) 5000X büyütmelemlerde alınmış SEM-BSE görüntüleri	127
5.59. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş ısıtıl işlem uygulanmış $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin kesitinden alınmış (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) 1, (c) 2, (d) 3 bölgelerine ait SEM-EDX analizleri ve (e) nicel sonuçlar	129

- 5.60. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasında bulunan $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ kristaline yapılan SEM-EDX analizi ile elde edilen spektrumda (a) Al ve Yb piklerinin WDX tekniği ile ayrıştırılması (b) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazına yapılan WDX kantitatif analiz spektrumu, (c) nicel sonuçları, (d) camsı faza yapılan EDX analizi ile elde edilen spektrumda çıkan Al ve Yb piklerinin WDX tekniği ile ayrıştırılması 131
- 5.61. Isıl işlem uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasına yapılan EBSD analizi için (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan 4600X büyütmedeki SEM-BSE görüntüleri 133
- 5.62. Isıl işlem uygulanmış $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasına yapılan EBSD analizi sırasında (a) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ve (b) kristobalit kristallerinden elde edilen kırınım desenleri..... 134
- 5.63. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca sürünme testine tabi tutulmuş ısıtıl işlem uygulan $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasına yapılan EBSD analizi için (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan desen kalite haritaları 136
- 5.64. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca sürünme testine tabi tutulmuş, ısıtıl işlem uygulanan $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasının yüzeyine yapılan EBSD analizi ile elde edilen (a) faz haritası ve (b) faz miktarları..... 137
- 5.65. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca sürünme testine tabi tutulmuş, ısıtıl işlem uygulanan $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin kesitinden yapılan EBSD analizi ile elde edilen (a) faz haritası ve (b) faz miktarları 138
- 5.66. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca sürünme testine tabi tutulmuş, ısıtıl işlem uygulanan $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin kesitinden yapılan EBSD analizi ile elde edilen (a) desen kalite haritası ve (b) faz haritasının birlikte kullanıldığı haritalar 139
- 5.67. 2 saat süre boyunca ısıtıl işlem uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$

katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasının (a) yüzeyine yapılan EBSD analizi ile $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazından elde edilen normal yönde kristal yönlenme haritası ve inverse pole grafiği, (b) renk skalası ve (c) kesitten yapılan EBSD analizi ile elde edilen normal yönde kristal yönlenme haritası ve inverse pole grafiği	141
5.68. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca sürünme testine tabi tutulmuş ısıt işlem uygulanmış $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasının kesitinden alınmış ve kristobalit fazına ait (a) normal yönde alınan kristal yönlenme haritası, (b) renk skalası ve (c) inverse pole grafiği	143
6.1. (a) CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin 1300 °C ve 24 saat (b) CeO_2 (c) Sm_2O_3 katkılı, (d) $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$, (e) $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiklerinin 1400 °C ve 72 saat sıcaklık ve sürede oksidasyonları sonucunda oluşan oksit tabakalarının yüzeyden alınmış SEM-BSE görüntüleri.....	145
6.2. 1400 °C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş (a) CeO_2 , (b) Sm_2O_3 , (c) $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ ve (d) $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON sistemlerinin kesitlerinden alınan SEM-BSE görüntüleri	148
6.3. 1400 °C ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş (a) CeO_2 , (b) Sm_2O_3 , (c) $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ ve (d) $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON sistemlerinin yaklaşık olarak hesaplanmış oksit tabakası kalınlıkları	149
6.4. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) Scandium programı ile elde edilen görüntü analizi ve (c) nicel sonuçları	150
6.5. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) Scandium programı ile elde edilen görüntü analizi ve (c) nicel sonuçları	151

ÇİZELGELER DİZİNİ

4.1. Farklı sinterleme ilavelerine sahip SiAlON sistemlerinin oksidasyon davranışlarının incelenme şekilleri	28
4.2. Otomatik parlatma aşamaları.....	29
4.3. EBSD analizlerinde kullanılan fazlar ve kristalografik bilgileri	36
6.1. Farklı sinterleme ilaveleri içeren ve oksidasyona tabi tutulmuş SiAlON sistemlerinin XRD analiz sonuçları	144
6.2. SEM-EDX-WDX ve TEM-EDX teknikleriyle 4 farklı oksidasyon sisteminin oksit tabakalarında oluşmuş olan fazların tespiti	146

1. GİRİŞ

SiAlON seramikleri silisyum ve azotun sırasıyla alüminyum ve oksijen ile yer değiştirdiği, dopant ve/veya sinterleme ilavelerinin eklendiği silisyum nitrür (Si_3N_4) esaslı katı çözeltilerdir. Başlangıç kompozisyonu olan Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 tozları ile sinterleme ilavesi olarak Mg, Y, Ca ve Ce, Yb, Er, Sm, Dy, Nd, Li, gibi nadir toprak element oksitlerinin tek tek veya birlikte kullanılarak sinterlenmesiyle üretilirler. Sinterleme ilaveleri, üretim sırasında yapıda sıvı faz oluşumunu sağlayarak malzemenin yoğun bir yapıya sahip olmasını, sertliğinin artmasını ve iğnemsî yapıda β -SiAlON tanelerinin oluşarak kırılma tokluğunun önemli ölçüde iyileşmesini sağlarlar. SiAlON seramikleri, sahip oldukları yüksek mukavemet, mükemmel termal şok direnci, yüksek kırılma tokluğu, düşük termal genleşme ve yüksek aşınma direnci gibi iyi mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarında geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Kesme aletleri, valf gibi hareketli motor parçaları, yüksek aşınma ortamında kullanılan akslar, motor aşınma parçaları ve uçaklarda kullanılan rulmanlar kullanım alanlarına örnek olarak verilebilir [1].

SiAlON ve Si_3N_4 olarak adlandırılan silisyum esaslı seramiklerin ortak problemleri, atmosferik koşullarda termodinamik olarak kararlı olamamalarından dolayı oksitlenmeleridir [1]. Bu çalışmada, başlangıç kompozisyonlarına tek katyonlu sinterleme ilaveleri olarak CeO_2 ve Sm_2O_3 , üç katyonlu sinterleme ilaveleri olarak ise $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ ve $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ nadir toprak element oksitleri eklenmiş SiAlON seramikleri aynı sıcaklık ve sürelerde havada oksidasyona tabi tutulmuşlardır. Aynı zamanda, üç katyonlu sistemlere farklı olarak hem sinterlemeden sonra ısı işlem hem de direk oksidasyonun yanı sıra aynı sıcaklık ve sürede sürünme testleri uygulanmıştır. Tek katyonlu sistemlerden biri olan CeO_2 katkılı SiAlON seramiği ise farklı sıcaklık ve sürede de oksidasyona tabi tutularak sıcaklığın ve sürenin oksidasyon davranışına olan etkileri araştırılmıştır.

Oksidasyon sonucunda oksit tabakasında oluşan kristallerin tespitleri, dağılımları ve oluşum mekanizmaları Geri Saçınan Elektron Kırınımı (EBSD), Taramalı Elektron Mikroskopunda Geri Yansıyan Elektron Görüntüleri (SEM-

BSE), Enerji Saçılımlı X-Işını (EDX), Dalgaboyu Saçılımlı X-Işını (WDX), X-Işını Kırınım (XRD) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) analizleri ile incelenmiştir. Uygulanan tekniklerle aynı zamanda farklı sinterleme ilavelerinin, sürünme testinin ve ısıtıl işlemin SiAlON seramiklerinin oksidasyon oluşum mekanizmalarına olan etkileri araştırılmıştır.

Literatürde SiAlON seramiklerinin oksidasyon çalışmalarında kullanımına rastlanmayan EBSD tekniği, milimetreden nanometre seviyesine kadar genel olarak Taramalı Elektron Mikroskobunda nicel mikroyapı analizi elde etmek için kullanılan bir tekniktir. EBSD tekniğinin geliştirilmesi ile malzemelerin kristalografik yönelmelerinin belirlenmesi, deformasyon mikroyapılarının incelenmesi, fazların dağılımı ve tayini, tane boyutu ve tane sınırı karakterizasyonu gibi malzeme bilimi için önem teşkil eden konuların incelenmesine yeni bir bakış açısı getirilmiştir. EBSD tekniği ilk önce malzemelerde kristalografik yönelmelerin belirlenmesi için kullanılırken geliştirilerek mikrometre ve mikronaltı ölçekte kristalin fazların belirlenmesinin yanı sıra kristal düzlemleri, düzlemler arasındaki açılar ve kristal simetrisi gibi karakteristik kristalografik parametrelerinin araştırılmaları için de kullanılmaya başlanmıştır [2].

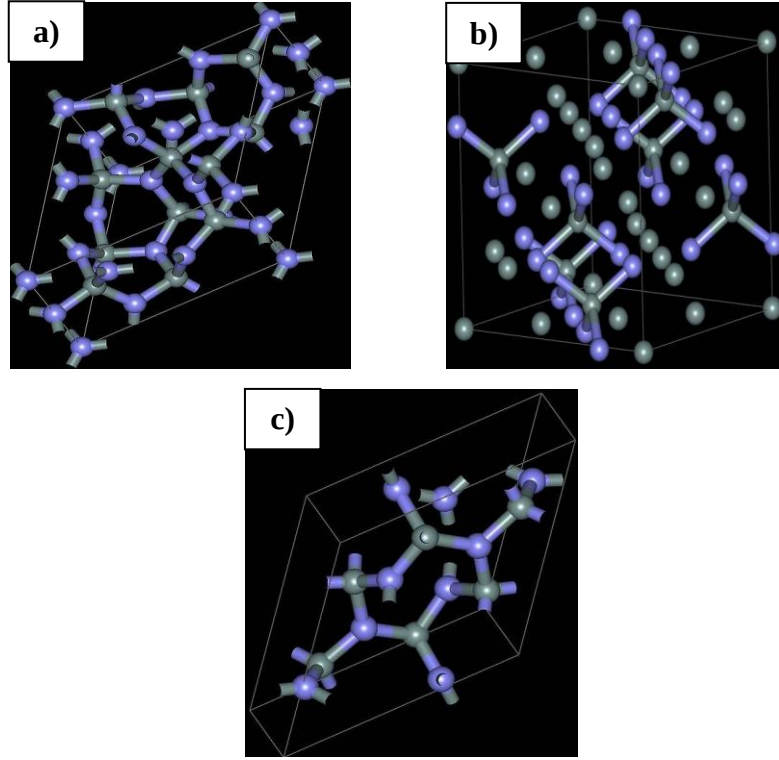
2. SİLİSYUM NİTRÜR ESASLI SERAMİKLER

2.1 Silisyum Nitrür (Si_3N_4)

Si_3N_4 iyi bilinen mühendislik seramiklerinden biridir. Oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet, düşük termal genleşme katsayısı, yüksek kırılma tokluğu, iyi aşınma direnci gibi mükemmel özelliklerin kombinasyonu, Si_3N_4 'ü en çok çalışılan yapısal seramik malzemelerden birisi yapmıştır. Sahip olduğu mükemmel mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerden dolayı, metal kesme aletleri, mil yatağı, yüksek sıcaklık malzemeleri olarak kullanılırken aynı zamanda elektronik sanayi ve otomobil endüstrilerinde de geniş bir kullanım alanına sahiptir [3].

Bununla birlikte, Si-N arasındaki bağların %70'i kovalent ve %30'unun iyonik bağ olması Si_3N_4 'ün sinterleme süreciyle yoğunlaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Sinterleme ilavesi olarak nadir toprak oksitlerinin kullanımı ile sinterleme prosesi için sıvı ortam yaratılarak yüksek yoğunlukta Si_3N_4 oluşumu sağlanır. MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , Re_2O_3 metal oksitleri Si_3N_4 seramiklerinin yoğunlaşması için sinterleme ilaveleri olarak kullanılmaktadır. İlaveler ve SiO_2 arasındaki kimyasal reaksiyonlar yoluyla oluşan sıvı faz, sinterleme sırasında atomların difüzyonunun artmasına neden olur. Sıvı fazın çoğu soğumadan sonra tane sınırlarında ve tane kesişim yerlerinde amorf bir faz oluşturur. İkinci sınır fazlarının kompozisyonlarının, silisyum nitrürün akış davranışı, mikroyapısal karakteristiği ve yüksek sıcaklık özelliklerine önemli ölçüde etkisi vardır [4].

Si_3N_4 'ün α , β ve γ fazları olarak üç farklı kristal yapısı vardır. α ve β fazları Si_3N_4 'ün en genel formlarıdır ve normal basınç ortamında üretilebilirler. γ fazı sadece yüksek basınç ve sıcaklıkta sentezlenebilir ve sertliği 35 GPa'dır. α - Si_3N_4 trigonal β - Si_3N_4 ise hekzagonal yapıda olup köşe paylaşımı Si-N4 tetrahedrası tarafından oluşturulmuştur. β - Si_3N_4 yapısında, silisyum ve azot atomları ABAB sırasıyla dizilirken, α - Si_3N_4 yapısında ise ABCDABCD sırasıyla dizilirler. γ - Si_3N_4 ise iki silikon atomunun dört azot atomunu oktahedral bir şekilde ve bir silikon atomunun da dört azot atomunu tetrahedral bir şekilde çevrelediği spinel bir yapıdadır. Şekil 2.1'de α , β ve γ formları gösterilmektedir [4,5].



Şekil 2.1. (a) Trigonal α - Si_3N_4 yapısı, **(b)** hekzagonal β - Si_3N_4 yapısı ve **(c)** kübik γ - Si_3N_4 yapısı [5]

Uzun yığın halindeki sıra α - Si_3N_4 yapının β - Si_3N_4 'den daha yüksek sertliğe sahip olmasına neden olur. Bununla birlikte, α fazının kimyasal kararlılığı β fazına göre daha azdır. Yüksek sıcaklıklarda sıvı fazın varlığında α - Si_3N_4 her zaman β - Si_3N_4 yapıya dönüşür. Bu nedenle β - Si_3N_4 formu Si_3N_4 seramiklerinde bulunan en baskın yapıdır [5].

2.2. SiAlON

Yoğunlaşma miktarının yanı sıra, sinterleme sonrasında elde edilen mikroyapı ve mikroyapıya bağlı ısı ve mekanik özellikler, kullanılan sinterleme katkı malzeme türü ve miktarına bağlı olduğundan, yüksek performanslı Si_3N_4 seramikleri için uygun sinterleme katkı malzeme bulma çalışmaları Si_3N_4 katı çözelti alaşımları olan SiAlON seramiklerinin keşfedilmesine yol açmıştır.

SiAlON, ilk olarak 1970 yılında β -SiAlON formunda çalışılmaya başlanmıştır. Her ikiside aynı bağ uzunluğunda olan Al-O'nun Si-N ile eşzamanlı bir şekilde yer değiştirdiği β - Si_3N_4 'ün bir fazı olarak belirlenerek genel olarak

$\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ formülü ile tanımlanmıştır. β -SiAlON formülündeki z , Al ve O'nin yer değiştirme miktarlarını göstermekte olup, 0-4,2 arasında değer almaktadır [6-8].

SiAlON seramiklerinin diğer çeşidi ise Si_3N_4 'ün Al_2O_3 ile reaksiyonu sonucu oluşturulmuştur. Kompozisyona AlN ve bazı metal oksitlerin dahil edilmesiyle beş bileşenli bir sistem olan Me-Si-Al-O-N elde edilir. Bu elde edilen SiAlON malzemesi α - Si_3N_4 ile eş yapıda olan α -SiAlON olarak adlandırılır. α -SiAlON'un genel formülü $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ olup x değeri, m değerinin Me katyonunun yük oranına eşit olup x minimum 0,3-0,5 arasında ve maksimum 2 değerini alabilir. Farklı bağ uzunluğunda olan Si-N ve Al-N'nin yer değiştirme katsayısı ise m ve n ile ifade edilir. Y, Yb, Lu, Ca, Li, vb. katyonlarını ifade eden Me iyonu α -SiAlON sistemlerinin kararlılıklarını sağlar. Bununla birlikte La, Ce, Pr, Eu gibi büyük katyonlar α -SiAlON fazını kararlı hale getiremez. Büyük katyonların küçük katyonlarla birlikte kullanımının (Yb^{3+} ve La^{3+}) büyük katyonların latis bozulması sebebiyle α -SiAlON'un kararlılıklarına olumlu etkisi olur [9].

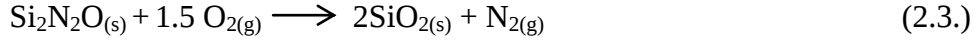
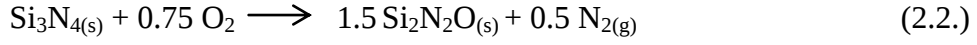
SiAlON seramikleri, mükemmel kimyasal tepkimesizlik ile yüksek sertlik, mukavemet ve tokluğun kombinasyonuna sahiptir. SiAlON seramiklerinin sinterlenmesi Si_3N_4 'e göre daha kolaydır ve bu da maliyet açısından avantaja sahip olmasını sağlar.

2.3. Oksidasyon Davranışı

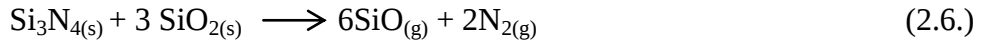
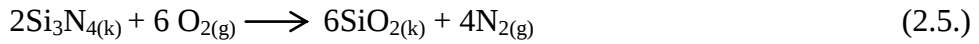
Malzemelerin yüksek sıcaklık özellikleri bilhassa oksidasyon ve sürünme davranışları yüksek sıcaklık uygulama alanlarını belirlediğinden Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinin oksidasyon davranışlarının çalışılması ihtiyacı doğmuştur.

Si_3N_4 seramikleri termodinamik olarak kararlı olmadıklarından dolayı yüksek sıcaklıklarda oksijenle reaksiyona girerler. Si_3N_4 'ün bu davranışı tek kristal Si ve SiC ile benzerdir. Oksidasyon ortamının kinetik stabilizasyonu, sonradan ana malzemeye oksijen taşınmasını engelleyen SiO_2 'nin pasivasyon tabakası ile elde edilir. Aşağıda belirtilen reaksiyonlar silisyum esaslı seramiklerin

oksidasyon ortamında oksitlenmeleri sırasında ana malzemede oluşan reaksiyonları temsil etmektedir [10].



SiO_2 genel oksitlerden en düşük oksijen geçirgenliğine sahip olan oksittir ve oksidasyon sırasında koruyucu bir tabaka oluşturur. Genel olarak Si_3N_4 'ün oksidasyon kinetiği oksijenin kısmi basıncı ve sıcaklığının fonksiyonudur. Yukarıda belirtilen direk reaksiyonlara ek olarak oksit ve ana malzeme arasında oluşan ara yüzey reaksiyonları aşağıda gösterilmektedir [11].



Si_3N_4 'ün oksidasyonu pasif ve aktif olmak üzere 2 rejimde ilerler. Pasif oksidasyon koruyucu SiO_2 tabakası oluştuğunda $P_{\text{O}_2} > P_{\text{SiO}} + P_{\text{N}_2}$ şartlarında gerçekleşir. Pasif oksidasyonun aksine aktif oksidasyon $P_{\text{O}_2} < P_{\text{SiO}} + P_{\text{N}_2}$ şartlarında gerçekleşir ve kararlı SiO_2 tabakasına karşıt olarak uçucu $\text{SiO}_{(g)}$ oluşur.

Si_3N_4 'ün oksidasyon kinetiği Deal-Grove teorisi temel alınarak lineer-parabolik ilişki modeliyle açıklanmıştır. Bu modele göre oksidasyonun başlangıç aşamasında, oksit tabakası çok inceyken, oksidasyon prosesi ana malzemenin oksidasyon reaksiyonu tarafından kontrol edilmektedir. Ara yüzey reaksiyon-kontrol rejiminde oksidasyon lineer kinetik hız kuralını takip eder. Oksidasyon, oksit tabakasının kalınlaşması ile ilerlerken ana malzemeye oksit tabakasından oksijen geçişi yavaş difüzyon prosesi ile yavaşlar. Lineerden parabolik oksidasyona geçiş bu şekilde gerçekleşmiş olur [12].

Deal-Grove teorisinde açıklanan oksidasyon kinetik kanunu eşitlik 2.7'de belirtilen formül ile tanımlanmıştır. Formülde geçen x oksit tabakası kalınlığı, t süre, A ve B sıcaklık/ basınca bağlı sabit ve Γ ise ilk oksit tabakasının oluşmasına

karşılık gelen zaman sabitidir. Yüksek sıcaklıklarda uzun oksidasyon süreleri için çoğu silika esaslı seramiklerin oksidasyonu parabolik büyüme kanunu ile basitleştirilmiştir. Bu kanun 2.8 eşitliğinde belirtilen formül ile gösterilmektedir. Formülde geçen B parabolik hız sabitidir [12].

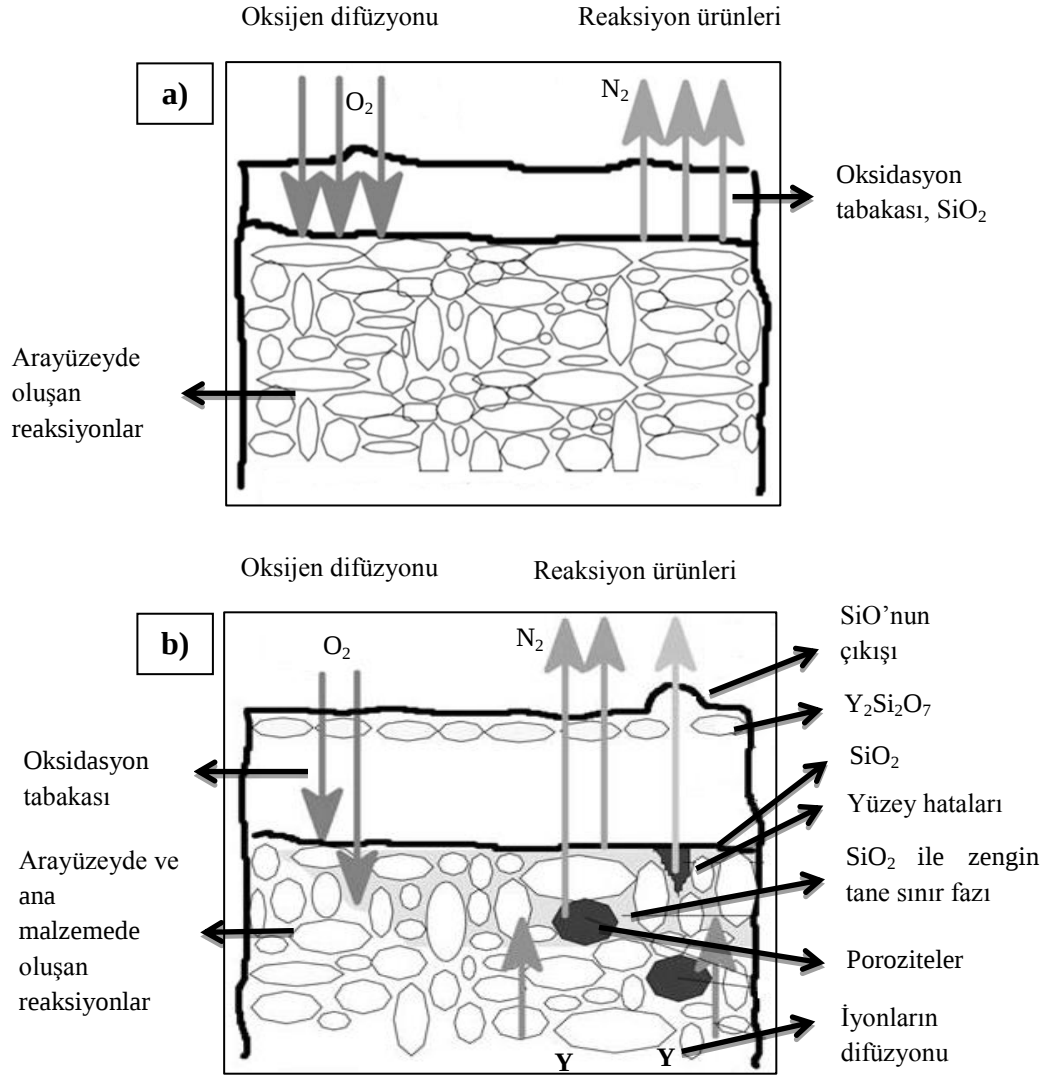
$$x^2 + Ax = B(t + \Gamma) \quad (2.7.)$$

$$x^2 = Bt \quad (2.8.)$$

SiO₂, Si₃N₄'ün pasif oksidasyonu sırasında oluşan ilk oksit formuyken seramiğin başlangıç kompozisyonu, oksit tabakasının faz karakteristiğini, kimyasal ve koruyucu yapısını etkiler. Kimyasal buhar depolama (CVD) tekniği ile üretilmiş Si₃N₄'ün yüksek kimyasal saflığa sahip olması, diğer tüm Si₃N₄ seramiklerden daha fazla oksidasyon direncine sahip olmasını sağlar. Şekil 2.2 (a)'da sinterleme ilavesi olmayan Si₃N₄ seramiğinin oksidasyon davranışı şematik olarak gösterilmektedir [13].

Ticari Si₃N₄ seramikleri belirli miktarlarda sinterleme ilaveleri ile üretilirler. İlavelere olan ihtiyaç Si ve N arasındaki kuvvetli kovalent bağın yapısından ve seramiğin bozulduğu sıcaklıklardaki doğal, kendiliğinden difüzyonundan kaynaklanır [14]. Sinterleme ilaveleri eklendiğinde bile Si₃N₄'ün yoğunlaştırılması için yüksek basınç uygulanır [15]. Sinterleme ilaveleriyle elde edilen yoğunlaşma mekanik özelliklerin iyileşmesini sağlarken oksidasyon direncindeki bozulma derecelerini de değiştirir [16].

Şekil 2.2 (b)'de sinterleme ilavesi olarak Y₂O₃ ve Al₂O₃ oksitlerinin kullanıldığı Si₃N₄ seramiğinin oksidasyon mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Si₃N₄ seramiğinin (a) oksidasyon oluşum mekanizmasının sinterleme ilavesiz ve (b) Y₂O₃ sinterleme ilaveli şematik diyagramı [17]

Sinterleme ilavesi olarak Y₂O₃ ve Al₂O₃ oksitlerinin kullanıldığı Si₃N₄ seramiğinin hava ortamında oksidasyon oluşum mekanizması özetle aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Oksijenin hava ortamından malzemeye, azotun ve sinterleme ilavelerinin ise dışarı difüzyonları sonucu viskoz alumina-dopant-silikat fazı yüzeyde oluşur.
- Bu silikat fazı tane sınırları arasına hızlıca girer.
- Alumina-yitriyum-silikat fazından oksijen ve bir miktar alüminyumun Si₃N₄ taneleri içerisinde çözünmesi sonucu katı çözelti oluşur.

- Oksijence zenginleşmiş Si_3N_4 taneleri camsı silikat fazı içerisinde çözünür.
- Azot, yitrium ve alüminyumun kimyasal potansiyel hızlarına bağlı olarak yüzeye difüzyonları ve oksijenin ters yönde difüzyonu gerçekleşir.
- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ kristalleri oksit tabakasında yüzeye yakın yerlerde aşırı doymuş camsı faz içerisinde çöker. (Alüminyumun fazla konsantrasyonu ile müllit fazı da çökebilir.)
- Zamanın ilerlemesi ile yitrium ve alüminyumun camsı faz içerisindeki miktarı azalır ve oksit-nitrür arayüzeyde kristobalit çökerek arayüzeyde büyür.
- Azotun dışarı difüzyonu devam eder [17, 18].

Oksidasyon sırasında oluşan viskoz silikat fazı oksijen ve azot için difüzyon yolu işlevi görmektedir. Ayrıca Si_3N_4 tanelerini çözerek oksidasyonun en önemli aşamasının gerçekleşmesini de sağlar. Sinterleme ilavesi içermeyen Si_3N_4 seramiği ile içeren karşılaştırıldığında sinterleme ilavesi içeren Si_3N_4 seramiğinde tane sınır fazlarının oksidasyon oluşumunu hızlandırdığı anlaşılmaktadır.

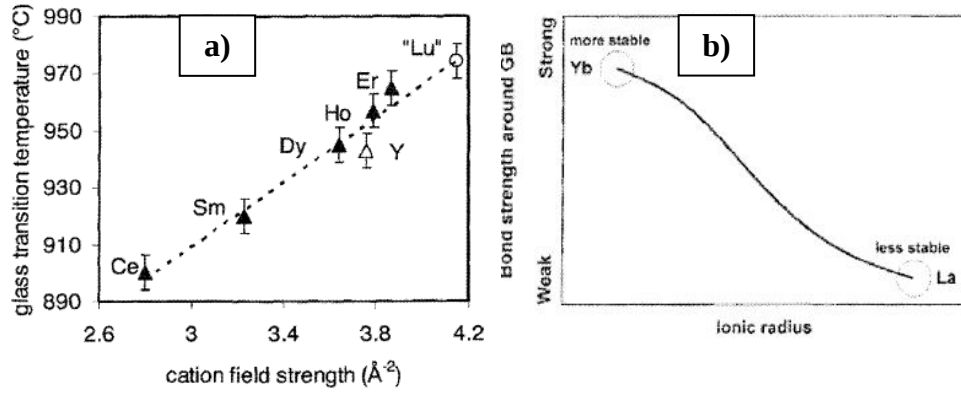
Ce, La, Sm, Gd, Dy, Yb, Er gibi nadir toprak oksitleri, Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinin yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerini korurken oksidasyon direncine de negatif etkileri olan sinterleme ilaveleridir. Genel olarak Si_3N_4 'ün oksidasyon direnci katyon alan mukavemeti ile alakalı olarak ilave katyonun boyutunun küçülmesiyle artar. Mikroyapı ve yoğunlaşmanın her ikisinde SiAlON seramiğinin sürünme hızı, tokluk ve mukavemetini etkilemektedir [18].

Geniş çeşitlilik ve konsantrasyonda sinterleme ilavelerinin kullanımı oksidasyon çalışmalarını karmaşıktırır da SiAlON seramiklerinin oksidasyon davranışlarıyla ilgili çeşitli yaklaşımları içeren kapsamlı çalışmalar mevcuttur. Özellikle son zamanlarda, SiAlON seramiklerinin sinterleme ilavelerine bağlı olan oksidasyon davranışı geniş ölçüde incelenmeye başlanmıştır. Bu çalışmalarda eklenen katyonların karakter farklılıklarının SiAlON seramiklerinin oksidasyon dirençlerine olan etkileri üzerinde durulmaktadır [19-22].

Tane sınırları oksidasyon sırasında ilave katyonlar için birinci difüzyon yolu olduğundan dolayı seramik malzemelerin içindeki tane sınır fazlarının yapısı

ve miktarı seramik oksidasyon direncinde önemli rol oynar. Tane sınır fazlarındaki bazı katyonlara bağlı özellikler Şekil 2.3. de gösterilmektedir [20-26].

Tane sınırlarındaki katyon-bağ mukavemeti, nadir toprak ilavesinin boyutu arttıkça düşer. Ayrıca, camlı fazın fiziksel özellikleri, Şekil 2.3'de gösterildiği gibi ilave oksitin katyonu ile Si arasındaki bağ kuvveti tarafından kontrol edilir.



Şekil 2.3. (a) Cam dönüşüm sıcaklığı-katyon alan mukavemeti ve (b) bağ mukavemeti-iyon çapı grafikleri [1]

α ve β olmak üzere 2 farklı formu olan SiAlON seramiklerinin oksidasyon dirençleri karşılaştırıldığında ise α -SiAlON seramiğinin oksidasyon direnci β -SiAlON seramiklerine göre daha yüksektir. Bunun sebebi SiAlON'un sinterlenmesi sırasında α -SiAlON kristal yapısı içine bir miktar sinterleme ilavesinin girmesiyle tane sınır fazı miktarının azalmasıdır. β -SiAlON kristal yapısının içerisine sinterleme işlemi sırasında ilave katyon girmez ve sıvı faz sadece tane sınırlarında kalır. Dolayısıyla, tane sınır fazı α -SiAlON'unkinden daha fazla olduğu için β -SiAlON'un oksidasyon direnci daha düşüktür [27].

3. Si_3N_4 ESASLI SERAMİKLERİN OKSİDASYON OLUŞUM MEKANİZMASININ KARAKTERİZASYONU VE EBSD TEKNIĞİ

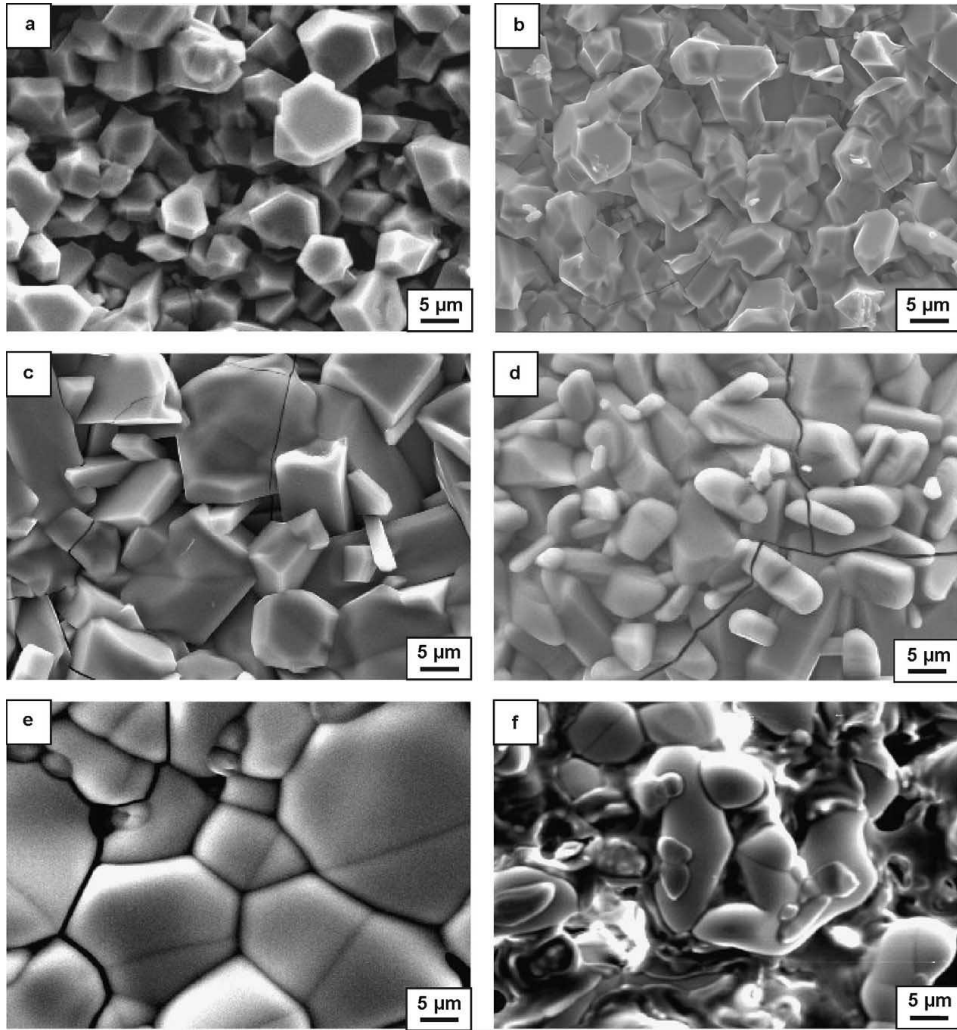
3.1. Si_3N_4 Esaslı Seramiklerin Oksidasyon Oluşum Mekanizması ve Oksit Tabakasının Karakterizasyonu

Si_3N_4 , SiALON gibi Si esaslı seramik malzemeler sahip oldukları iyi mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklıklarda kullanım alanlarına sahiptirler. Ancak yüksek sıcaklıklarda hava ortamında termodinamik olarak kararlı olamamalarından dolayı oksitlenirler. Bu malzemelerin kaçınılmaz olarak maruz kaldıkları oksidasyon bir çok çalışmaya konu olmuştur. Bu çalışmalarda genel olarak başlangıç kompozisyonuna eklenen farklı sinterleme ilavelerinin, katyonun boyutu ve miktarı açısından seramik malzemenin oksidasyon davranışına olan etkileri incelenmiştir. Bununla birlikte uygulanan farklı oksidasyon süre ve sıcaklıklarının oksidasyon kinetiğini nasıl değiştirdiği de bir çok çalışmada araştırma konusu olmuştur.

Si_3N_4 ve SiALON seramiklerinin termal oksidasyon davranışları ve oksit tabakasının incelenmesinde genel olarak, oksit tabakasında oluşan fazların tayini için XRD, oluşan kristallerin yapısını, morfolojisini görmek ve oksit tabakasının kalınlığını ölçmek için SEM’de ikincil elektron ve geri yansıyan elektron görüntüleri ile TEM teknikleri kullanılmıştır. Fazların tayini için kullanılan XRD sonuçlarını desteklemek için oksit tabakasında oluşan kristallerin kimyasal analizleri ise yine SEM-EDX ve TEM-EDX teknikleriyle yapılmıştır.

Elektriksel iletkenlik sağlamak amacıyla TiN’nin eklendiği Si_3N_4 ’ün oksidasyonu ile ilgili yapılan bir çalışmada sinterleme ilavelerinin farklı miktarlarda kullanımı ve farklı oksidasyon sıcaklıklarının, oksidasyon davranışına olan etkileri incelenmiştir. Ayrıca oksidasyon sonrasında oksit tabakasında oluşan fazlar belirlenmiştir. Bu çalışmada, hacimce %35 oranında elektriksel iletkenliğe sahip TiN ile Si_3N_4 sabit miktarlarda tutularak sinterleme ilavesi olarak kullanılan $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ miktarlarının farklı kullanıldığı iki sistem oluşturulmuştur. Birinci sistemde ağırlıkça % 3.68, ikinci sistemde ise % 0.4 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ sinterleme ilaveleri kullanılarak sıcak presleme ve sıcak isostatik presleme yöntemleriyle

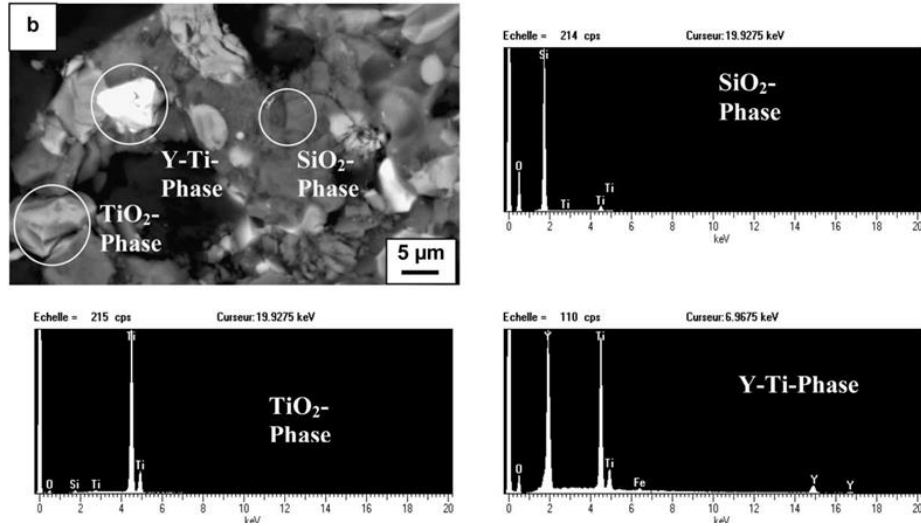
üretmişlerdir. Hazırlanan seramiklerin oksidasyon çalışmaları 24 saat boyunca 900 ile 1400°C sıcaklıkları arasında hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Oluşan oksidasyon tabakasının yüzey ve kesit mikroyapı karakterizasyonları, XRD, SEM ve EDX mikroanaliz teknikleriyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1 farklı yöntemlerle üretilmiş iki farklı kompozit sisteminin farklı sıcaklıklarda oksitlenmeleriyle oluşan oksit tabakalarına ait SEM görüntülerini içermektedir [28].



Şekil 3.1. 24 saat 1000°C (a,b), 1200°C (c,d), 1400°C (e,f) sıcaklıklarında oksitlenmiş sıcak isostatik preslenmiş (a,c,e) ve sıcak preslenmiş (b,d,f) Si₃N₄ seramiklerinin oksit tabakalarına ait SEM görüntüleri [28]

Sıcak isostatik preslenmiş numunenin 900-1400°C sıcaklıkları arasında oksidasyonu sonucu oksit tabakasında XRD ile kristalin TiO_2 (rutil) olduğu gözlemlenmiştir. 1400°C'deki oksidasyon sonucu yuvarlak şekilli rutil tanelerinin oluşması (Şekil 3.1.(e.)) kristallerin sıvı faza gömüldüğünü göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda küçük SiO_2 (kristobalit) piki de gözlemlenmiştir. Sıcak preslenmiş numunenin 1100°C'ye kadar oluşan oksidasyon tabakasında sadece rutil kristali gözlemlenirken 1200°C'den yüksek sıcaklıklarda kristobalit fazıda görülür [28].

Elde edilen XRD sonuçlarını desteklemek için sıcak preslenmiş seramiğin 1400°C sıcaklığında oksitlenerek oluşturulmuş oksit tabakasına EDX ile kimyasal analiz yapılmıştır. Şekil 3.2. oksit tabakasının kesitini ve XRD tarafından belirlenmiş kristallere yapılan EDX sonuçlarını göstermektedir. Geri yansıyan elektron görüntüsünde gözükten üç farklı fazdan açık renkli olanın XRD de belirlenen yitrium titanat ($\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) fazı olduğu EDX sonucuyla doğrulanmıştır. Daha koyu renge sahip olan tanenin rutil (TiO_2) ve en koyu renkli tanelerin kristobalit (SiO_2) olduğu görülmüştür [28].

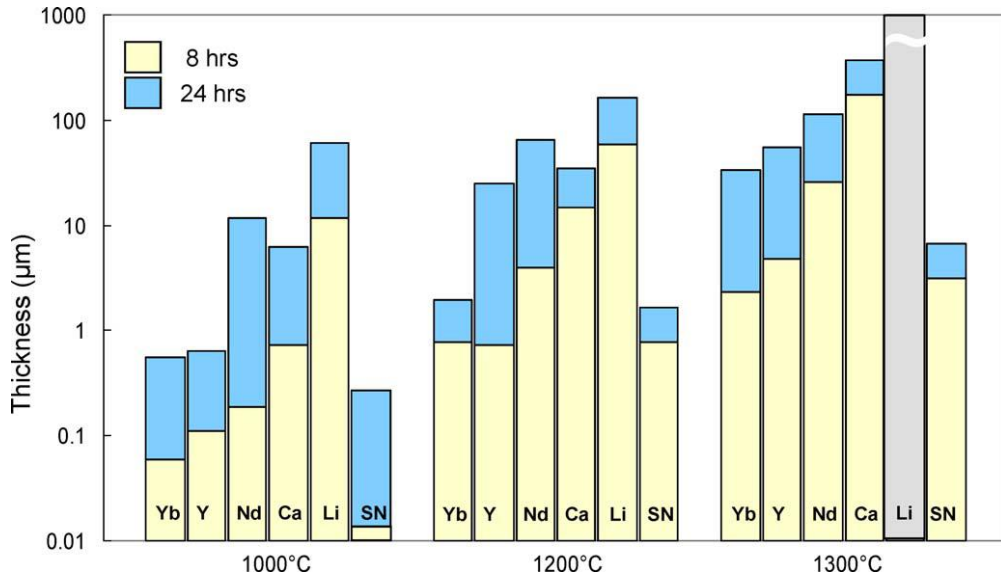


Şekil 3.2. Oksit tabakasının yüzeyinde bulunan kristallerin geri yansıyan elektron görüntüsü ve EDX analizleri [28]

Jay Yu ve Henry Du [29] yaptıkları bir çalışmada farklı sinterleme ilaveleri kullanılarak sinterlenen α -SiAlON seramiğinin farklı sıcaklık ve

sürelerdeki oksidasyon davranışlarını incelemişlerdir. Yine bahsedilen bir önceki çalışma gibi oluşan oksit tabakasındaki fazların tayini için XRD, tane boyutu ve yapısını incelemek için SEM ve XRD sonuçlarını destekleyerek belirtilen fazların hangi kristallere ait olduğunu tespit için EDX tekniği kullanılmıştır.

Bu çalışmada sinterleme ilaveleri olarak Nd, Sm, Gd, Y, Er, Yb, Ca ve Li oksitleri kullanılarak üretilmiş α -SiAlON seramikleri 1000, 1200 ve 1300°C sıcaklıklarında 8 ve 24 saat hava ortamında oksitlenmişlerdir. SEM kesit görüntülerinden farklı sıcaklık ve sürelerde oluşmuş oksit tabakalarının kalınlıkları ölçülerek Şekil 3.3’de grafik şeklinde karşılaştırılması yapılmıştır. α -SiAlON seramiklerinin oksidasyon davranışı aynı zamanda Si_3N_4 ’ün oksidasyon davranışı ile de karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre La_2O_3 katkılı Si_3N_4 seramiğinin (SN282) oksidasyon direncinin SiAlON seramiklerinkine göre daha iyi olduğu gözlemlenmektedir. Aynı zamanda eklenen farklı sinterleme ilavelerinin SiAlON’un oksidasyon direncine olan etkileri de görülmektedir [29].

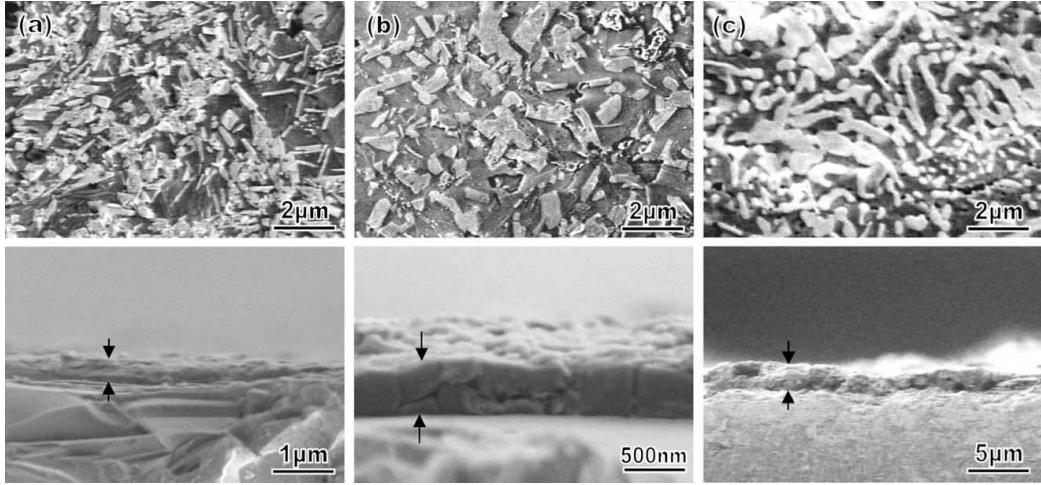


Şekil 3.3. α -SiAlON ve Si_3N_4 seramiklerinin 1000-1300°C sıcaklık ve 8, 24 saat sürelerde oksidasyona tabi tutulmaları sonucunda oluşmuş oksit tabakası kalınlıkları [29]

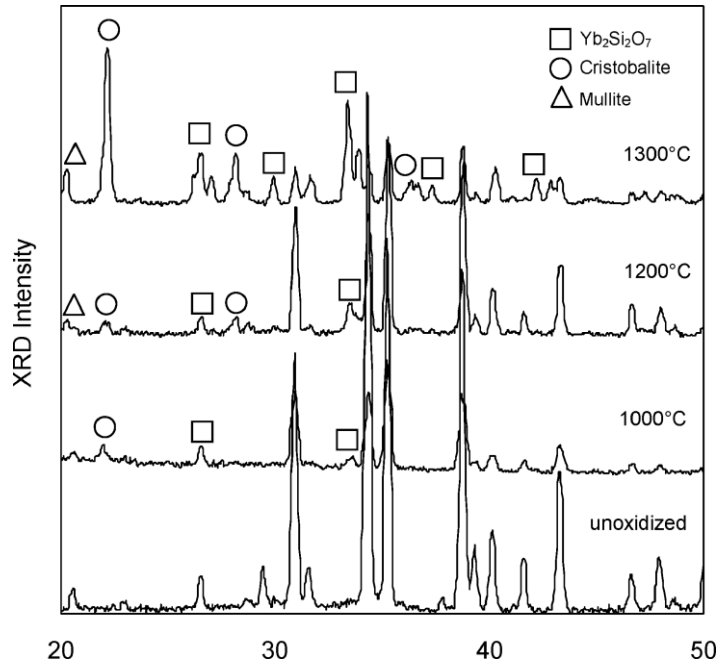
Şekil 3.4’de ise Y_2O_3 , Yb_2O_3 ve Nd_2O_3 katkılı α -SiAlON seramiklerinin 8 saat süreyle 1200°C’de oksidasyonları sonucu oluşan oksit tabakalarının kesit ve yüzeylerine ait SEM görüntüleri görülmektedir.

Çalışmada farklı sinterleme ilavelerine sahip değişik sıcaklık ve sürelerde oksitlenmiş numunelerin oksit yüzeylerinin hepsine XRD ile faz tayini yapılmıştır. Şekil 3.5’de Yb_2O_3 katkılı $\alpha\text{-SiAlON}$ seramiğin 24 saat 1000-1300°C sıcaklıklarında oksit tabakalarına yapılan XRD sonuçları gösterilmektedir. Sonuçlara göre oksit tabakasında $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, kristobalit ve müllit fazları bulunmaktadır [29].

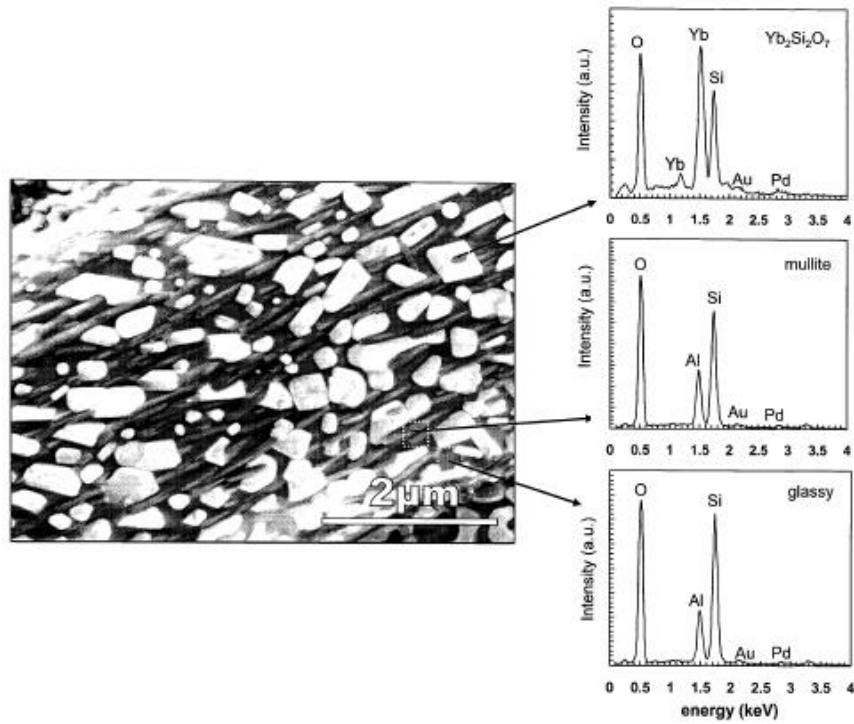
Şekil 3.6’da ise Yb_2O_3 katkılı $\alpha\text{-SiAlON}$ seramiğinin oksit tabakasında yer alan farklı fazlardan elde edilen nitel EDX analiz sonuçları görülmektedir. Sonuçlardan açık renkli tanelerin $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, iğnemsî tanelerin müllit kristalleri ve gri renkli fazın camsı faz olduğu belirlenmiştir [29].



Şekil 3.4. (a) Y_2O_3 (b) Yb_2O_3 (c) Nd_2O_3 katkılı $\alpha\text{-SiAlON}$ seramiklerinin 1200°C sıcaklığında 8 saat oksidasyonu sonucu oluşan oksit tabakalarının yüzeyden ve kesitten alınmış SEM görüntüleri [29]

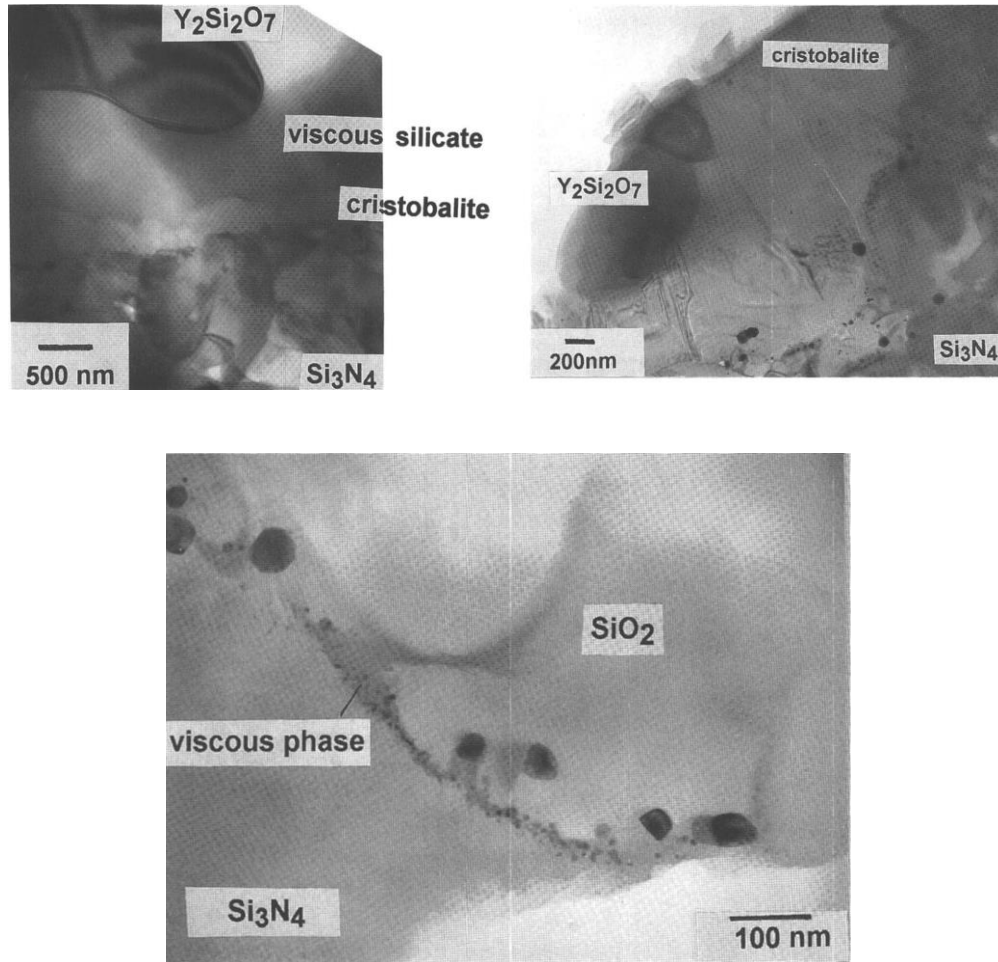


Şekil 3.5. Yb₂O₃ katkılı SiAlON seramiğinin 1000-1300°C sıcaklıklarında 24 saat boyunca oksidasyonu sonucunda oluşmuş olan oksit tabakalarına yapılan XRD analizleri [29]



Şekil 3.6. Yb₂O₃ katkılı SiAlON seramiğinin 1200°C sıcaklık ve 24 saat boyunca oksidasyona tabi tutulması sonucunda oluşan oksit tabakasında bulunan 3 farklı fazın EDX sonuçları [29]

Al_2O_3 ve Y_2O_3 katkılı Si_3N_4 'ün oksidasyon kinetiği, yine bir çalışmada XRD ve SEM-EDX analizleriyle birlikte mikronaltı boyutta TEM teknikleri de kullanılarak araştırılmıştır. Sıcak presleme yöntemiyle üretilmiş Si_3N_4 seramikleri 1300 ile 1500°C sıcaklıkları arasında farklı sürelerde oksitlenmişlerdir. Şekil 3.7'de 1350°C'de 100 saat oksitlenmiş numunenin kesitten alınmış TEM mikroyapıları görülmektedir. Görüntülerde oksidasyon sırasında oluşan kristobalit, $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ve amorf fazın varlığı belirlenmiştir. Görüntülere bakıldığında kristobalit kristalleri oksit-nitrür arayüzeyde yoğun olarak yer alırken camsı faz içinde de dağılmışlardır. $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ kristalleri ise oksit tabakasının en dışında yüzeye paralel olarak dağılmışlardır [30].



Şekil 3.7. 1350°C'de 100 saat oksitlenmiş $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ katkılı Si_3N_4 seramiğinin kesitten alınmış TEM mikroyapıları [30]

Si_3N_4 ve SiAlON gibi Si_3N_4 esaslı seramiklerin oksidasyon davranışlarının karakterizasyon teknikleriyle incelenmesinde genel olarak XRD, SEM, EDX ve TEM teknikleri kullanılmıştır. Elde edilen SEM görüntüleri ile oksit tabakasında oluşmuş kristallerin yüzeydeki dağılımları incelenirken kesitinde ise ilk olarak tabakanın kalınlığına bağlı olarak, eklenen farklı sinterleme ilavelerinin seramiğin oksidasyon direncine olan etkileri gözlemlenebilmiştir. Ayrıca kesitten alınan görüntüler ile oksidasyon işlemi sırasında malzemenin mikroyapısında oluşan değişiklikler belirlenerek, Si_3N_4 esaslı seramiklerin oksidasyon oluşum mekanizması açıklanabilmektedir. Kimyasal analiz ile fazları temsil eden kristaller belirlenerek bu kristallerin kimyasal kompozisyonları öğrenilmiştir. XRD tekniği ile de oksidasyon işlemi sırasında oluşan oksit tabakalarında bulunan fazların tayini yapılmıştır.

Sadece oluşan fazların tayini oksidasyon mekanizmasının tam olarak anlaşılması için yeterli bir çalışma değildir. Fazların oksit tabakasındaki dağılımını görmek ve farklı fazların miktarının belirlenmesi de dikkate alınması gereken parametrelerdir. EBSD tekniği incelenen malzemeyle ilgili bir çok mikroyapısal analiz imkanı sağlarken farklı fazların malzemedeki dağılımı ve miktarlarının belirlenmesi açısından sağladığı avantajlarla XRD tekniğinin doğruluğunun araştırılması ve tamamlanması açısından oksit tabakasında oluşan fazların analizi için kullanılması gereken bir tekniktir. Yapılan literatür araştırmaları Si_3N_4 ve SiAlON gibi silisyum esaslı seramiklerin oksidasyon mekanizması ve oluşan oksit tabakasının incelenmesinde EBSD tekniğinin kullanılmadığını göstermektedir.

3.2. EBSD Tekniği

EBSD, taramalı elektron mikroskopunda malzemelerden kristalografik bilgi etmek için kullanılan bir tekniktir. Taramalı elektron mikroskopunda, elektron tabancasından çıkan sabit elektron demeti numune haznesinde eğim verilmiş numuneye çarparak kırınımına uğramış elektronların oluşmasını sağlar. Kırınımına uğramış elektronlar EBSD dedektörünün önünde bulunan fosfor ekrana gelerek kırınım deseni oluştururlar. Elde edilen kırınım deseni numunenin elektron demetiyle etkileşime giren bölgesindeki kristal yapı ve yönlenmenin karakteristik yapısını temsil eder. Ayrıca kırınım deseninin elde edildiği bölgeye ait;

- Kristal yönlenme
- Faz tayini ve fazların dağılımı
- Tane sınırı karakterizasyonu
- Tane boyutu gibi bilgilerin elde edilmesini sağlar.

EBSD tekniği, incelenen malzemeye ait mikronaltı çözünürlükte kristal yönlenme bilgisini veren etkili bir mikroyapısal karakterizasyon yöntemidir. Bu teknik ile metaller, alaşımlar, seramikler, ince filmler, jeolojik mineraller, yarıiletkenler ve süperiletken malzemeler incelenebilir [31].

3.2.1. Sistem bileşenleri

Klasik SEM donanımına ek olarak EBSD sisteminin bileşenleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Yatayla 70° açı yapacak şekilde konumlanmış numune,
- Üzerinde numunenin karakteristik kırınım deseni oluşacak fosfor ekran,
- Kırınım deseninin fosfor ekran üzerinde görüntülenmesini sağlayacak olan yüksek hassasiyete sahip kamera,
- Işımayı engellemek için fosfor ekranın arkasında bulunan cam pencere,
- Dedektörün farklı açılarda konumlanabilmesini sağlayan hareket kontrol sistemi,
- SEM kolonuyla bağlantı sağlayan bağlantı kontrolü,

- SEM taramasını sağlayan elektronik donanım,
- EBSD dedektörünün kumanda edilmesine yarayan yazılım ve donanım,
- EBSD analizlerinin yapılması, kırınım deseninin tespit edilmesi, işlenmesi ve sonuçların görüntülenmesini sağlayan yazılım [31].

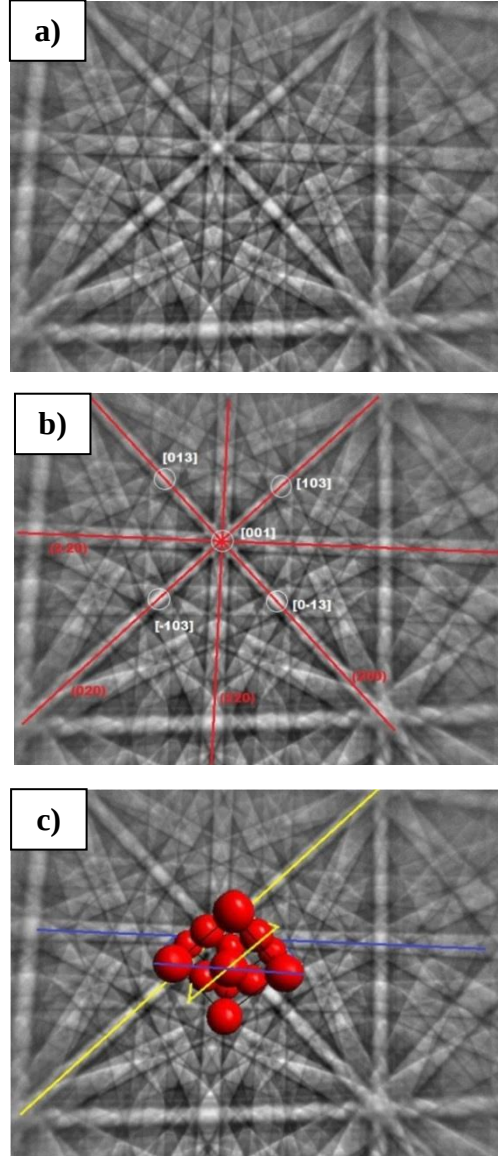
3.2.2. Kırınım deseni oluşumu

Kırınım deseni oluşum mekanizması oldukça karmaşıktır. Numune elektron etkileşimi sonucu inelastik saçınım gerçekleşir. Meydana gelen saçınım az miktarda enerji kaybına yol açar ve bu enerji kaybı ile malzeme yüzeyine çok yakın olan bölgede farklı enerjiye sahip bir elektron kaynağı oluşmasına sebep olurlar. Bu elektronların bir kısmı atomik düzlemlere Bragg açılarındadır gelirler. Bragg açılarındadır gelen elektronlar kırınımına uğrar ve kırınımına uğradıkları düzlemlere karşılık gelen yüksek açılı konik eşler oluştururlar. Kırınım sonucu oluşan bu koniler arasında oluşan, elektron şiddetlerinin birbirlerini desteklediği bölgelerin, floresan ekran üzerine yansımalarıyla Kikuchi bantlarının oluşturduğu karakteristik kırınım deseni oluşur. (Şekil 3.8 (a)) [31, 32].

3.2.3. Desenlerin yorumlanması

Kikuchi bantlarının merkez çizgileri, kırınım düzlemlerinin fosfor ekran üzerine gelmesinin karşılığıdır. Bundan dolayı, Kikuchi bantları kendilerini oluşturan kristal düzlemlerinin Miller indisleri olarak etiketlenebilir. Fosfor ekranda oluşan her nokta kristal yönlerinin ekranla kesişme noktalarıdır. Özellikle Kikuchi bantlarının kesişimleri, kristaldeki zone eksenlerinin fosfor ekranla kesişim noktalarına tekabül ederler. Bu noktalar zone eksenleri için kristal yönleri ile etiketlenirler. (Şekil 3.8 (b)). Kikuchi bantlarının pozisyonlarından yararlanılarak kristallerin yönlenmeleri tespit edilebilir. (Şekil 3.8 (c)). Etiketleme işlemleri EBSD sistemi tarafından otomatik olarak yapılmaktadır. Bu işlemde Kikuchi bantlarının pozisyonları Hough dönüşümü yardımıyla otomatik olarak belirlenir [31, 32].

Nokta analizi, kristal yönlenme haritalaması, desen kalite haritalaması, tane ve tane sınırlarının belirlenmesi ve faz ayrımı analizleri EBSD teknikleridir.



Şekil 3.8. (a) Nikele ait kırınım deseni (b) kırınım deseninin etiketlenmesi ve (c) kırınım desenlerindeki Kikuchi bantlarını gösteren düzlemlerin etiketlenmesi [31]

3.2.4. Nokta analizi

EBSD nokta analizi, elektron demetinin numune üzerinde belirli bir noktaya odaklanması, kırınım deseninin elde edilmesi ve bu sayede kristal yönlenmesinin hesaplanması sonucu oluşur. Nokta analizi malzemenin kristal

yapısı ve oluşan tane yönelmeleri hakkında hızlı bir şekilde bilgi toplanmasına olanak tanır [31, 32].

3.2.5. Kristal yönelme haritalaması

Kristal yönelme haritalamasında elektron demeti numune yüzeyini pek çok nokta aralığında tarar ve bu şekilde her bir noktadan kırınım deseni elde edilerek kristal yönelmeleri ölçülür. Elde edilen veriler kristal yönelme haritası şeklinde görünür ve numunenin mikroyapısı hakkında geniş ölçüde bilgi elde edilmesini sağlar. Kristal yönelme haritalamasında üç yönden (normal, enine ve çapraz yön) haritalama yapılır. (Şekil 3.9 (a), (b)).

Kristal yönelme haritalarında benzer yönde yönelmiş taneler aynı renkte gözüktürken farklı yöne sahip taneler farklı renkle kodlanırlar [31, 32].

3.2.6. Desen kalite haritalaması

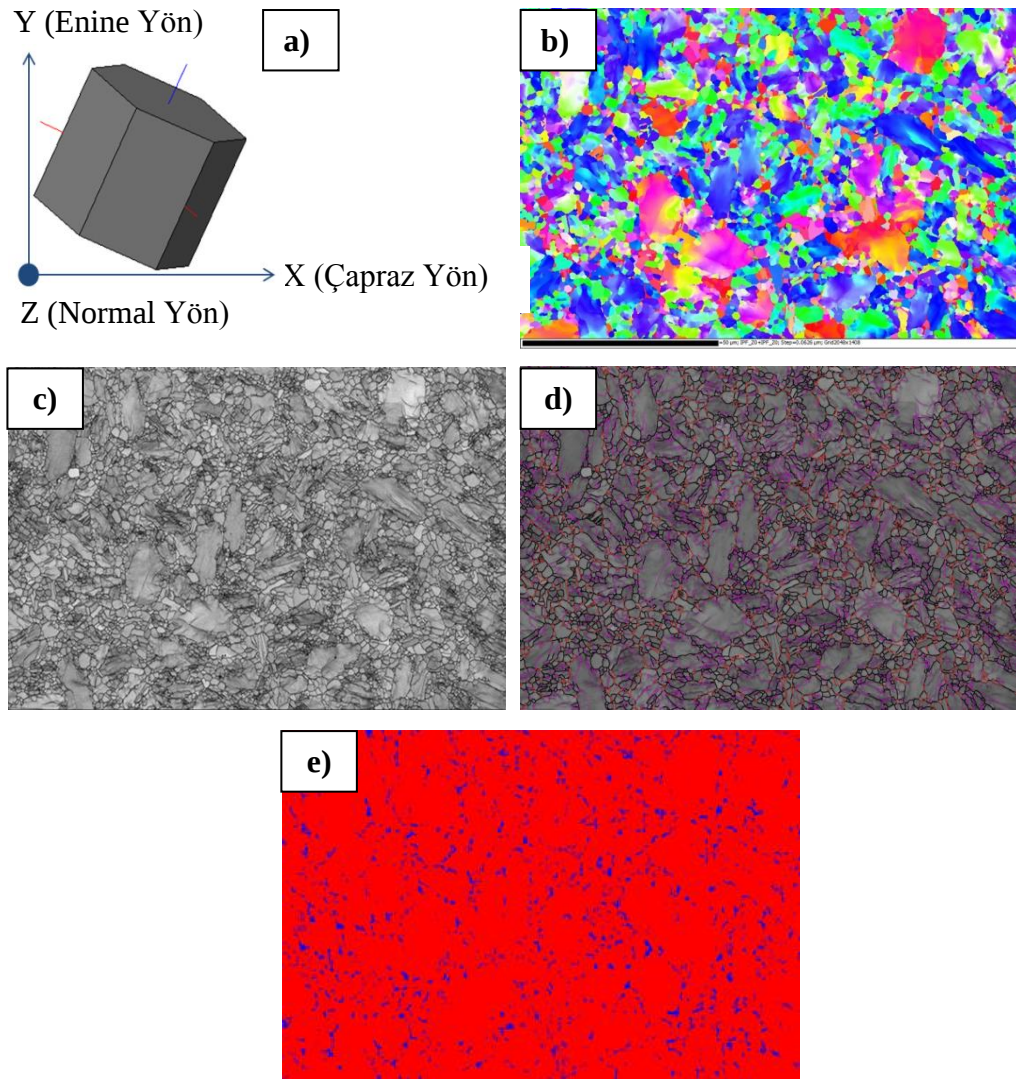
Desen kalite haritalaması ile taramalı elektron mikroskobu görüntülerinde görülemeyen tane, tane sınırları ve çizikler gibi yüzey hataları açığa çıkar. Kırınım desen kalitesi, numune hazırlama, yüzey safsızlıkları, kristalin mükemmelliği, analiz edilen faz ve yönelme gibi birçok faktörden etkilenebilmektedir. (Şekil 3.9 (c)) [31, 32].

3.2.7. Tane ve tane sınırlarının belirlenmesi

Optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop görüntülerinden farklı olarak kristal yönelme haritaları, numune mikroyapısındaki tüm tane ve tane sınırlarını açıkça göstermelidir. Kristal yönelme haritalamasında taneler, yönelme farklılıkları eşik açısından az olan ve haritada yer alan komşu piksellerin toplanması ile belirlenir. Tane boyutlarının dağılımı haritadan toplanan verilerle ölçülür. (Şekil 3.9 (d)) [31, 32].

3.2.8. Faz analizi

EBSD, kırınım deseninden düzlemlerarası açıların ölçümlerinin karşılaştırılması ile kristalografik olarak farklı fazların ayırt edilmesine olanak tanır. İncelenen bölgedeki farklı fazlardan elde edilen kırınım desenleri EBSD programında kayıtlı olan kırınım desenleri ile karşılaştırılır ve benzerliği en fazla olanlar numunedeki fazlar olarak seçilerek sonuç olarak alınır. (Şekil 3.9 (e)) [31, 32].



Şekil 3.9. Titanyum numunesinin (a) kristal dağılım haritalama yönleri (b) kristal yönlenme haritası (c) desen kalite haritası (d) tane sınırları haritası ve (e) kırmızı rengin Ti alfa'yı mavi rengin Ti beta'yı gösterdiği faz haritası [31]

3.2.9. EBSD ve diğer teknikler

EBSD tekniği ile elde edilebilen faz analizi, tane sınırlarının belirlenmesi, kırınım deseni oluşumu ve yönlenmenin tespiti gibi çeşitli analiz tekniklerinin bazıları optik mikroskop, XRD ve TEM teknikleriyle de gerçekleştirilebilir.

Ancak EBSD tekniğinin diğer tekniklere göre avantajları ve dezavantajları vardır. Bu durum EBSD tekniğinin belirli durumlarda tercih edilip edilmemesini belirlemektedir.

EBSD yöntemi, hem yönlenme miktarının tespitinde hem de faz analizinde XRD yöntemini tamamlayıcı bir yöntemdir. EBSD tekniği malzemenin yapısında bulunan fazların tespiti, birbirinden ayırt edilmesi ve miktarlarının belirlenebilmesini sağlar.

XRD tekniğinin ise EBSD tekniğine göre numune hazırlaması ve analiz işlemi daha kolay olmasına rağmen faz dağılımını, tane boyutunu ve düşük miktarları (%2'den az) belirleyemez. Ayrıca numunede yönlenme miktarının fazla olduğu durumlarda güvenilir bir teknik değildir. Bu gibi durumlarda EBSD tekniği daha güvenilirdir.

EBSD tekniğinin optik mikroskoptan üstünlüğü daha yüksek çözünürlük, daha kesin sonuçlar ve daha bütünsel bir mikroyapı karakterizasyonuna imkan vermesidir.

EBSD tekniği geliştirilmeden önce mikron boyutundaki fazların tespitinde kullanılan ve elektron kaynağı kullanan tek cihaz, TEM ve TEM'de elektron kırınımı prensibine dayalı Yakınsak Demek Elektron Kırınımı (CBED) ve Seçilmiş Alan Elektron Kırınımı (SAED) teknikleriydi. EBSD tekniğinin TEM'den üstünlükleri araştırıldığında TEM'e göre numune hazırlama işleminin daha kolay olması, çok geniş alandan malzemenin genel mikroyapısını veren analizler elde edilmesi, TEM'in aksine kırınım desenlerinin çok hızlı elde edilerek tek bir haritalamada binlerce tanenin analizine olanak tanınması, TEM'den daha ucuz donanıma gereksinim duyması EBSD'nin üstünlüklerine örnek olarak verilebilir.

EBSD'nin TEM'e göre dezavantajları ise veri elde etmenin uzun sürmesi, daha düşük çözünürlük ve bazı detayların görülememesi olarak söylenebilir.

EDX ve WDX teknikleri fazların kimyasal kompozisyonlarının belirlenebilmesi açısından EBSD tekniğini destekleyen kimyasal analiz teknikleridir. WDX tekniği nitel ve nicel olarak EDX tekniğinden daha hassas bir tekniktir [31-36].

3.2.10. EBSD tekniğinin seramik malzemelerde kullanımı ve numune hazırlama yöntemleri

Literatür araştırmalarında EBSD tekniğinin SiAlON seramiklerinin yüksek sıcaklıklarda kullanımları sonucu oksit tabakasında oluşan fazların karakterizasyonunda kullanılmadığı görülmüştür. Ancak seramik malzemelerin EBSD tekniği ile analizinde ve numune hazırlama aşamalarında dikkat edilmesi gereken noktalar oksit tabakası için de geçerli olacaktır. Dikkat edilmesi gereken hususlar:

- EBSD analizinden önce numune yüzeyindeki topografyanın giderildiğinden emin olunması gerekmektedir.
- Uygulanan parlatma aşamaları ile EBSD analizi yapılacak numune yüzeyinin çok iyi parlatılması gerekmektedir.
- Son parlatma aşamasından önce (koloidal silika) altınla kaplanması ile çatlak ve porozitelerin iletken bir malzemeyle doldurulmasını sağlayarak seramik malzemelerin yüksek vakumda EBSD analizlerinin yapılması sağlanabilir.
- Değişken basınç modunda (düşük vakum) çalışarak şarjlanma probleminin olumsuz etkisi giderilebilir. Ancak değişken basınç modunda basınç 10-50 Pa arasında olmalıdır. Daha yüksek basınçlarda elde edilen kırınım deseni kalitesi düşmektedir.
- EBSD analizini yüksek hızda gerçekleştirerek elektron demetinin aynı noktada uzun süre kalması engellenebilir.
- Düşük akım ve hızlandırma voltajında çalışılabilir.
- EBSD analizine başlamadan önce iletken bir malzeme hem numune yüzeyine hem de iletken olan numune tutucusuna bağlantısı kopmayacak şekilde sürülerek numuneye iletkenlik sağlanabilir.

EBSD analizi yapılacak olan seramik malzemelerin kaplanması gerekiyorsa kaplama kalınlığının en fazla 2-5 nanometre olacak kadar ince olması gerekmektedir. Bunun sebebi EBSD analizinin numune yüzeyinden sadece 10 nm civarında bir derinlikten gerçekleştirilebiliyor olmasıdır. İdeal kaplama tekniği buharlaştırma yöntemiyle tanelerin numune yüzeyine gönderildiği karbon kaplama tekniğidir. Fakat altın, altın-paladyum, tungsten gibi diğer kaplama yöntemleri de uygulanabilir. Eğer kaplama kalınlığı tavsiye edilenden biraz daha kalın olursa elektronların kaplamadan ana malzemeye girişlerini arttırarak EBSD kırınım deseninin kalitesini artırabilmek için hızlandırma voltajı yükseltilebilir [31-36].

3.3. Amaç ve Önem

Bu çalışmanın amacı Si_3N_4 'ün katı çözültisi olan ve farklı sinterleme ilaveleri içeren SiAlON seramiklerinin oksidasyon oluşum mekanizmasının karakterizasyon teknikleri ile belirlenmesidir. Başlangıç kompozisyonuna eklenen farklı sinterleme ilavelerinin, uygulanan sıcaklık ve sürenin, sürünme testlerinin ve ısıtıl işlemin SiAlON seramiklerinin oksidasyon davranışına olan etkileri de üzerinde durulacak konular arasındadır. Ayrıca, oksidasyon ile oksit tabakasında oluşmuş olan kristallerin belirlenmesi, dağılımlarının ve yapılarının incelenmesi de bu çalışmada önemli bir yer tutmaktadır.

Bu çalışma ile elde edilmesi planlanan sonuçlar;

- SiAlON gibi Si_3N_4 esaslı seramiklerin oksidasyonları sırasında oluşan reaksiyonların mikroyapı üzerindeki etkilerinin incelenmesi,
- Direk oksidasyona ve sürünme testlerine tabi tutulmuş ve ısıtıl işlem uygulandıktan sonra oksidasyon ve sürünme testleri yapılmış SiAlON sistemlerinin karakterizasyon teknikleriyle karşılaştırılması,
- Farklı sinterleme ilavelerinin SiAlON'un oksidasyon davranışına olan etkileri,
- Oksit tabakasında oluşmuş olan fazların kesin kompozisyonlarının belirlenmesi

- Oksit tabakasını oluşturan fazların analizinde daha önce uygulanmamış olan EBSD tekniğinin verimli bir şekilde kullanılıp kullanılmayacağının tespit edilmesi
- EBSD tekniği ile oksit tabakasında oluşan fazların miktarlarının ve dağılımlarının belirlenmesi,
- Taramalı elektron mikroskopunda numune-elektron demeti etkileşim hacminin kimyasal analize olan olumsuz etkisinden dolayı oksit tabakasında yer alan kristallerin kompozisyonlarının TEM teknikleri ile doğru bir şekilde belirlenebilmesidir.

Yapılan literatür araştırmalarında, Si_3N_4 ve SiAlON gibi Si esaslı seramiklerin oksidasyon oluşum süreçlerinin karakterizasyonunda fazların tayini için genelde XRD tekniğinin yanısıra SEM-EDX ve TEM-EDX tekniklerinin kullanıldığı görülmüştür. Ancak fazların kimyasal kompozisyonlarının belirlenmesi için nicel analiz sonuçların üzerinde fazla durulmadığı gözlemlenmiştir. Fazların oksit tabakalarındaki dağılımları ve miktarları hakkında yapılan herhangi bir çalışmaya da rastlanmamıştır. Bu çalışmanın önemi, oksit tabakasında yer alan fazların kesin kompozisyonlarının belirlenebilmeleri için SEM-EDX-WDX ve TEM-EDX tekniklerinin kullanımıyla birlikte dağılımları ve oluşumlarının da belirlenebilmesi için EBSD tekniğine başvurularak oksidasyon mekanizmasının araştırılmasını bir adım ileri götürmektir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Farklı sinterleme ilaveleri eklenerek üretilmiş SiAlON seramiklerinin eklenen sinterleme ilavelerinden başlayarak oksidasyon davranışlarını incelemek için uygulanan farklı yaklaşımlar Çizelge 4.1’de yer almaktadır.

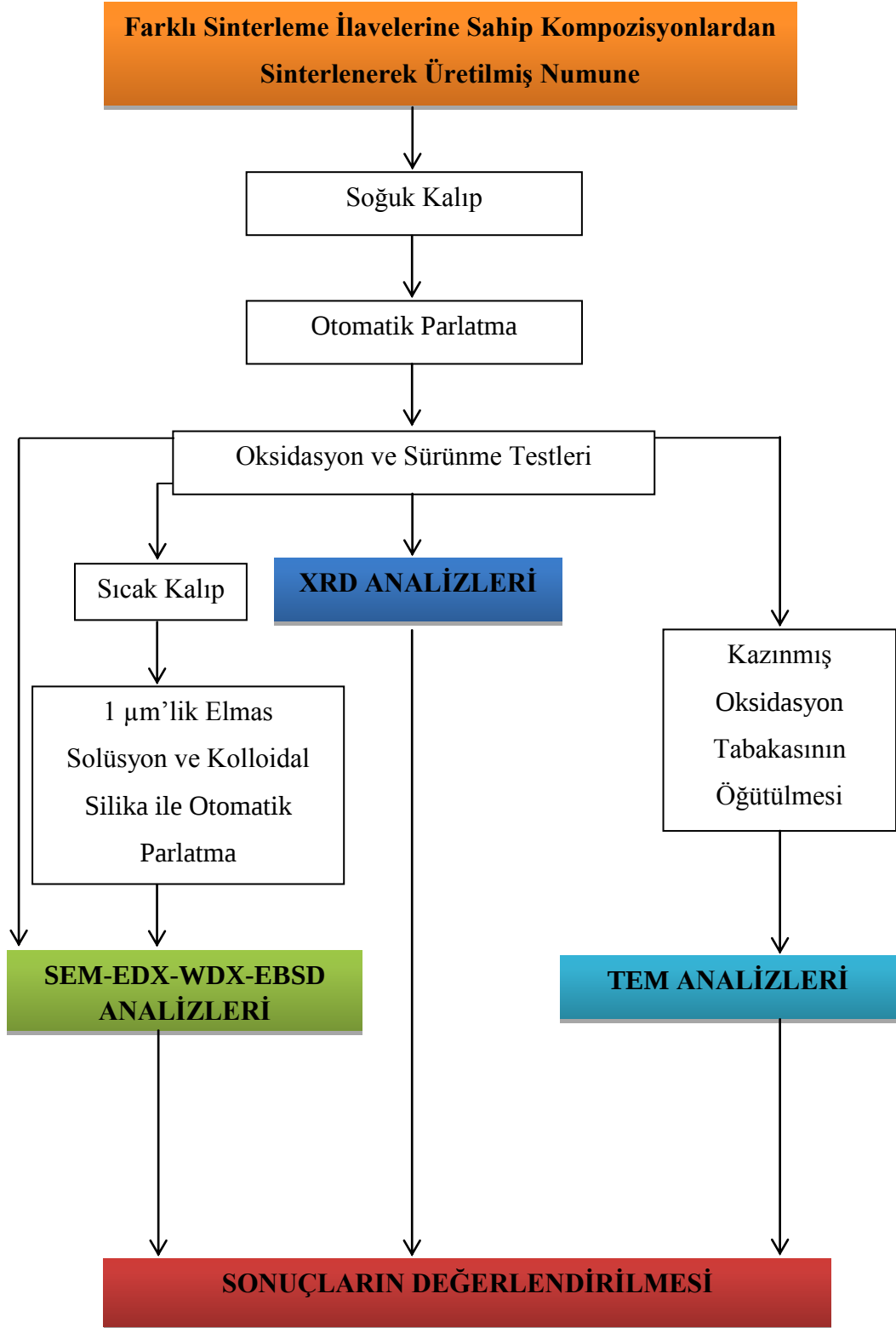
SiAlON seramiklerinin üretimi için uygulanan aşamalar, oksidasyon ve sürünme testlerinden önce numunelerin hazırlanması, oksidasyon işlemi ve karakterizasyon teknikleriyle incelenecek olan numunelerin hazırlama aşamasından başlayarak sonuçlarının elde edilmesine kadar yapılan çalışmalar ise akım şeması şeklinde Şekil 4.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1. Farklı sinterleme ilavelerine sahip SiAlON sistemlerinin oksidasyon davranışlarının incelenme şekilleri

Oksidasyon	Sürünme Testi	Isıl işlem + Oksidasyon	Isıl işlem+Sürünme Testi
CeO ₂	Er ₂ O ₃ +Sm ₂ O ₃ +CaO	Er ₂ O ₃ +Sm ₂ O ₃ +CaO	Er ₂ O ₃ +Sm ₂ O ₃ +CaO
Sm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃ +Sm ₂ O ₃ +CaO	Yb ₂ O ₃ +Sm ₂ O ₃ +CaO	Yb ₂ O ₃ +Sm ₂ O ₃ +CaO
Er ₂ O ₃ +Sm ₂ O ₃ +CaO	-	-	-
Yb ₂ O ₃ +Sm ₂ O ₃ +CaO	-	-	-

4.1. Si₃N₄ ve SiAlON Seramiklerinin Üretimi

Bu çalışmada, SiAlON numunelerinin üretimi için başlangıç kompozisyonu olan Si₃N₄, Al₂O₃ ve AlN tozları, farklı sinterleme ilaveleriyle karıştırılarak farklı sistemler elde edilmiştir. CeO₂, Sm₂O₃, katkılı SiAlON seramikleri tek dopanlı, Er₂O₃+Sm₂O₃+CaO ve Yb₂O₃+Sm₂O₃+CaO ve katkılı SiAlON seramikleri ise üç dopanlı sistemler olarak üretilmişlerdir. Bu malzemelerle ilgili detaylı kompozisyon ve üretim süreçlerine Turan ve ark., Ayas ve ark., Açıkbaş ve ark.’ın yapmış olduğu çalışmalardan ulaşılabilir [37-39].



Şekil 4.1. Deneysel çalışmaları gösteren akım şeması

4.2. Numunelerin Parlatılması

Sinterlenmiş numunelere, oksidasyon işleminin hatasız ve düzgün yüzeylerde gerçekleşmesi için soğuk kalıplamadan sonra parlatma uygulanmıştır. Soğuk kalıba alma tekniğinin tercih edilmesinin sebebi parlatma işleminden sonra oksidasyon işlemi için numunelerin kalıptan çıkarılabilmesidir.

Soğuk kalıba alınmış numunelerin yüzeylerinin iyi ve düzgün bir şekilde parlatılabilmeleri için, otomatik parlatma cihazında (STRUERS TegraPol-25) kabadan inceye doğru sistemli bir şekilde parlatma işlemi uygulanmıştır. İyi sonuçlar elde edebilmek için her bir parlatma aşamasında numuneler ışık mikroskopunda incelenmiş ve parlatma sırasında uygulanan uygun basınç değerleriyle parlatma süreleri belirlenmiştir. Bu sayede parlatma ile numunelerde oluşabilecek deformasyonun da önüne geçilmiştir. Çizelge 4.2’de otomatik parlatma aşamaları ve detayları gösterilmektedir.

Otomatik parlatma işlemi bittikten sonra numuneler kalıp malzemesinin ısıtılarak parçalanmasıyla kalıptan çıkarılmış ve oksidasyon işlemine hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4.2. Sinterleme sonrasında elde edilen SiAlON sistemleri

Çizelge 4.2. Otomatik parlatma aşamaları

Kullanılan Keçe	Kullanılan Sıvı/ Çözelti	Dönme Hızı (Devir/dk)	Süre (dakika)	Kuvvet (N)
Piano 1200	Su	80-150	1-2	10-20
Largo	9µm'lik elmas çözelti	80-150	2-4	10-20
Ultrapad	6µm'lik elmas çözelti	80-150	5-10	10-20
Dac	3µm'lik elmas çözelti	80-150	5-10	10-20
Nap	1µm'lik elmas çözelti	80-150	5-10	10-20
Chem	Kolloidal Silika (0.05 µm)	80-150	10-20	10-20

4.3. Oksidasyon İşlemi

Parlatılarak kalıptan çıkarılmış numunelerden CeO₂ katkılı SiAlON seramiği sırasıyla 1300°C, 1400°C sıcaklıklarında 24 ve 72 saat sürelerinde, Sm₂O₃, Er₂O₃+Sm₂O₃+CaO ve Yb₂O₃+Sm₂O₃+CaO katkılı SiAlON seramikleri ise 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca hava ortamında, ısıtma ve soğutma sıcaklık hızları 10°C/dak olacak şekilde oksitlenmişlerdir. Numunelerin parlatılmış yüzeyleri yukarıda olacak şekilde fırına yerleştirilmiştir. Bununla birlikte oksidasyon davranışı incelenmek istenen numunelerden üç katyonlu sistemlere, sadece oksidasyonla birlikte ısıl işlem de uygulanarak 1400°C sabit sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında hava ortamında 72 saat süre ile yüksek sıcaklık fırın ünitesine sahip (Instron 5581) universal mekanik test cihazı kullanılarak sürünme testi de uygulanmıştır.

Sadece oksitleme işlemi için, sürünme testlerinin yapıldığı mekanik test cihazının fırın ünitesi kullanılmıştır.

4.4. Oksitlenmiş Numunelerin XRD Analizlerinin Gerçekleştirilmesi

Numunelerin oksit tabakalarında bulunan fazların tayini için XRD (Bruker D8 ADVANCED) cihazı kullanılmıştır. Numunelerin XRD analizlerinin hepsi 1°/dk tarama hızı, 0.02 aralıklarında, 60 dakika süreyle 10-70° açıları arasında gerçekleştirilmiştir. Çekimler sırasında x-ışını tüpüne 40 kV voltaj ve 40 mA akım uygulanmıştır. Numunelerin XRD analizleri için herhangi bir numune hazırlama işlemi uygulanmamıştır.

4.5. Oksitlenmiş Numunelerin SEM-EBSD Analizleri İçin Hazırlanması

Analizi yapılacak olan oksitlenmiş numunelere sırasıyla kesme, kalıba alma, parlatma ve iletken tabakayla kaplama işlemleri uygulanmıştır. EBSD analizinin mümkün olabilmesi için numune yüzeyinin çok iyi parlatılmış ve tamamen düz olması gereklidir. Yüzeyde bulunan topografya EBSD analizinde sırasında desen kalite haritasında gölgelere sebep olur. Bu nedenle parlatma işlemi EBSD analizi için çok önemlidir.

Kırınım desenleri numune yüzeyinden ya da birkaç nanometre derinlikten elde edildiği için numune hazırlama aşamalarının tümü dikkatli bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.5.1. Kesme işlemi

Oksidasyon işlemi uygulanmış numunelere kesme işleminin uygulanmasının amacı, oksit tabakasının ve oksidasyon davranışının ana malzeme mikroyapısı üzerindeki etkisinin kesitten incelenerek belirlenmesidir. Kesme işlemi oksit tabakasına dik bir şekilde uygulanarak hem ana malzemeyi hemde oksit tabakasını içeren numune kesiti elde edilmiştir. Kesme işlemleri hassas kesme cihazında (STRUERS Secotom 10) gerçekleştirilmiştir. Oksit tabakası ana malzeme gibi sert ve mukavemetli olmadığından dolayı kesme işlemi sırasında tabakada oluşabilecek deformasyonu engellemek amacıyla en düşük dönme hızı ve yük uygulanmıştır.

4.5.2. Kalıba alma işlemi

Kesme işleminden sonra elde edilen kesit numuneler ve oksit tabakasının kalıba alınması için sıcak kalıba alma tekniği tercih edilmiştir. Kalıp malzemesi olarak bakalit tozu (STRUERS Condufast) kullanılmıştır. Sıcak kalıba alma işlemi sırasında 180°C sıcaklık, 20N kuvvet ve 5 dakika ısınma ile soğuma süreleri seçilmiştir.

4.5.3. Parlatma işlemi

Kesitten ve oksit yüzeyinden kalıba alınarak hazırlanmış numuneler otomatik parlatma cihazı ile parlatılmıştır. Kalıplama sırasında numunelerin bir kısmını örten kalıp malzemesi, en kaba parlatma aşaması olan Piano 1200 keçesi kullanılarak giderilmiştir. Kaba parlatma aşaması oksit tabakasının yüzeyden süpürülmesini engellemek amacıyla sürekli kontrol ederek gerçekleştirilmiştir. Kesitten kalıba alınmış numunelerde Piano 1200 keçesi kullanılırken dikkat edilmesinin amacı ise sürenin fazla gelerek oksit tabakasının ana malzemeden kopmasını engellemektir.

Kesitten hazırlanmış numunelerin parlatılması için 10N kuvvet altında 5 dakika 9 μm , 5-10 dakika 3 μm , 10 dakika 1 μm 'lik elmas solüsyonlar ve 15 dakika 0.05 μm 'lik kolloidal silika kullanılmıştır. Tüm aşamalarda dikkat edilmesi gereken oksit tabakasının zarar görerek ana malzemeden kopmasına engel olmaktır.

Oksit tabakasının pürüzlü ve porlu bir yüzeye sahip olmasından dolayı yüzeyden hazırlanan numunelerin parlatılmasının bir diğer amacı EBSD analizlerini mümkün kılabilmek için imkan verdiğince düz bir yüzey elde edebilmektir. Bununla birlikte yüzeyden hazırlanan numunelere sadece ince parlatma işlemleri uygulanmıştır. Bunun sebebi numune yüzeyinin parlatılırken oksit tabakasının ana malzemeden süpürülmesini engellemektir. Numuneler oksit tabakasının kalınlığına bağlı olarak kontrollü bir şekilde 10 N kuvvet altında sadece 1 μm 'lik elmas solüsyonla ve kolloidal silika ile parlatılmıştır. Parlatma

aşamalarının süreleri ışık mikroskopunda yapılan kontrollerle her bir numune için farklı bir şekilde belirlenmiştir.

4.5.4. Kaplama işlemi

EBSD çalışmalarının ilk aşamalarında oksit yüzeyinden ve kesitten hazırlanmış numunelerin yüzeylerine yapılan kaplamanın oksit tabakasında bulunan bazı kristallerden kırınım deseni elde edilmesini zorlaştırdığı görülmüştür. Hem kaliteli bir kırınım deseni elde edebilmek hemde şarjlanma problemini giderebilmek için numuneler 1µm'lik elmas solüsyonla parlatma işleminden sonra altın ile kaplanmıştır. Kaplanan numunelerin daha sonra kolloidal silika ile parlatma işlemine devam edilmiştir. Kolloidal silika ile numune yüzeylerindeki kaplama giderilerek parlatma yapılmış ancak oksit tabakasındaki porlar ve çatlaklarda birikmiş olan altın taneleri ile SEM-EBSD analizleri sırasında iletkenlik sağlayarak şarjlanma probleminin minimuma indirilmesi hedeflenmiştir.

4.6. Oksitlenmiş Numunelerin TEM Analizleri İçin Hazırlanması

Oksit tabakalarında bulunan kristallerin kompozisyonlarını belirlemek için kullanılan SEM-EDX-WDX teknikleri ve ayrıca fazların belirlenmesi, dağılımları, miktarlarının belirlenmesi için kullanılan XRD ve EBSD tekniklerini desteklemek amacıyla kullanılan TEM analizleri için numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin kimyasal bileşimleri TEM'in (JEOL JEM 2100F) çeşitli teknikleri kullanılarak incelenmiştir. TEM analizleri için oksit tabakaları ana malzemeden kazınarak değirmende öğütülmüştür. Toz haline gelen oksit tabakasında bulunan kristallerin kimyasal kompozisyonları STEM-EDX teknikleriyle belirlenmiştir.

4.7. Numunelerin SEM-EDX-WDX-EBSD Teknikleri İle İncelenmesi

Oksitlenmiş numunelerin SEM'de (Zeiss SUPRA 50 VP) oksit tabakalarının yüzeylerinden ve kesitlerinden geri yansıyan elektron (SEM-BSE)

görüntüleri alınmıştır. Numunelerin kimyasal analizleri için ise Enerji Saçılımlı X-Işını (EDX- Oxford Instruments INCA ENERGY) ve Dalgaboyu Saçılımlı X-Işını (WDX-Oxford Instruments INCA WAVE) dedektörleri kullanılarak XRD analizlerinde daha önce belirlenmiş olan farklı fazların kimyasal bileşenleri araştırılmış ve ait oldukları kristaller belirlenmiştir. İletken olmayan SiAlON numunelerinin SEM-BSE görüntüleri değişken basınç altında, çalışma mesafesi 5 mm, açıklık 30 μ m, yüksek akım ve hızlandırma voltajı 20 kV seçilerek alınmıştır. EDX analizleri için SEM-BSE görüntüleme tekniğiyle aynı açıklık ve hızlandırma voltajı kullanılırken çalışma mesafesi 8 mm seçilmiştir.

EDX-WDX birlikte kullanım modu için ise yüksek enerji gerektiğinden 120 μ m açıklık, 15 mm çalışma mesafesi ve 20 kV hızlandırma voltajı seçilmiştir. WDX nicel analizlerinde, EDX-WDX birlikte kullanım modundan farklı olarak 30 kV hızlandırma voltajı kullanılmıştır.

SEM karakterizasyon teknikleri tamamlandıktan sonra XRD analizleriyle belirlenerek oksit tabakasında var olduğu saptanan fazların EBSD dedektörü (Oxford Instruments INCA HKL Channel 5) ile analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizinde tespit edilen fazların kristal sistemleri ve örgü değişmezlerinin EBSD yazılımında da aynı olmasına dikkat edilerek EBSD analizleri gerçekleştirilmiştir. EBSD yazılımında var olmayan fazlar kaynak taraması yapılarak yazılıma yüklenmiştir. Farklı sinterleme ilaveleri içeren SiAlON numunelerinin oksit tabakalarında tespit edilen fazlar ve kristalografik bilgileri Çizelge 4.3’de verilmektedir.

Oksit tabakalarının yüzeylerine yapılan EBSD analizleri değişken basınç altında, 120 μ m açıklık, 15-18 mm çalışma mesafesi ve 25-30 kV hızlandırma voltajında gerçekleştirilmiştir. Oksit tabakasındaki porların ve çatlakların altınla doldurulmasıyla iletkenlik sağlanan kesitlerin EBSD analizleri ise yüksek vakumda, 15 kV hızlandırma voltajı, 15-18 mm çalışma mesafesi ve 120 μ m açıklık seçilerek yapılmıştır.

4.8. Numunelerin TEM Teknikleri ile İncelenmesi

SEM kimyasal analiz teknikleriyle kimyasal bileşenlerinden tam olarak emin olunamayan fazlara TEM’de STEM-EDX teknikleri uygulanarak daha doğru kimyasal analiz ve EBSD analizi yapılabilmesi hedeflenmiştir.

Çizelge 4.3. EBSD analizlerinde kullanılan fazlar ve kristalografik bilgileri

Faz	Uzay Grubu	Kristal Sistemi	Örgü Değişmezleri	Uzay Grup Numarası	Birim Hücre Hacmi
Kristobalit (SiO ₂)	P41212	Tetragonal	a= 4.9732, b= 4.9732, c=6.9236	92	171.10
Cerianite (CeO ₂)	FM3M	Kübik	a=b=c= 5.41134	225	158.43
Erbium Silikat (Er ₂ Si ₂ O ₇)	P21/C	Monoklinik	a=6.8478, b=8.9331, c=4.703	14	279.20
Keivite (Yb ₂ Si ₂ O ₇)	C 2/M	Monoklinik	a=6.802, b=8.875, c=4.7165	12	278.04

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. CeO₂ Katkılı SiAlON Seramiğinin Oksidasyonu

CeO₂ katkılı SiAlON seramiği bu çalışmada incelenen tek katyonlu SiAlON sistemlerin ilkidir. Bu çalışmada SiAlON seramiğinin üretimi sırasında büyük çaplı katyon olarak Ce⁺⁴ nadir toprak elementi kullanılmıştır.

CeO₂ katkılı SiAlON seramiği, Si₃N₄, AlN ve Al₂O₃ başlangıç tozlarının CeO₂ sinterleme ilavesi ile birlikte kullanılarak sinterlenmesiyle elde edilmiştir.

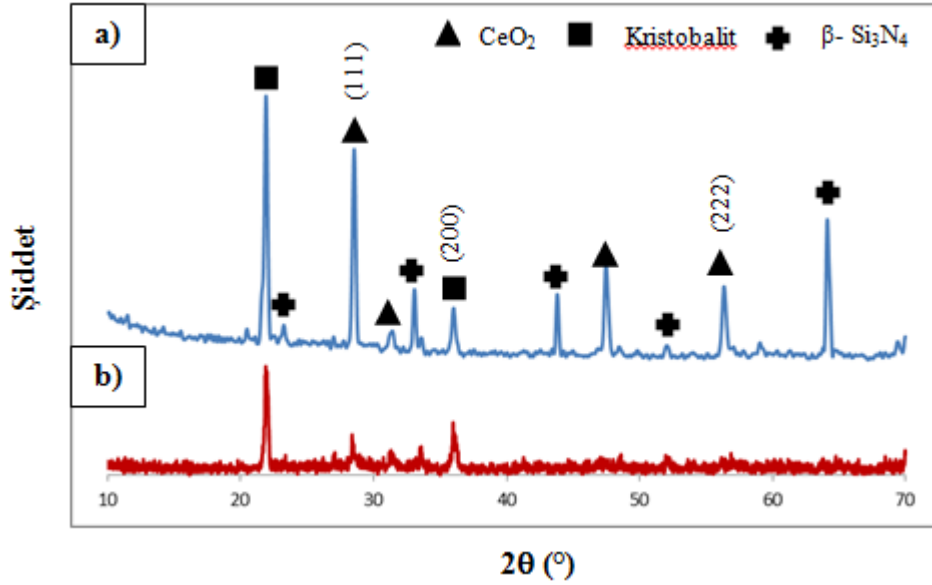
Üretilen numuneler 1300°C sıcaklıkta 24 saat ve 1400°C sıcaklıkta 72 saat süre boyunca hava ortamında oksidasyona tabi tutularak iki farklı oksidasyon sistemi elde edilmiştir. Bu çalışmada hem süre hem de sıcaklığın SiAlON seramiğinin oksidasyon davranışına olan etkileri incelenmiştir.

5.1.1. CeO₂ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasına ait XRD analizleri

CeO₂ katkılı SiAlON seramiğinin oksidasyon işlemlerinden sonra oksit yüzeylerine hiçbir numune hazırlama işlemi uygulanmadan XRD analizleri yapılmıştır. Yapılan XRD analizleri ile her iki sistemde de cerianite (CeO₂), kristobalit (SiO₂) ve β-Si₃N₄ fazları belirlenmiştir. Her iki sisteme ait analizlerin şiddetlerinin eşitlendiği XRD spektrumları Şekil 5.1’de gösterilmektedir. Spektrumlarda mavi renk 1300°C sıcaklıkta 24 saat kırmızı ise 1400°C sıcaklıkta 72 saat süre boyunca oksitlenmiş numunelere aittir. XRD spektrumlarında ana malzemeden geldiği bilinen β-Si₃N₄ fazına ait piklere bakıldığında 24 saat 1300°C sıcaklıkta oksitlenmiş numunedeki pikin, 72 saat 1400°C sıcaklıkta oksitlenmiş numuneninkinden daha şiddetli olduğu görülmektedir. Bu durum sıcaklık ve sürenin artmasıyla oksit tabakasının kalınlığının artması sonucu olarak ana malzemeden gelen sinyalin azalması olarak açıklanabilir.

CeO₂ fazı spektrumda 2θ değeri 28.555 derecede en yüksek pike sahiptir ve her iki sisteme ait spektrumlara bakıldığında 1300°C sıcaklık ve 24 saat oksidasyona tabi tutulmuş numunede piki daha yüksek şiddete sahiptir. Bunun

sebebi oksidasyon sıcaklık ve süresinin artmasıyla CeO_2 fazının camı faz içerisinde erimesidir.



Şekil 5.1. CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin (a) 1300°C ve 24 saat ve (b) 1400°C ve 72 saat süre boyunca oksitlenmiş numunelerine ait XRD spektrumları

5.1.2. CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının genel karakterizasyonu

CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin 1300°C sıcaklıkta 24 saat ve 1400°C 'de 72 saat oksidasyona tabi tutulması sonucu oluşan oksit tabakalarının yüzeyden ve kesitten SEM-BSE görüntüleri alınmıştır (Şekil 5.2-5.5). Yüzeyden çekilen görüntülerle XRD ile belirlenen fazların oksit tabakasındaki dağılımlarının incelenmesi, kesitten çekilen görüntülerle ise hem oksidasyonun ana malzeme üzerindeki etkisi hem de oksit tabakasındaki fazların dağılımlarının kesitten incelenmesi hedeflenmiştir. SEM-BSE görüntüleri ile aynı zamanda farklı sıcaklık ve sürelerin SiAlON seramiğinin oksidasyon davranışına olan etkileri belirlenmiştir.

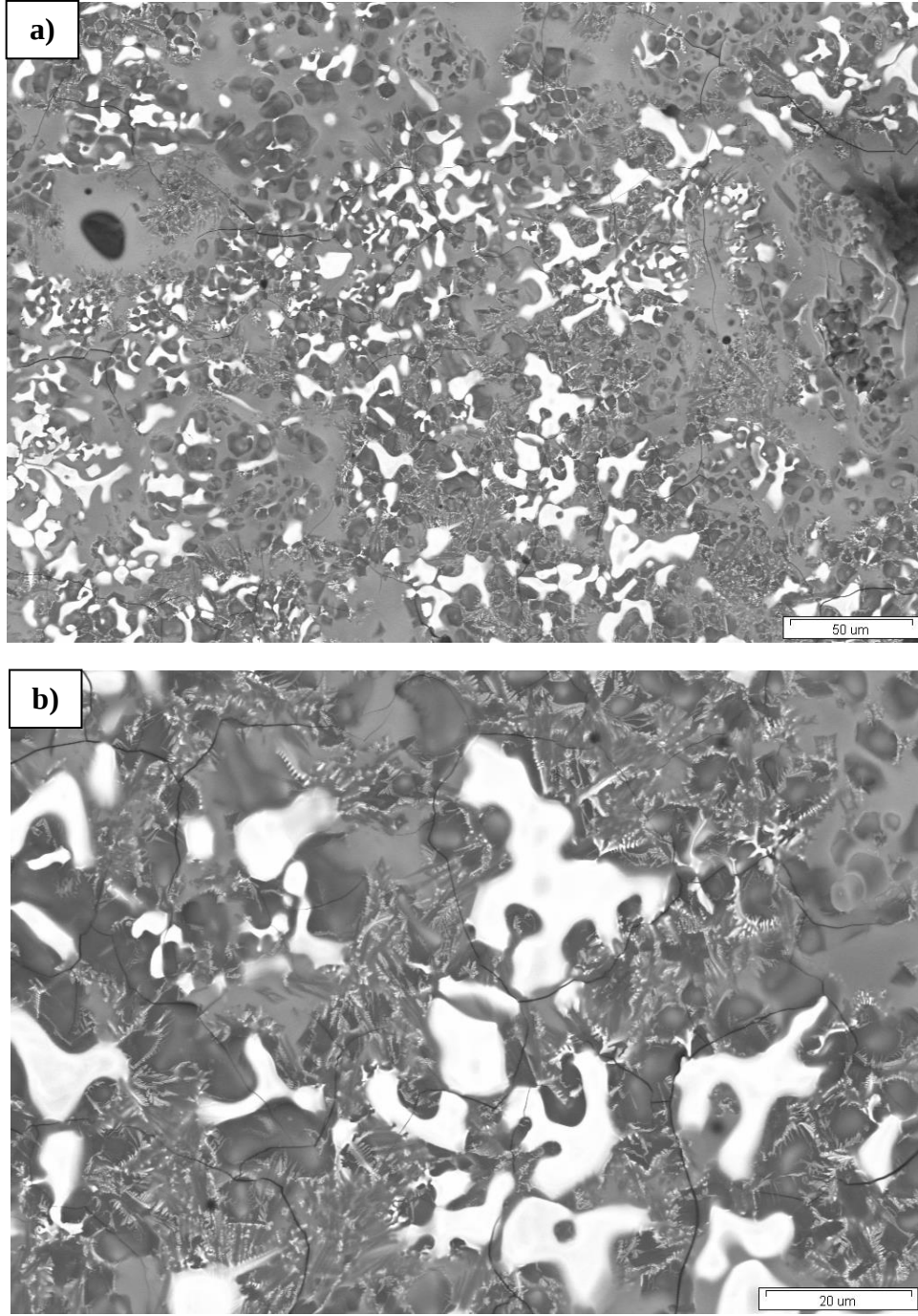
Şekil 5.2'de 1300°C sıcaklıkta 24 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş SiAlON seramiğinin oksit tabakasının yüzeyinden alınmış 1000X ve 3000X büyütmelerde SEM-BSE görüntüleri yer almaktadır. Görüntülerde oksit

tabakasının yüzeyinde beyaz, siyah ve gri renkli olmak üzere 3 farklı fazın bulunduğu görülmektedir.

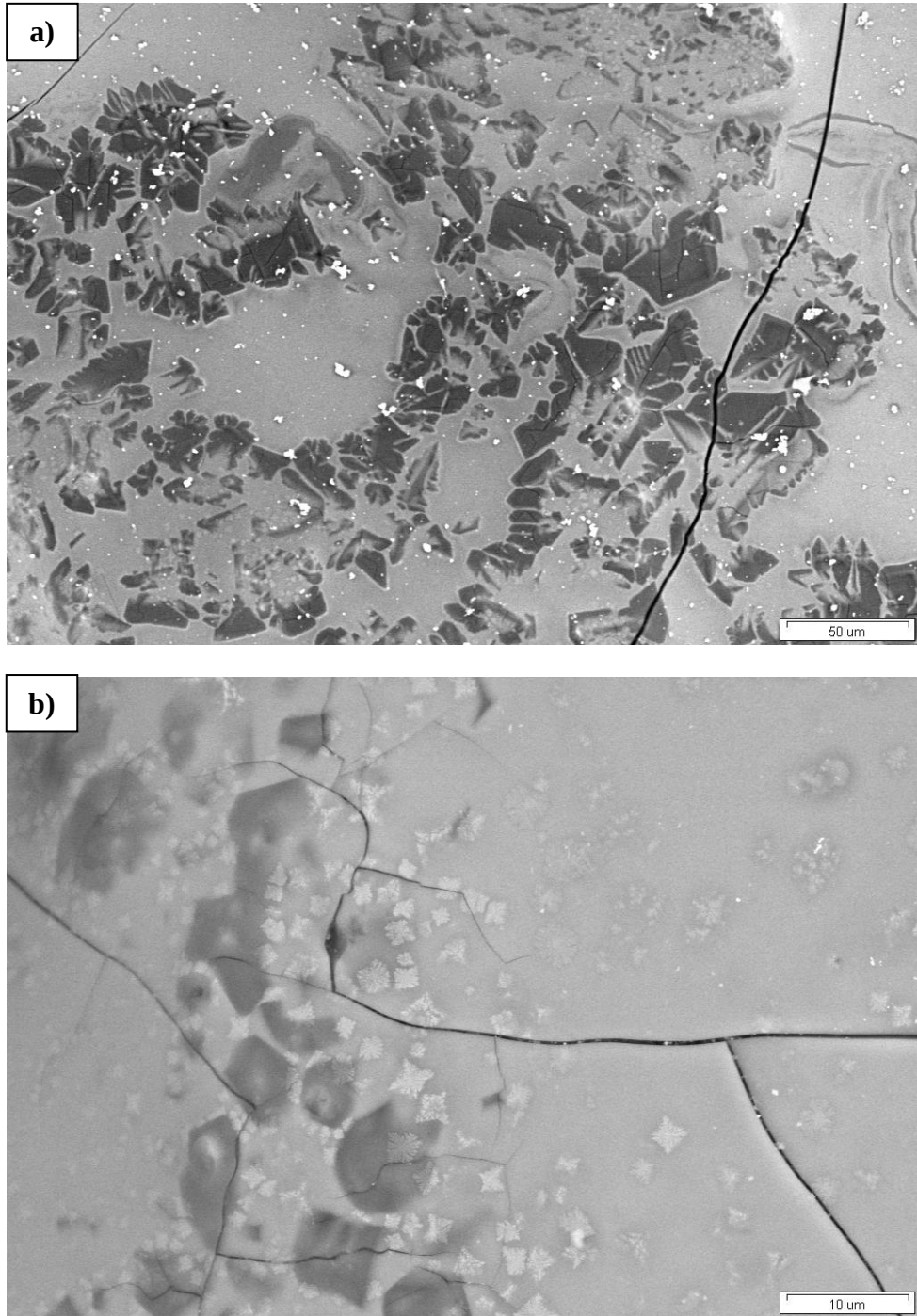
Şekil 5.3’de ise 1400 °C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksitlenmiş numunenin oksit tabakasına ait 1000X ve 5000X büyütmelemlerde alınmış SEM-BSE görüntüleri gözükmektedir. 1000X büyütmede alınmış görüntülerde oksit tabakasında bulunan kristallerin dağılımları geniş açıyla incelenirken 3000X ve 5000X büyütmelemlerde alınmış görüntülerde ise oksidasyon süre ve sıcaklığının değişmesiyle oksit tabakasında oluşan değişim belirlenmiştir. Bu sisteme ait BSE görüntülerinde de beyaz, siyah ve gri renkli olmak üzere 3 farklı fazın varlığı belirlenmiştir. Ancak, beyaz renkli fazın tane boyutu 1300°C sıcaklık ve 24 saat boyunca oksitlenmiş numunenin oksit tabakasında daha büyükken 1400°C sıcaklıkta 72 saat oksitlenmiş numunenin oksit tabakasında şekil değiştirerek küçülmüştür. Bunun sebebi oksidasyon sıcaklığı ve sürenin artmasıyla oksit tabakasındaki kristallerin camsı faz içerisinde erimesi olarak yorumlanabilir.

SEM-BSE görüntülerinde oksit tabakalarındaki gri renkli fazın 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksitlenmiş numunede diğer numuneye oranla daha fazla alana sahip olduğu görülmektedir. Siyah renkli kristallerin ise 1400 °C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksitlenmiş numunede daha büyük tane boyutuna sahiptirler.

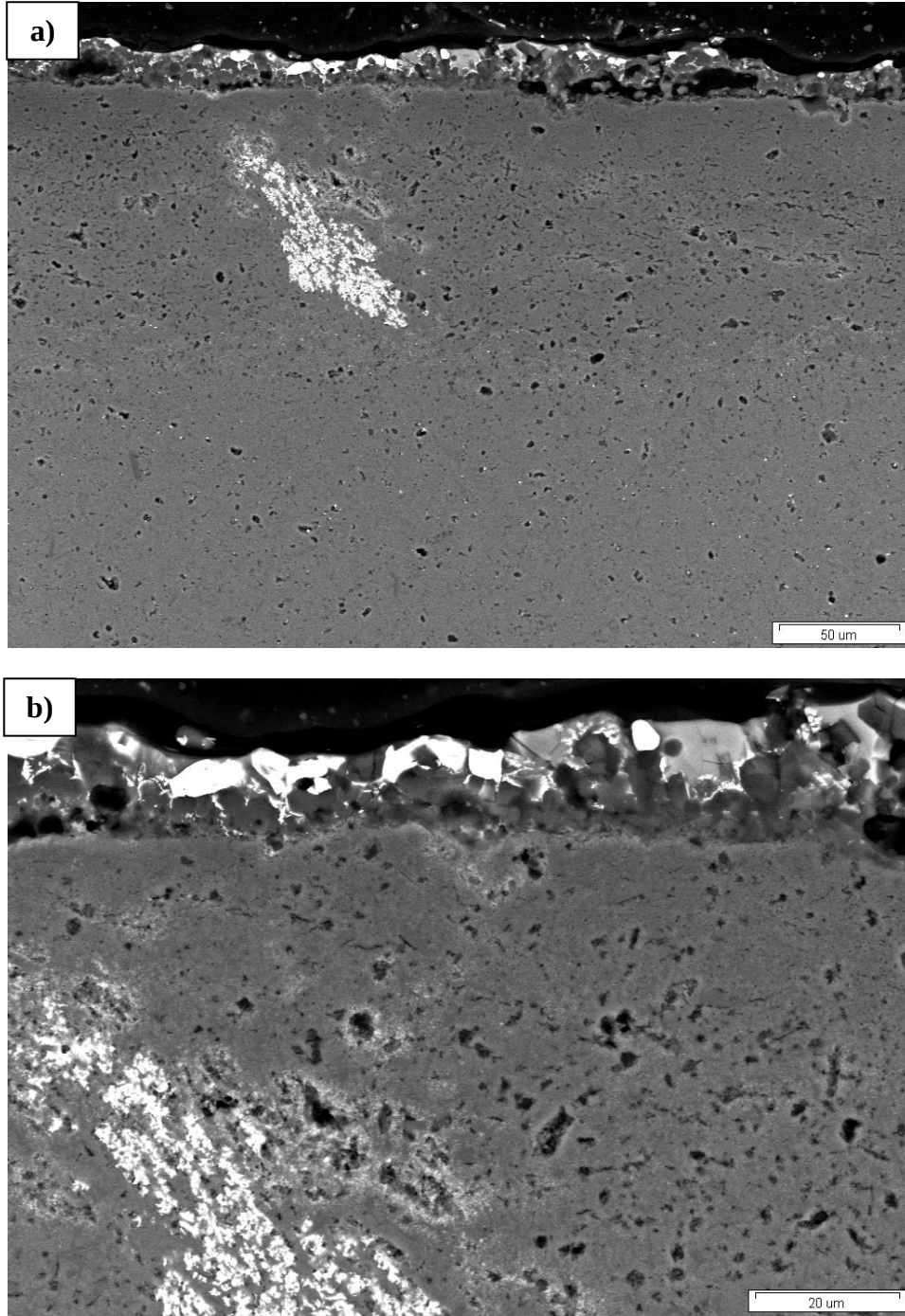
Şekil 5.4’de ise 1300°C sıcaklık ve 24 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuş numunelerin kesitten alınmış 1000X ve 3000X büyütmelemlerde SEM-BSE görüntüleri yer almaktadır. Kesitten alınan BSE görüntülerinde de oksit tabakalarının yüzeylerinden alınan görüntülerde olduğu gibi beyaz, siyah ve açık gri renkli olan fazların varlığı görülmektedir.



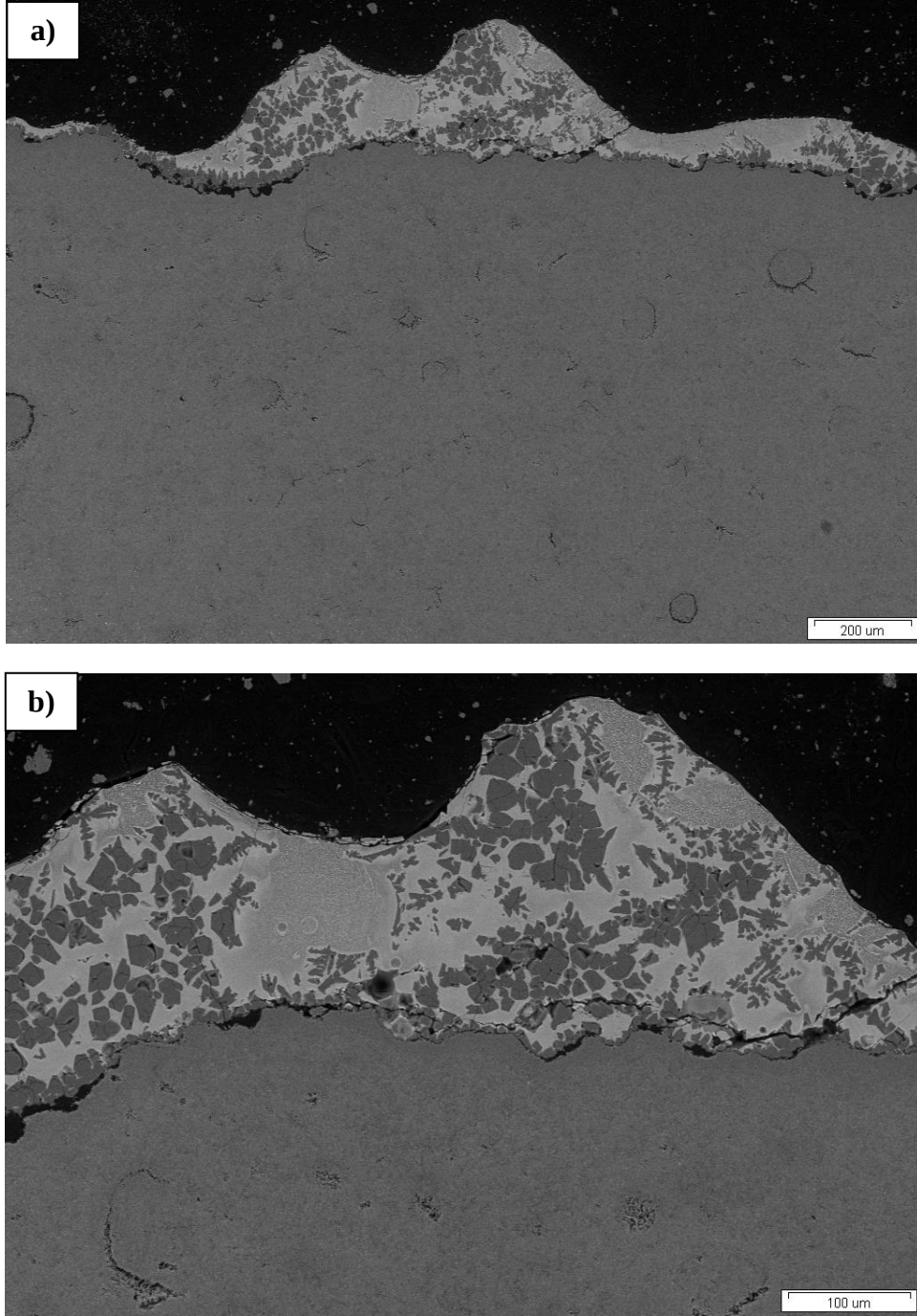
Şekil 5.2. 1300 °C sıcaklık ve 24 saat oksitlenmiş CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının yüzeyinden (a) 1000X ve (b) 3000X büyütmelede alınmış SEM-BSE görüntüleri



Şekil 5.3. 1400°C sıcaklık ve 72 saat oksitlenmiş CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının yüzeyinden (a) 1000X ve (b) 5000X büyütmelede alınmış SEM-BSE görüntüleri



Şekil 5.4. 1300°C sıcaklık ve 24 saat oksitlenmiş CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin kesitinden (a) 1000X ve (b) 3000X büyütmelemlerde alınmış SEM-BSE görüntüleri



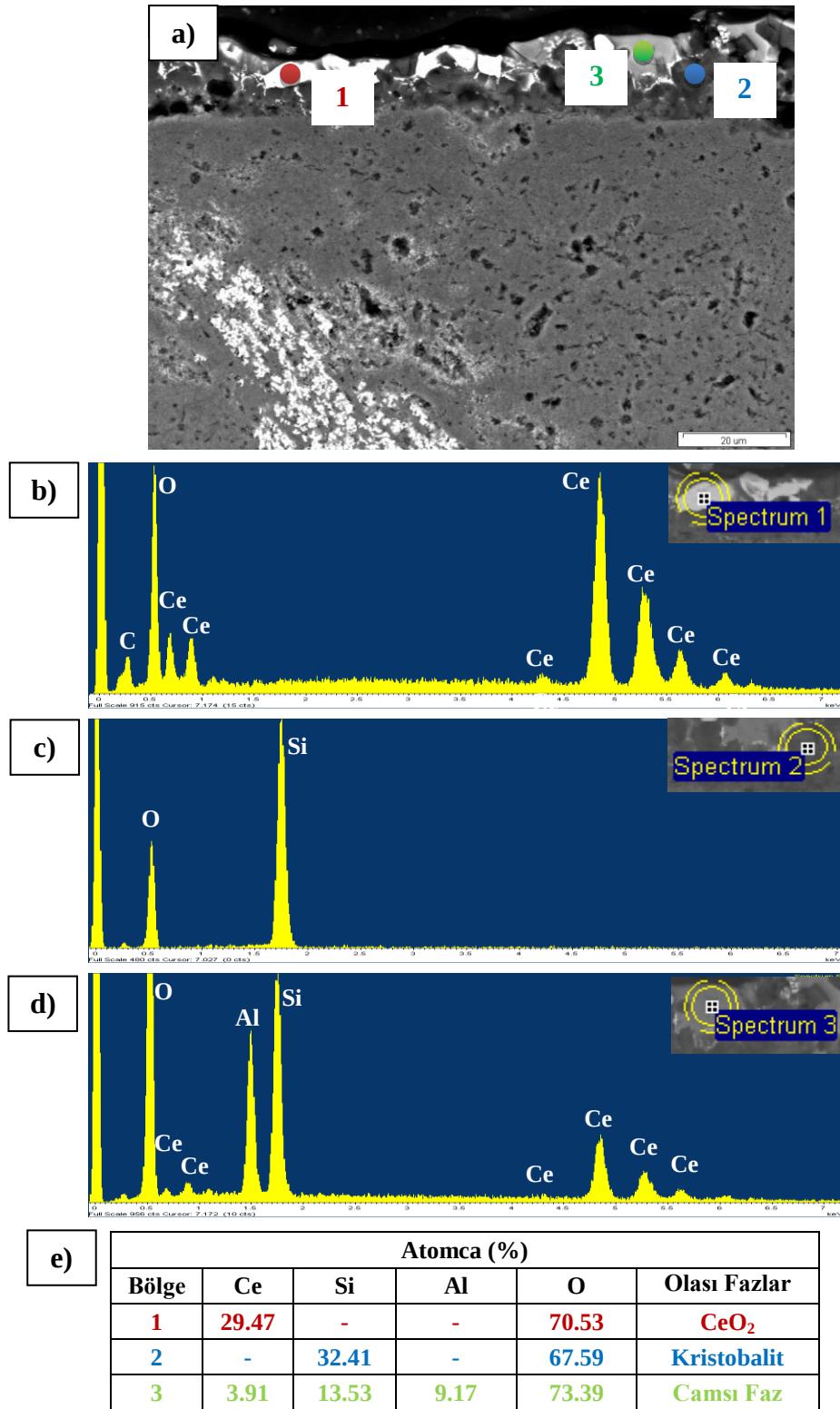
Şekil 5.5. 1400°C sıcaklık ve 72 saat oksitlenmiş CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin kesitinden (a) 200X ve (b) 500X büyötmelerde alınmış SEM-BSE görüntüleri

1400°C sıcaklıkta 72 saat oksidasyon sonucu oluşan oksit tabakasının kalınlığının çok fazla olması, süre ve sıcaklığın artmasıyla oksit tabakasının kalınlığının arttığını göstermektedir. Elde edilen veriler doğrultusunda CeO_2 sinterleme ilavesinin SiAlON seramiğinin mekanik özelliklerine olan olumlu etkilerine rağmen oksidasyon direncini olumsuz yönde etkilediği söylenebilir.

Oksit tabakasının yüzeyinden yapılan kimyasal analizde etkileşim hacminin derinliği tam olarak kontrol edilemediği için SEM-EDX analizlerinin kesitten alınan BSE görüntüleri üzerinde yapılmasına karar verilmiştir (Şekil 5.6-Şekil 5.8).

1300°C sıcaklık ve 24 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin kesitinden alınan 3000X büyötmeye sahip SEM-BSE görüntüsü üzerinde sırayla beyaz, siyah ve gri renkli fazlara SEM-EDX ile nokta analizleri yapılarak XRD ile varlığı belirlenmiş fazların BSE görüntüsünde hangi fazlarla örtüştüğü hakkında fikir sahibi olunmak istenmiştir (Şekil 5.6). 1. bölge olarak adlandırılan beyaz renkli faza yapılan EDX nokta analizi sonucunda belirlenen Ce ve O elementlerinin varlığı ve atomca % miktarları, bu fazın CeO_2 olduğunun düşünölmesini sağlamıştır. Siyah renkli olan 2. bölgeye yapılan nokta analizi sonucunda görölen Si ve O elementlerinin atomca % miktarları ise fazın kristobalit olduğunu göstermiştir. 3. bölge olan açık gri renkli faza yapılan EDX nokta analizinde belirlenen elementler ise bu fazın dopantça zengin camsı faz olduğunu göstermiştir.

1400°C sıcaklıkta 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin kesitten 3000X büyötmeye alınmış SEM-BSE görüntüsü üzerinde görölen beyaz, koyu renkli ve açık gri renkli fazlara da 1300°C olduğu gibi SEM-EDX analizleri yapılarak hem fazları belirlemek hemde sonuçların diğör oksidasyon sistemine ait sonuçlarla tutarlı olup olmadığına bakılmıştır.

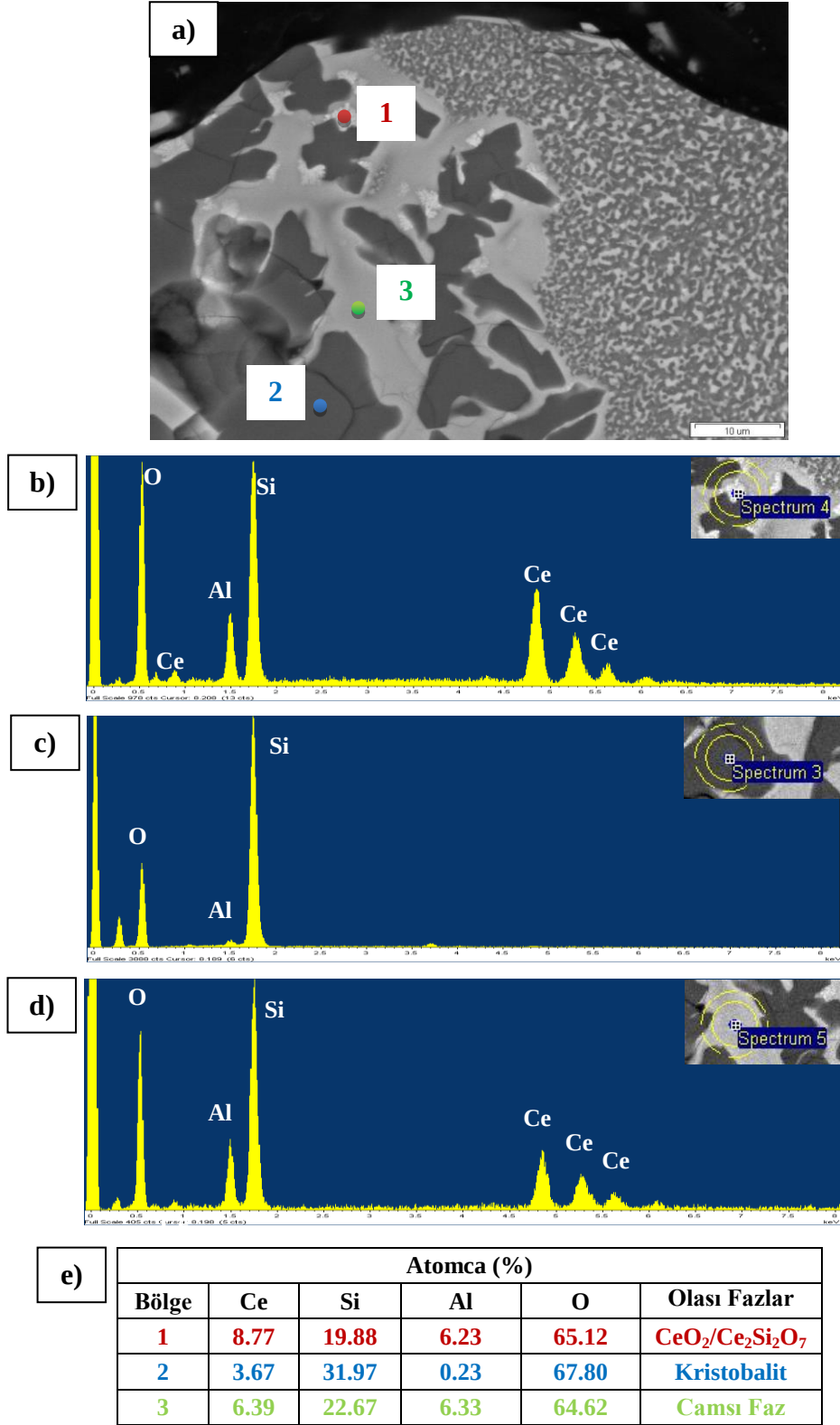


Şekil 5.6. 1300°C sıcaklık ve 24 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş CeO₂ katkılı SiAlON seramiğinin kesitinden alınmış (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) 1, (c) 2, (d) 3 bölgelerine ait SEM-EDX analizleri ve (e) nicel sonuçları

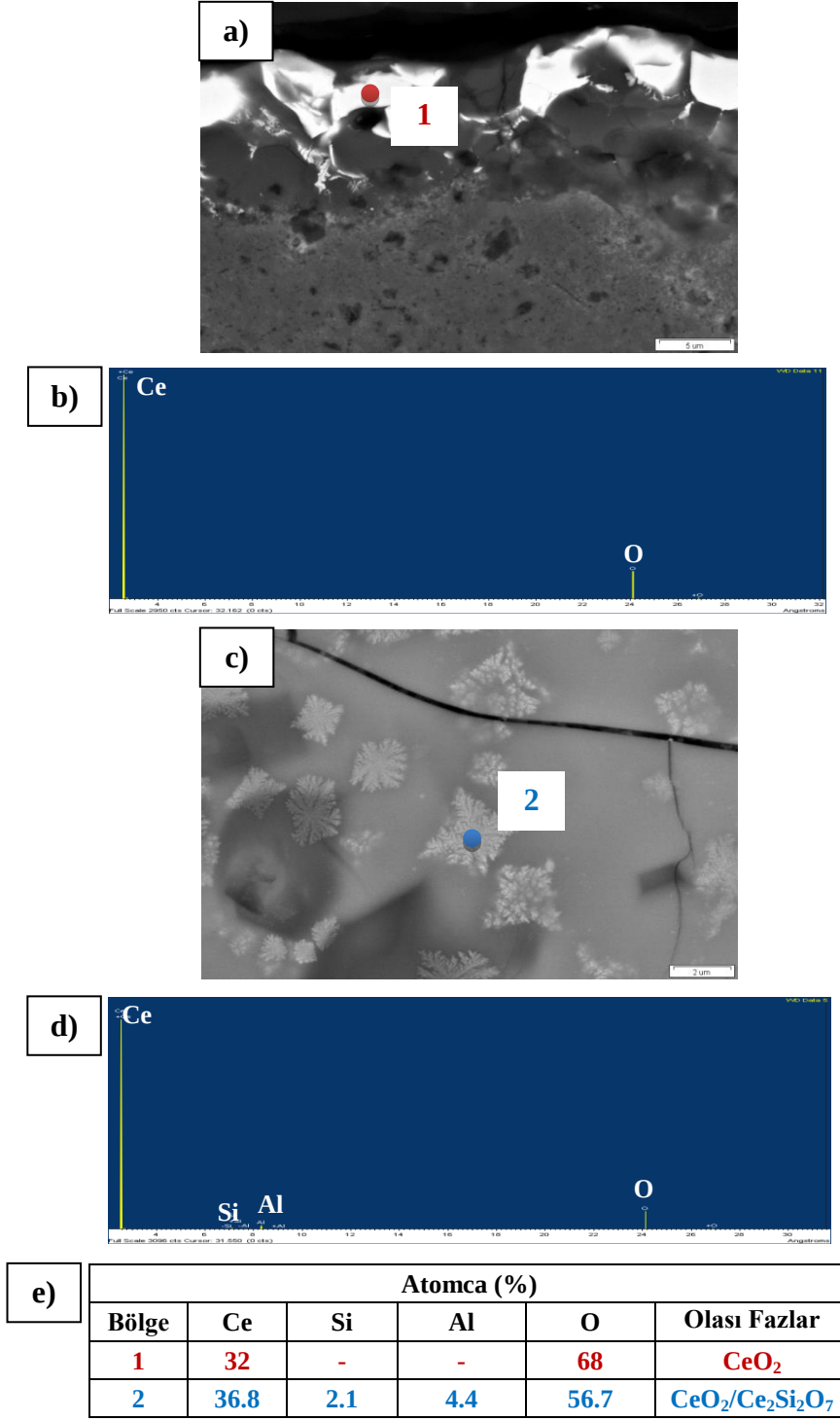
Şekil 5.7 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş SEM-EDX analizlerinin sonuçlarını göstermektedir. Nicel sonuçlara bakıldığında kristobalit ve camsı fazın içeriği diğer sistemle birbirini tutarken beyaz renkli fazda Ce miktarında gözle görülür bir düşüş ve Si miktarında ise artış gözlemlenmiştir. Oksidasyon sıcaklığı ve süresinin artmasıyla yüzeyde camsı fazın miktarı ve kalınlığının arttığı yüzey ve kesite ait SEM-BSE görüntülerinden açıkça görülmüştür. Bununla birlikte beyaz renkli faz da oksidasyon sıcaklığı ve süresinin artmasıyla sıvı faz içerisinde eriyerek küçülmüştür. EDX analizi sırasında sinyalin ne kadarlık bir bölgeden geldiğini gösteren etkileşim alanına bakıldığında açık renkli faz dışında hem kristobalit hemde camsı fazı da kapsadığı görülmektedir. Yani CeO_2 olduğu düşünülen faz küçüldüğü için etkileşim alanı diğer bölgeleri de kapsayarak sinyalin 3 bölgeden de alınmasına neden olmuştur. Bununla birlikte oksidasyon sıcaklığı ve sürenin artması CeO_2 olduğu düşünülen fazının kompozisyonunda değişikliğe yol açmış olabileceği de düşünülmektedir.

1300°C sıcaklık ve 24 saat süre sonunda oluşan oksit tabakasında beyaz kristale yapılan EDX nokta analizinde sadece Ce ve O elementlerinin varlığı belirlenirken 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre sonunda oluşan oksit tabakasında ise beyaz renkli fazda Ce ve O dışında Si elementinin varlığı da görülmüştür. Si elementinin varlığı XRD analizine geri dönülerek $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazının bu sistemde var olup olmadığının araştırılmasına neden olmuştur. $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazının spektrumda en yüksek şiddette pike sahip olması gereken 26.268 2θ derecesinde de var olmaması, EDX analizi sırasında etkileşim alanının her 3 bölgeyi de kapsamaması sonucu Si elementinin elde edildiğinin düşünülmesini sağlamıştır.

EDX analizlerinin doğruluğunun araştırılması için her iki sistemde bulunan ve CeO_2 olduğu düşünülen kristallere WDX nicel analizi yapılmıştır (Şekil 5.8).



Şekil 5.7. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş numunenin kesitinden alınmış (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) 1, (c) 2, (d) 3 bölgelerine ait SEM-EDX analizleri ve (e) nicel sonuçları



Şekil 5.8. (a) 1300°C sıcaklık ve 24 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş CeO₂ katkılı SiAlON seramiğinin kesitinden alınmış 5000X büyütmedeki SEM-BSE görüntüsü, (b) 1 nolu kristale yapılan nicel analiz ile elde edilen WDX spektrumu, (c) 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş CeO₂ katkılı SiAlON seramiğinin kesitinden alınmış 20000X büyütmedeki SEM-BSE görüntüsü, (d) 2 nolu kristale yapılan nicel analiz ile elde edilen WDX spektrumu ve (e) nicel analiz sonuçları

Nicel WDX analizleri yüksek vakum ortamında 15mm çalışma mesafesi, 120 μ m açıklık, 30 kV hızlandırma voltajı ve yüksek akımda gerçekleştirilmiştir. WDX analizlerine bakıldığında 1300 °C sıcaklık ve 24 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş numunede CeO_2 olduğu düşünülen kristalin sonuçlarının EDX sonuçlarını desteklediği görülmektedir. Bu kristalde Si ve Al elementleri bulunamamıştır. Ayrıca Ce ve O elementlerinin atomca % miktarları EDX sonuçları ve formülasyon hesaplamaları ile uyumludur.

1400 °C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş numuneden elde edilen sonuçlara bakıldığında ise CeO_2 olduğu düşünülen fazdan elde edilen sonuçlarda % 2.1 Si ve % 4.4 Al elementi bulunmuştur. SEM-BSE görüntüsüne bakıldığında kristalin diğer sistemde olduğu gibi kesintisiz olmadığı düzensiz bir yapıda olduğu görülmektedir. Dolayısıyla Si ve Al elementinin camsı fazdan gelmesi yüksek ihtimaldir.

5.1.3. CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının EBSD ile analizi

1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasında oluşmuş olan kristaller, hem oksidasyon süresinin hem de sıcaklığının artması ile şekil değiştirmişlerdir. Bununla birlikte SEM-BSE görüntüsünde görülen ve CeO_2 fazı olduğu düşünülen beyaz renkli bölgelerde Ce miktarının beklenenden az olması da kimyasal kompozisyonuyla ilgili şüphe duyulmasına yol açmıştır. Oksit tabakasındaki kristallerin tane boyutu ve dağılımı sebebiyle EBSD analizi için 1300°C sıcaklık ve 24 saat sürede oksitlenmiş CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakası tercih edilmiştir.

Doğru ve yüksek verimlilikte EBSD analizi yapabilmek için numune yüzeyinin çok iyi parlatılmış ve pürüzsüz olması gerekmektedir. Bu sebepten dolayı EBSD analizi için numune hazırlama aşamaları çok önemlidir. Oksidasyona tabi tutulan Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinin oksit tabakaları genellikle porlu ve yüksek topografyaya sahiptir. EBSD çalışmalarına öncelikle otomatik parlatma cihazıyla oksit tabakasındaki topografyayı azaltarak düzgün ve parlak bir yüzey elde ederek başlanmıştır.

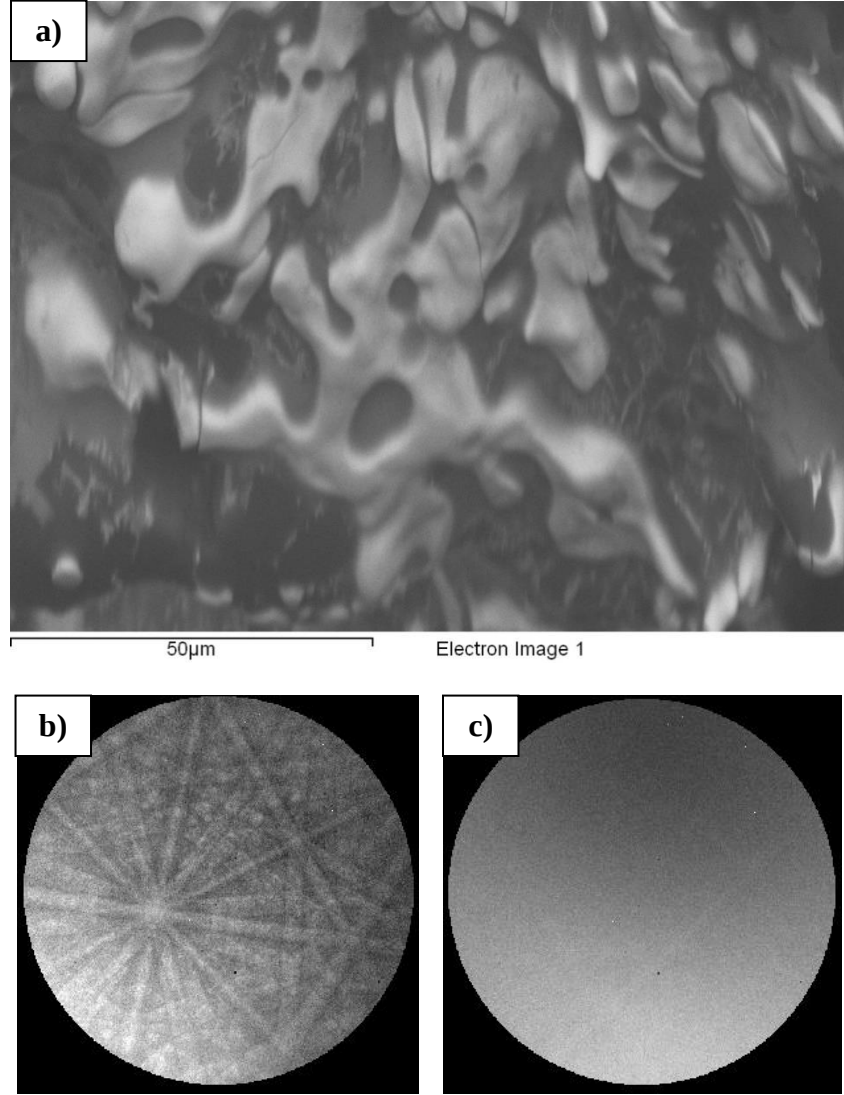
CeO₂ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakası oldukça girintili ve çıkıntılı bir yapıya sahiptir. EBSD analizi için numune yüzeyinin pürüzsüz ve çok iyi parlatılmış olması gerektiğinden dolayı yüzeydeki topografyayı gidermek için otomatik parlatma cihazı ile geleneksel parlatma yöntemi uygulanmıştır. Sıcak kalıba alınmış oksit tabakasının parlatılması yine kontrollü bir şekilde yapılarak hem oksit tabakasının süpürülmemesine hem de düz bir yüzey elde edilmesine dikkat edilmiştir. Şekil 5.9 (a)'da EBSD analizi için CeO₂ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasından parlatmadan sonra 2800X büyütmede alınmış SEM-BSE görüntüsü yer almaktadır. BSE görüntüsünde daha önce XRD ve SEM-EDX teknikleriyle belirlenen CeO₂, kristobalit ve camsı faz görülmektedir. Ayrıca BSE görüntüsünde yüzeydeki topografyanın tam olarak giderilemediği açık bir şekilde bellidir.

CeO₂ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasına uygulanan EBSD analizi, değişken basınç modunda, yüksek akım, 120 µm açıklık, 17 mm çalışma mesafesi ve 25 kV hızlandırma voltajı mikroskop şartlarında gerçekleştirilmiştir. Numune ilk önce altın ile yaklaşık olarak 3-4 nm kalınlıkta olacak şekilde kaplanarak mikroskopta yüksek vakumda çalışılarak elektronların saçılım etkisinden kurtulmak istenmiştir. Ancak kaplandığı zaman kristobalit tanelerinden kırınım deseni elde edilememiştir. Bu sebeple numunenin EBSD analizinin kaplanmadan değişken basınçta yapılması uygun görülmüştür.

EBSD analizinin gerçekleştirilebilmesi için incelenmek istenen fazlardan mutlaka kırınım deseni elde edilmesi gerekmektedir. Şekil 5.9 (b) ve (c)'de CeO₂ ve kristobalit fazlarına ait kırınım desenleri görülmektedir. Her iki fazdan da kırınım deseni elde edilirken XRD analizinde amorf yapısından dolayı belirlenemeyen camsı faz EBSD analizinde de beklendiği gibi kırınım deseni vermeyerek çözümlenememiştir.

CeO₂ kristalinden elde edilen kırınım deseni kristobalitten elde edilenden daha yüksek kaliteye sahiptir. Bunun sebebi olarak, CeO₂ taneleri ile SiO₂ tanelerinin kimyasal kompozisyonlarından dolayı aynı yapıya sahip olmamaları ve bu sebepten dolayı da parlatmanın her iki faz için de eşit şekilde doğru uygulanamamış olduğu söylenebilir.

EBSD ile 24 saat oksidasyona tabi tutulmuş CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasından seçilen bölgeye ait sırasıyla desen kalite haritası, faz haritası, fazların miktarları ve kristal yönlenme haritaları elde edilmiştir.



Şekil 5.9. 1300°C sıcaklık ve 24 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuş CeO_2 katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasının yüzeyine yapılan EBSD analizinden elde edilen (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) CeO_2 ve (c) kristobalit fazlarına ait kırınım desenleri

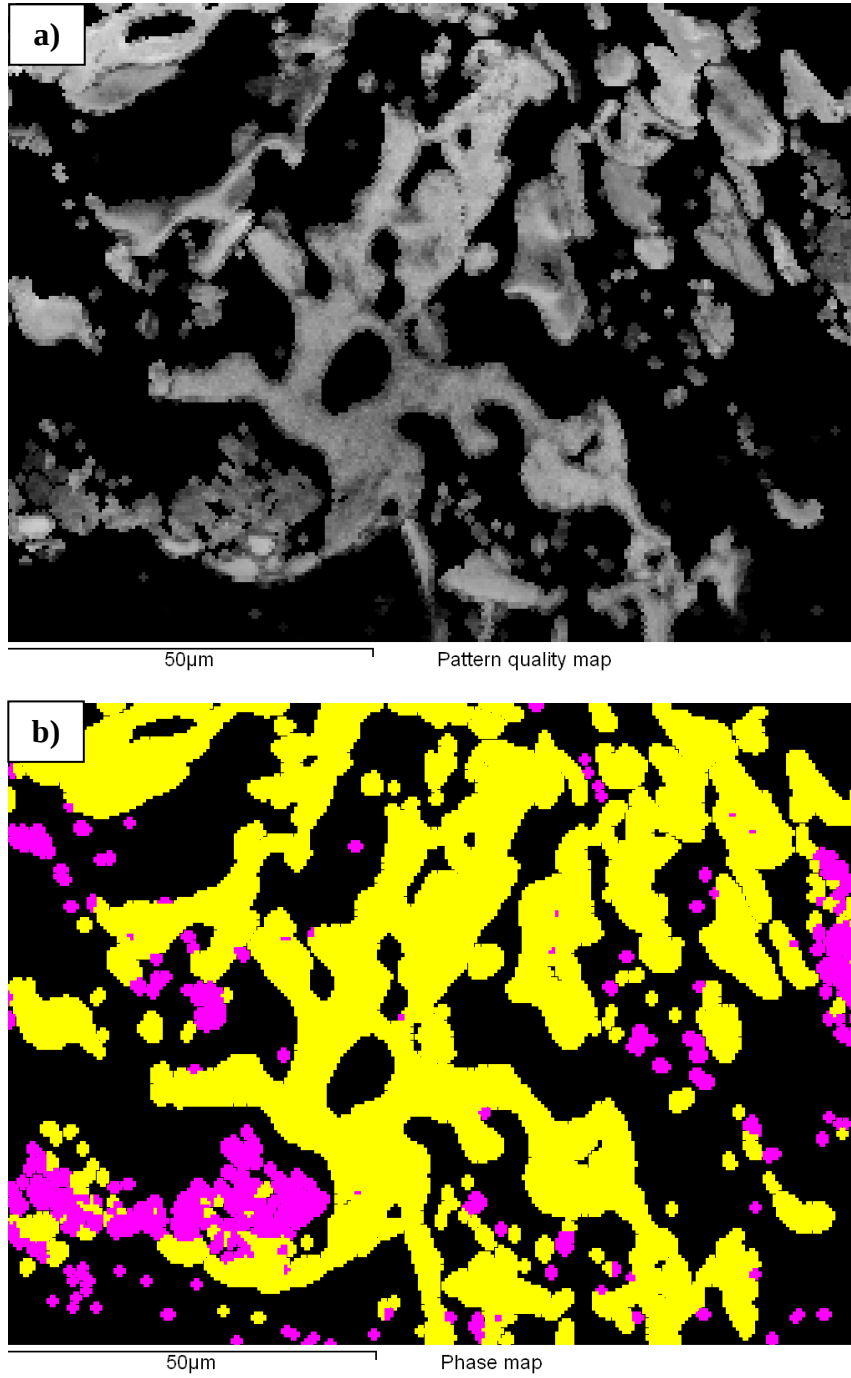
Şekil 5.10 (a) elde edilen desen kalite haritasını göstermektedir. Desen kalite haritası CeO_2 ve kristobalit fazlarının EBSD tarafından çözümlendiğini göstermektedir. Desen kalite haritasında açık renkli görünen bölgeler kırınım deseninin yani kikuchi deseninin en şiddetli elde edildiği bölgelerdir. Bu bölgeler

EBSD tarafından iyi çözümlenmiş bölgelerdir. Siyah olan bölgeler ise kırınım deseni elde edilememiş dolayısıyla da sonuç alınamamış bölgelerdir.

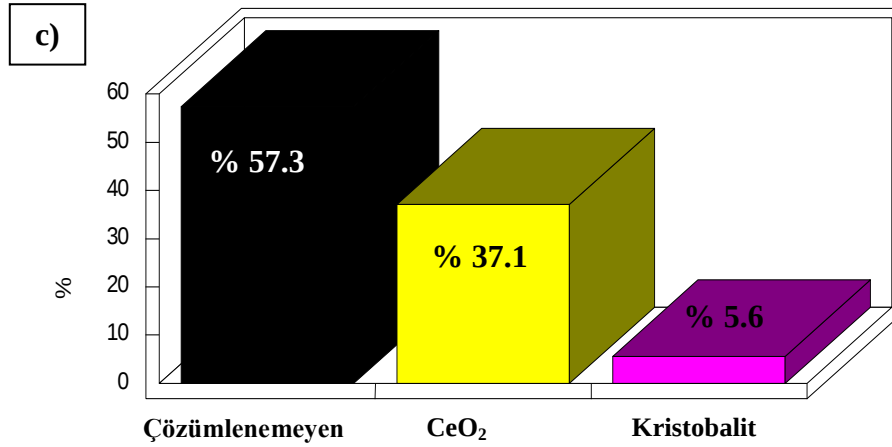
Desen kalite haritasına bakıldığında CeO_2 fazından elde edilen desen kalitesi, kırınım deseninin yüksek kaliteye sahip olmasından dolayı kristobalitten elde edilenden daha açık renklidir. Camsı faza ait olan bölgeler ise çözümlenemediği için siyah renge sahiptir. Siyah bölgeler aynı zamanda SEM-BSE görüntüsünün sol aşağısında görülen ve topografyanın etkisinden dolayı EBSD dedektörü tarafından belirlenemeyen bölgelerdir.

Şekil 5.10 (b)'de ise desen kalite haritası elde edilmiş bölgeye ait faz haritası yer almaktadır. Faz haritasında sarı bölgeler CeO_2 , pembe bölgeler ise kristobalit fazını göstermekte ve sonuçlar daha önce yapılan XRD ve SEM sonuçlarını desteklemektedir. Faz haritasında herhangi bir faz ile eşleşmeyen ve siyah renkli görünen bölgeler ise XRD ile de belirlenemeyen camsı faz, porozite ve parlatmayla yüzeyden giderilemeyen topografya sonucunda EBSD tarafından çözülemeyen kısımları temsil etmektedir. Bu bölgeler desen kalite haritasında da siyah renkli çıkmış ve çözümlenemediği görülmüştür. Yüzey topografya etkisinin EBSD analizinde diğer SEM tekniklerinden daha etkili olmasının sebebi numunenin yatayla 70° açılı durması ve $120\ \mu\text{m}$ 'lik açıklığın kullanılmasıdır. Şekil 5.10 (c)'de ise faz haritasından elde edilen fazların miktarları gösterilmektedir. Faz analizine göre analiz yapılan bölgede, çözümlenemeyen alan % 57.3, CeO_2 % 37.1 ve kristobalit ise % 5.6 miktarlarında bulunmaktadır.

EBSD ile elde edilen nicel sonuçların tüm bölgeye değilde sadece oksit tabakasından seçilen bölgeye ait olduğu unutulmamalıdır.

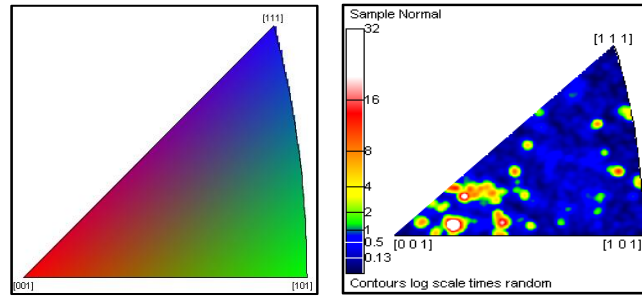
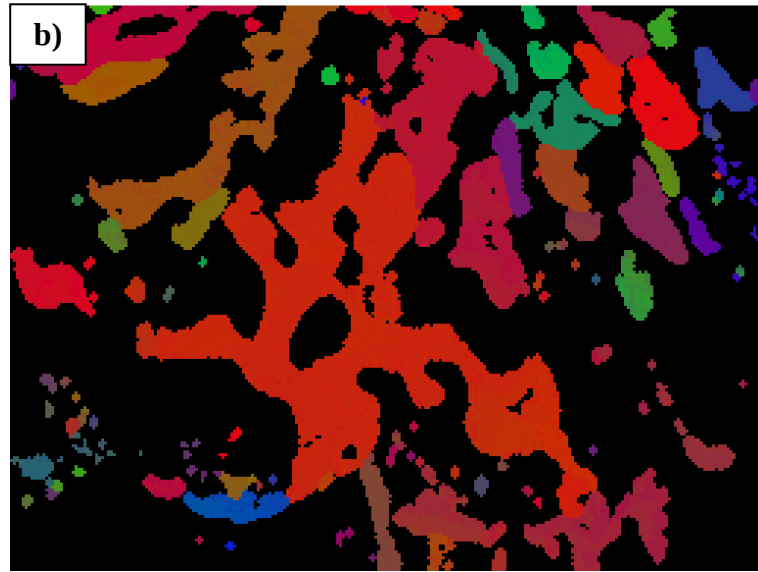
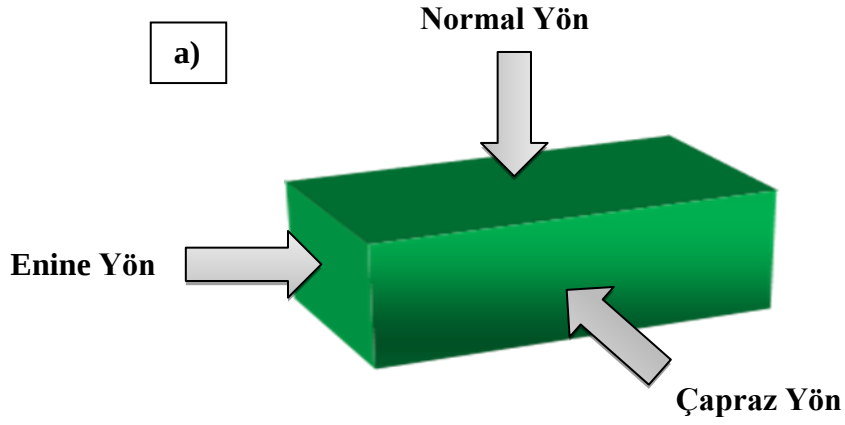


Şekil 5.10. 1300°C sıcaklık ve 24 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuş CeO_2 katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasına yapılan EBSD analizinden elde edilen (a) desen kalite haritası, (b) faz haritası ve (c) faz miktarları (devam)

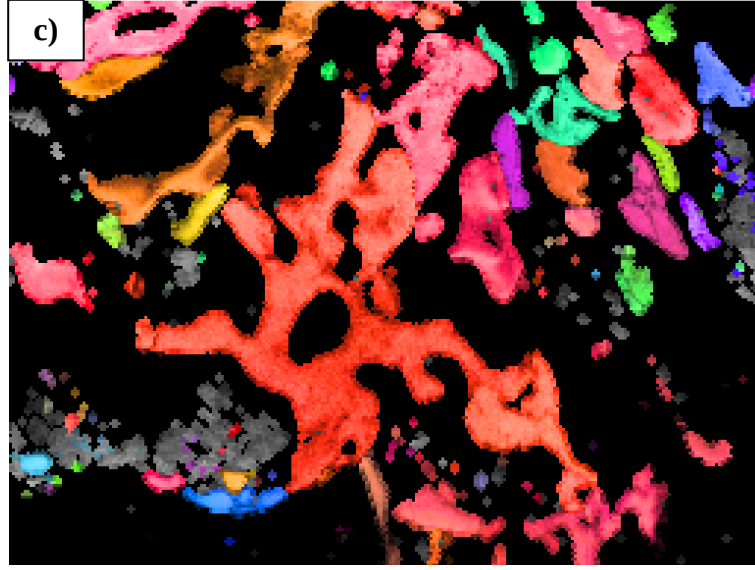


Şekil 5.10. 1300°C sıcaklık ve 24 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuş CeO₂ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasının yüzeyine yapılan EBSD analizinden elde edilen (a) desen kalite haritası, (b) faz haritası ve (c) faz miktarları

EBSD tekniği ile oksit tabakasında seçilen bölgeden faz analizi dışında kristal yönlenme haritaları da elde edilmiştir (Şekil 5.11-5.12). Kristal yönlenme haritaları normal yön, enine yön ve çapraz yönden alınmaktadır (Şekil 5.11.(a)). Şekil 5.11(b)'de ise CeO₂ ve kristobalit fazlarına ait normal yönden alınmış kristal yönlenme haritaları gösterilmektedir. Şekil 5.11 (b) CeO₂ fazına ait normal yönde kristal yönlenme haritasını göstermektedir. CeO₂ fazına ait yönlenme haritasında ağırlıklı olarak kırmızı renk olduğu görülmektedir. İnverse pole grafiklerine de bakıldığında kırmızı renkle gösterilen [001] zone ekseninde ağırlıklı dağılım olduğu net bir şekilde belliyken mavi renkle belirtilen [111] ve yeşil renkle belirtilen [101] zone eksenleri arasında ise dağılım çok azdır. Seçilen bölgede CeO₂ kristallerinin normal yöne paralel olan düzlemlerinin kırmızı rengin ağırlıklı olması sebebiyle çoğunlukla [001] yönünde yönlendikleri söylenebilir. Ancak haritada yeşil ve mavi renklerinde bulunması CeO₂ kristallerinin camsı faz içerisinde aynı düzlemlerinin aynı yöne sahip olmadığını yani oksidasyon sırasında kontrollü bir şekilde büyümediklerini göstermektedir. Şekil 5.11. (c)'de ise CeO₂ kristallerinin yönlenme haritasının ve desen kalite haritasının birleşimi mevcuttur.

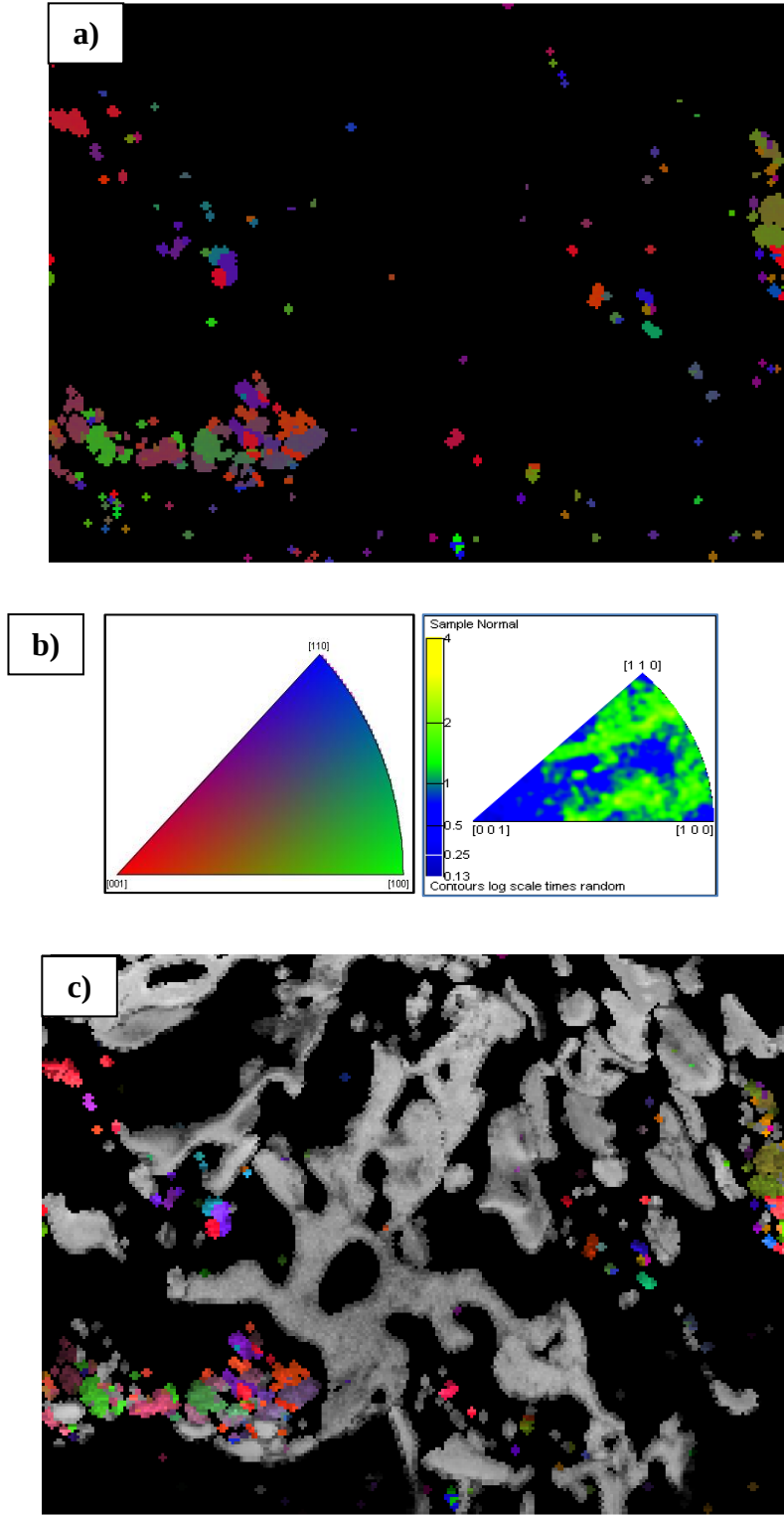


Şekil 5.11. (a) Kristal yönlenme harita yönleri ve 1300°C sıcaklık, 24 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuş CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının yüzeyine yapılan EBSD analizinden elde edilen CeO_2 fazına ait (b) normal yönde alınmış kristal yönlenme haritası, renk skalası ve inverse pole grafiği ve (c) desen kalite ve kristal yönlenme haritalarının birleşimi (devam)



Şekil 5.11. (a) Kristal yönlenme harita yönleri ve 1300°C sıcaklık, 24 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuş CeO₂ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının yüzeyine yapılan EBSD analizinden elde edilen CeO₂ fazına ait (b) normal yönde alınmış kristal yönlenme haritası, renk skalası ve inverse pole grafiği ve (c) desen kalite ve kristal yönlenme haritalarının birleşimi

Şekil 5.12 ise seçilen bölgede kristobalit fazına ait normal yönde alınmış kristal yönlenme haritasını ve bilgilerini içermektedir. Kristal yönlenme haritasında yoğunlukla mavi, yeşil ve tonlarının ve az miktarda da kırmızı rengin bulunduğu gözlemlenmektedir. Bu durum kristobalit tanelerinin normal yöne paralel olan düzlemlerinin yoğunlukla [110], [100] ve az miktarda da [001] yönlerinde yönlendiklerini göstermektedir. Kristal yönlenme haritasında renklerin karışık olarak bulunması kristobalit tanelerinin de oksidasyon sırasında camsı faz içerisinde kontrollü bir şekilde yönlenererek büyümediklerinin anlaşılmasını sağlamıştır.



Şekil 5.12. 1300°C sıcaklık ve 24 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuş CeO_2 katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasının yüzeyine yapılan EBSD analizinden elde kristobalit fazına ait (a) kristal yönlenme haritası, (b) renk skalası ve inverse pole grafiği ve (c) desen kalite ve kristal yönlenme haritalarının birleşimi.

5.2. Sm₂O₃ Katkılı SiAlON Seramiğinin Oksidasyonu

Sm₂O₃ katkılı SiAlON seramiği tek katyonlu sinterleme ilavesinin kullanıldığı SiAlON sistemlerinin ikincisidir. Bu çalışmada SiAlON seramiğinin üretimi sırasında periyodik tabloda nadir toprak elementleri sıralamasının ortalarında bulunduğu için orta çaplı katyon olarak Sm⁺³ nadir toprak elementi kullanılmıştır.

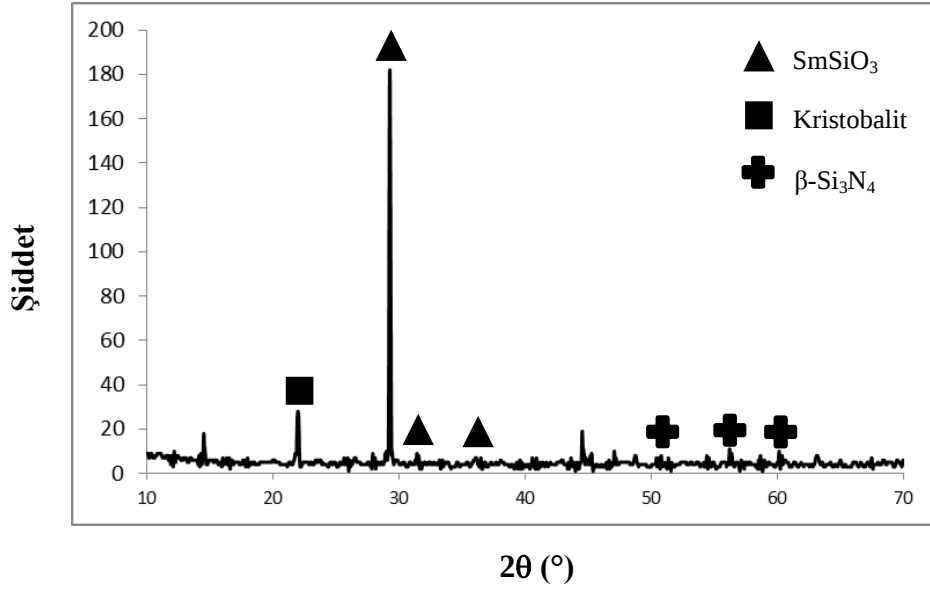
Sm₂O₃ katkılı SiAlON seramiği Si₃N₄, AlN ve Al₂O₃ başlangıç tozlarıyla Sm₂O₃ sinterleme ilavesinin birlikte kullanılarak sinterlenmesiyle üretilmiştir. Sinterlenen numuneler parlatıldıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca hava ortamında oksidasyona tabi tutulmuşlardır.

5.2.1. Sm₂O₃ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasına ait XRD analizi

Oksidasyon işleminden sonra oksit yüzeyinin hiçbir numune hazırlama işlemi uygulanmadan XRD analizi yapılmıştır (Şekil 5.13). XRD analizi ile, oksit tabakasının yüzeyinde SmSiO₃ ve kristobalit fazlarının bulunduğu belirlenmiştir. XRD spektrumunda, en şiddetli pike SmSiO₃ fazının sahip olduğu görülmektedir. Kristobalit fazına ait pikin ise belirgin olmakla birlikte samaryum silikat fazıyla kıyaslandığında düşük olduğu gözlemlenmiştir.

Ana malzemeden gelmesi olası olan β-SiAlON fazının ise XRD spektrumunda belirgin bir pike sahip olmadığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi olarak oksidasyon işlemi sırasında malzeme yüzeyinde oluşmuş olan oksit tabakasının kalınlığının ana malzemeden sinyal gelmesini engelleyecek kadar fazla olması olarak görülebilir.

XRD analizleri ile SmSiO₃ fazının kristalografik bilgilerine ulaşamadığından dolayı Sm₂O₃ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasına EBSD analizi yapılamamıştır.

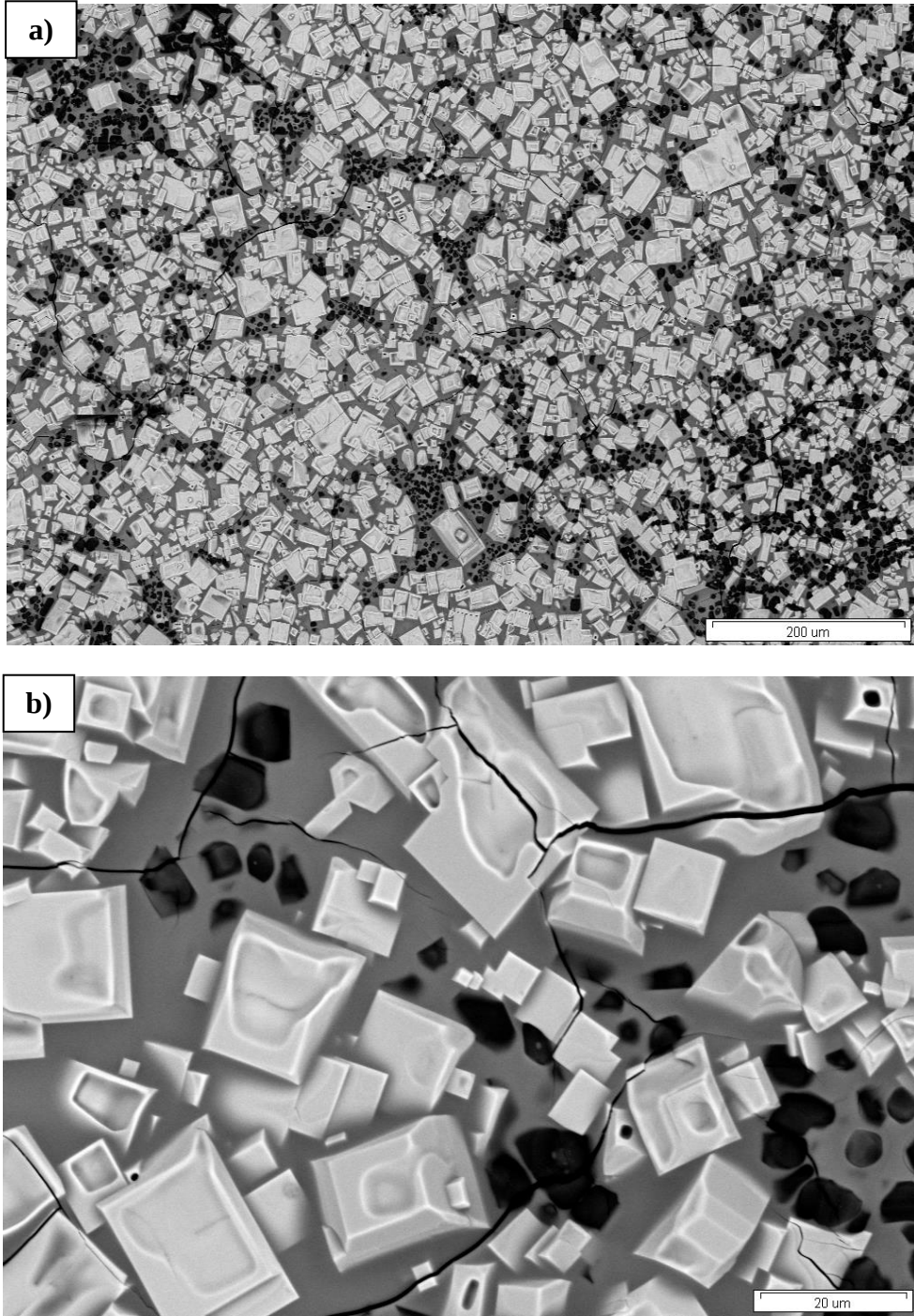


Şekil 5.13. 1400°C ve 72 saat süre boyunca oksitlenmiş Sm_2O_3 katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının yüzeyine ait XRD spektrumu

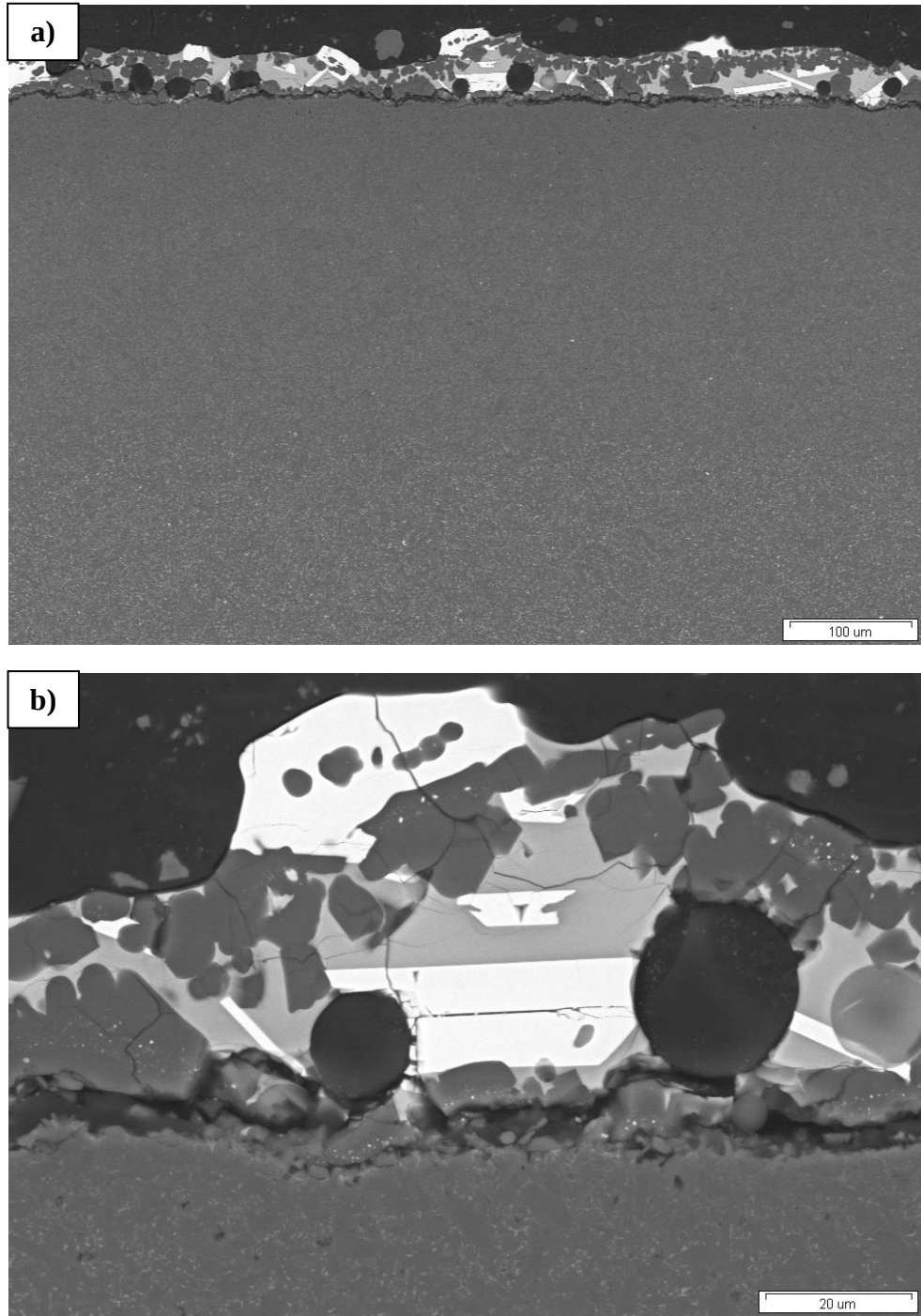
5.2.2. Sm_2O_3 katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının genel karakterizasyonu

1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş Sm_2O_3 katkılı SiAlON seramiğinin yüzeyden ve kesitinden SEM-BSE görüntüleri alınmıştır (Şekil 5.14- 5.15). Oksit yüzeyinden alınan SEM-BSE görüntüleriyle XRD analizi ile belirlenmiş fazların dağılımları ve boyutlarının incelenmesi hedeflenmiştir (Şekil 5.14). Oksitlenmiş SiAlON seramiğinin kesitinden alınan SEM-BSE görüntüleri ile ise fazların oksit tabakası içerisindeki dağılımları, tabakanın kalınlığı ve oksidasyon ile malzemenin mikroyapısında oluşan değişiklikler incelenmek istenmiştir (Şekil 5.15). Yüzeyden ve kesitten alınan SEM-BSE görüntüleri değişken basınç modunda, 30 μm açıklık, 5 mm çalışma mesafesi ve 20 kV hızlandırma voltajı parametreleri kullanılarak alınmıştır.

Şekil 5.14 (a) ve (b)'de oksit tabakasının yüzeyden alınmış 400X ve 1000X büyütme SEM-BSE görüntüleri mevcuttur. Görüntülere bakıldığında yüzeyde açık renkli dikdörtgen şekilli, siyah renkli ve açık gri renkli olmak üzere üç farklı fazın bulunduğu görülmektedir. Şekil 5.15'de ise kesitin sıcak kalıba alınarak parlatıldıktan sonra alınmış SEM-BSE görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 5.14. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuş Sm_2O_3 katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının yüzeyinden (a) 400X ve (b) 1000X büyütmelerde alınmış SEM-BSE görüntüleri



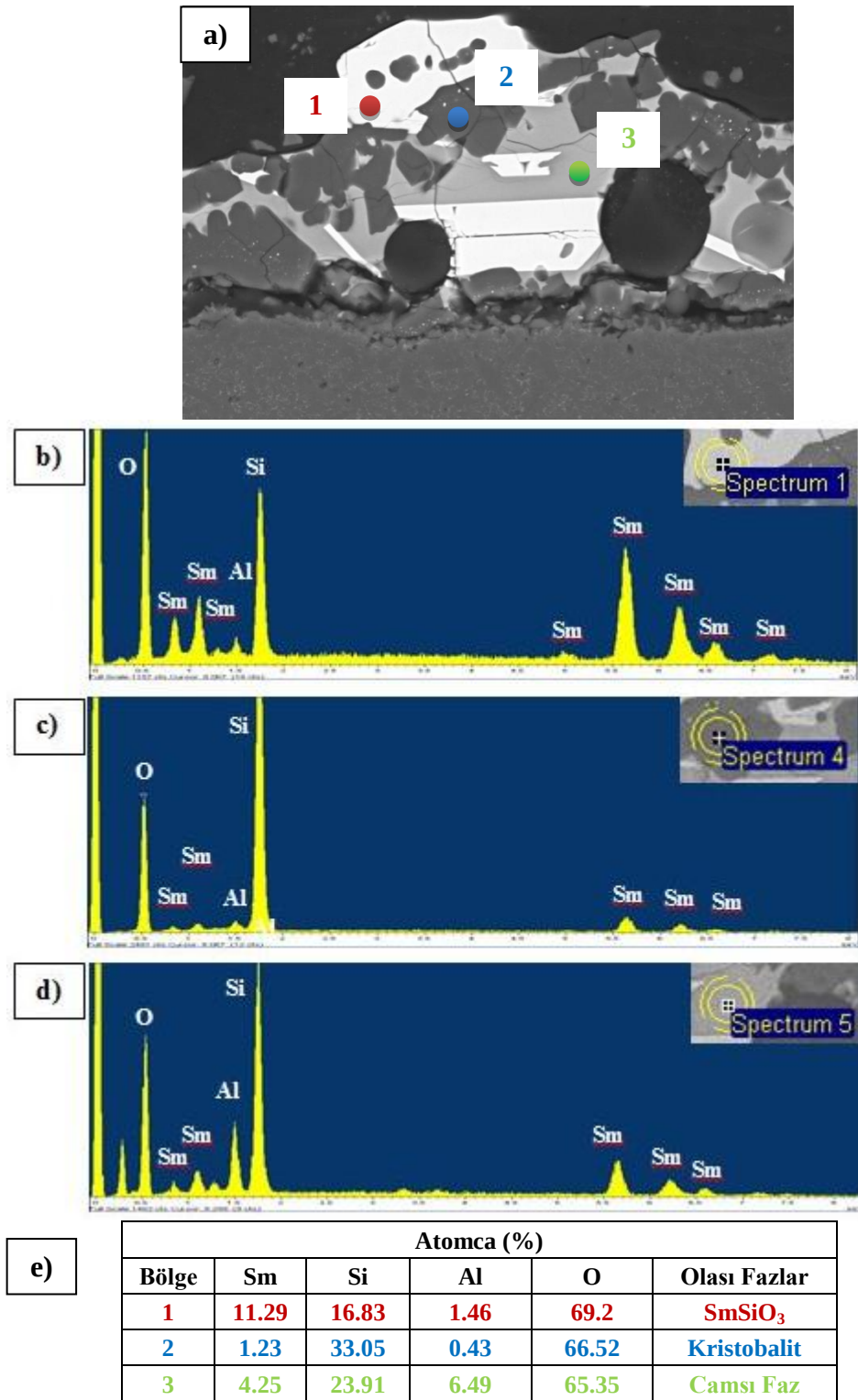
Şekil 5.15. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuş Sm_2O_3 katkılı SiAlON seramiğinin kesitinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütmelerde alınmış SEM-BSE görüntüleri

Kesitten alınmış görüntülerde de yine yüzeyden alınmış BSE görüntülerinde olduğu gibi açık, siyah ve gri renkli fazların varlığı ve dağılımları görülmektedir. Açık renkli fazın ve koyu renkli fazın açık gri renkli faz içerisinde belirli bir düzene sahip olmadan dağıldıkları tespit edilmiştir. Ayrıca oksit tabakasının yüzeyinden alınmış BSE görüntülerinde açık renkli kristallerin geniş yüzeylerinin yüzeye paralel olarak büyüdüğü görülmektedir. Kesitten alınan görüntülerde de bu kristallerin ince uzun yüzeyleri görülmektedir. Yüzey ve kesit görüntülerinin birbirini destekledikleri anlaşılmıştır.

Bununla birlikte oksidasyon ile ana malzemenin mikroyapısında meydana gelen değişiklikler de görülmektedir. Şekil 5.15. (a)'da gösterilen SEM-BSE görüntüsünün ana malzemeye ait olan kısmın en altında görülen bölge ile oksit tabakasına yakın olan bölgelerde tane sınır fazlarının arasında koyuluk farkı görülmektedir. Bu durum oksidasyon sırasında oksijenin içeri difüzyonu gerçekleşirken ana malzemedeki tane sınır fazının içerisinde bulunan sinterleme ilavesinin yüzeye doğru difüzyonuyla açıklanabilir.

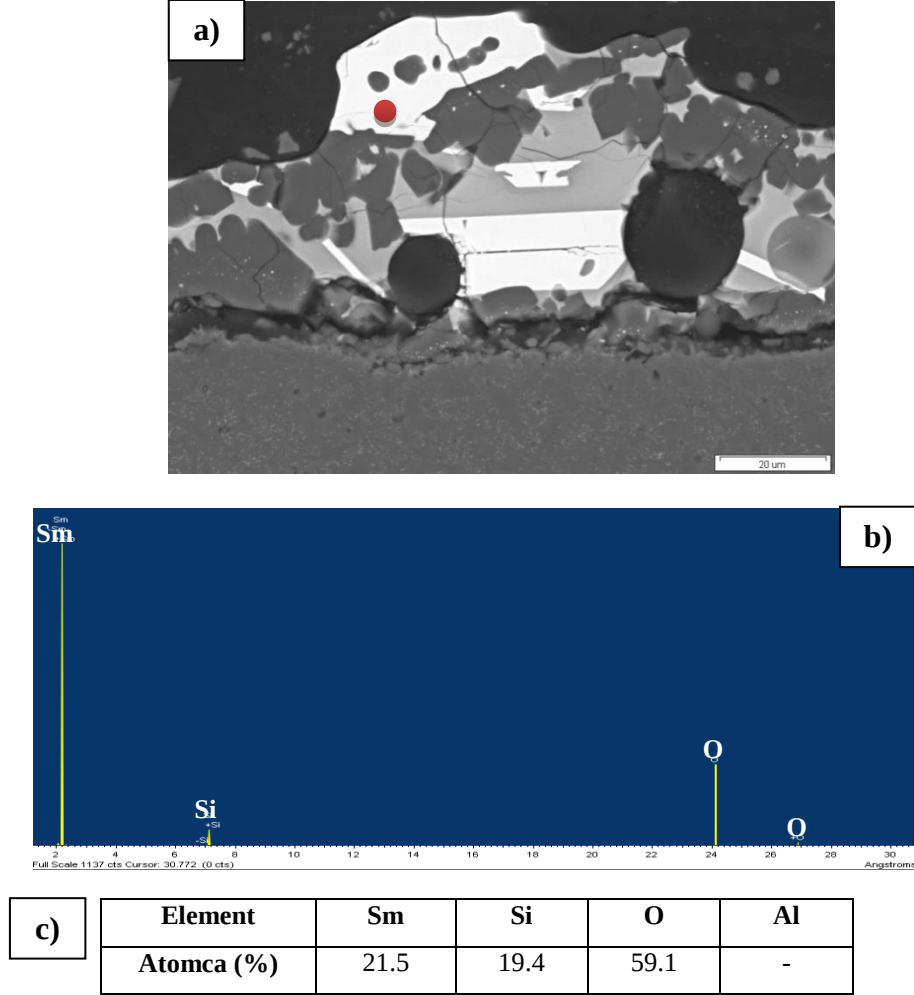
Şekil 5.16'da ise kesitten alınmış 3000X büyütmedeki SEM-BSE görüntüsü üzerinde açık renkli, koyu renkli yuvarlak ve açık gri renkli fazlara yapılan SEM-EDX nokta analiz sonuçları bulunmaktadır. 1 numaralı bölge olarak adlandırılan dikdörtgen şekilli açık renkli kristale yapılan EDX analizi ile elde edilen Sm, Si ve O elementlerinin varlığı ve atomca yüzdeleri bu fazın SmSiO_3 olduğunu, 2 numaralı bölge olarak adlandırılan yuvarlak koyu renkli bölgeye yapılan analiz ile elde edilen Si ve O elementlerinin atomca yüzdeleri bu fazın kristobalit olduğunu, 3 numaralı bölge olan açık gri renkli faza yapılan EDX analizi ile elde edilen elementler ise bu fazın dopantça zengin camsı faz olduğunu göstermektedir.

SmSiO_3 ve kristobalit fazlarından elde edilen EDX sonuçlarında Al elementinin de varlığı saptanmıştır. Bunun sebebi olarak taramalı elektron mikroskopunda numunenin kalınlığından dolayı etkileşim alanının kontrol edilememesi ve kristallerin üzerinde bir miktar camsı fazın kaplı olabileceği söylenebilir.



Şekil 5.16. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş Sm₂O₃ katkılı SiAlON seramiğinin kesitinden alınmış (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) 1, (c) 2, (d) 3 bölgelerine ait SEM-EDX analizleri ve (e) nicel sonuçlar

Al elementinin SmSiO_3 kristalinde var olup olmadığını araştırmak için WDX nicel analizi yapılmıştır (Şekil 5.17).



Şekil 5.17. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş Sm_2O_3 katkılı SiAlON seramiğinin kesitinden alınmış (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) WDX spektrumu ve (c) nicel sonuçlar

Şekil 5.17’de SEM-BSE görüntüsü üzerinde kırmızı noktayla işaretlenmiş olan SmSiO_3 kristaline yapılan WDX nicel analizlerine göre kristalde Al elementi yoktur. Ayrıca SmSiO_3 olduğu düşünülen kristale EDX ile yapılan analiz sonucunda elde edilen atomca % miktarlar formülasyon hesaplarına uymazken WDX nicel sonuçları uymaktadır.

5.3. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON Seramiğinin Oksidasyonu

$\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiği, SiC ilave edilmiş Si_3N_4 , Al_2O_3 ve AlN başlangıç tozlarıyla Er_2O_3 , Sm_2O_3 ve CaO sinterleme ilavelerinin birlikte kullanılarak sinterlenmesiyle elde edilmiştir. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiği bu çalışmada incelenilen üç katyonlu sinterleme ilavelerine sahip SiAlON sistemlerinden ilkidir.

$\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksidasyon sistemi dört farklı şekilde incelenmiştir:

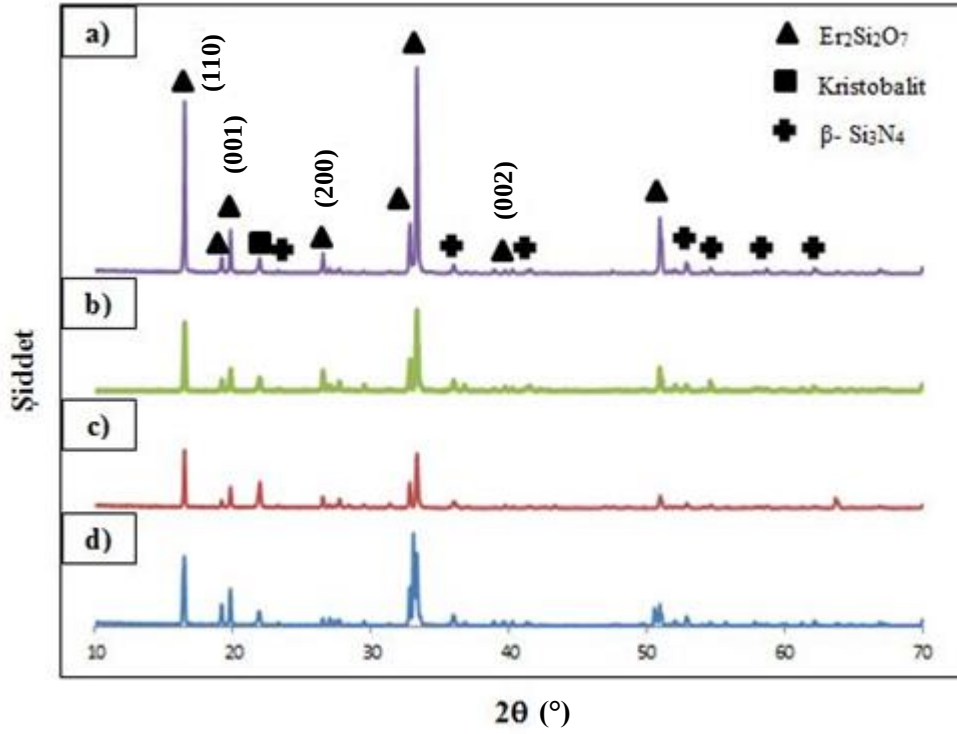
- Sistemin sinterlemeden sonra direk oksidasyonu,
- Sistemin sinterlemeden sonra 1700°C sıcaklık ve 6 saat boyunca ısıtıl işlem uygulandıktan sonra direk oksidasyonu,
- Sistemin sinterlemeden sonra sürünme testi uygulanırken oluşan oksidasyonu,
- Sistemin sinterlemeden sonra 1700°C sıcaklık ve 6 saat boyunca ısıtıl işlem uygulandıktan sonra sürünme testi uygulanırken oluşan oksidasyonu.

Sinterlemeden sonra elde edilen numunelere taşlama tekniğiyle parlatma uygulanarak düz ve pürüzsüz yüzeyler elde edilmiştir. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksidasyonu 1400°C sabit sıcaklık ve 72 saat süre koşullarında gerçekleştirilmiştir. Sürünme testleri ise direk oksidasyon ile aynı sıcaklık ve sürede 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında hava ortamında yüksek sıcaklık fırın ünitesine sahip mekanik test cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

5.3.1. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasına ait XRD analizleri

Direk oksidasyon ve sürünme testi sırasında oksitlenmiş yüzeylerin, hiçbir numune hazırlama işlemi uygulanmadan XRD analizleri yapılmıştır. 4 farklı sisteme yapılan XRD analizlerinin yer aldığı Şekil 5.18'de ısıtıl işlem uygulandıktan sonra sürünme testine tabi tutulmuş numuneye ait spektrum mor (a), direk sürünme testine tabi tutulmuş numuneye ait spektrum yeşil (b), ısıtıl işlem uygulandıktan sonra direk oksidasyona tabi tutulmuş numuneye ait spektrum

kırmızı (c) ve direk oksidasyonun uygulandığı numuneye ait spektrum mavi renkle (d) gösterilmektedir.



Şekil 5.18. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca (a) ısıtılma işlemi uygulandıktan sonra sürünme testine, (b) direk sürünme testine ve (c) ısıtılma işleminden sonra oksidasyona ve (d) direk oksidasyona tabi tutulmuş numunelerine ait XRD spektrumları

Numunelerin oksit yüzeylerine yapılan XRD analizleri ile erbium silikat ($\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), kristobalit (SiO_2) ve β -SiAlON fazlarının varlığı belirlenmiştir. β -SiAlON fazının ana malzemeden geldiği bilinmektedir ve XRD spektrumunda piklerinin belirgin bir şekilde var olduğu görülmektedir. Bu durum 1400°C ve 72 saat gibi yüksek sıcaklıkta ve uzun süren oksidasyona rağmen oluşan oksit tabakasının XRD analizleri sırasında ana malzemeden sinyal gelmesine olanak tanıyacak kalınlıkta olduğunu gösterir.

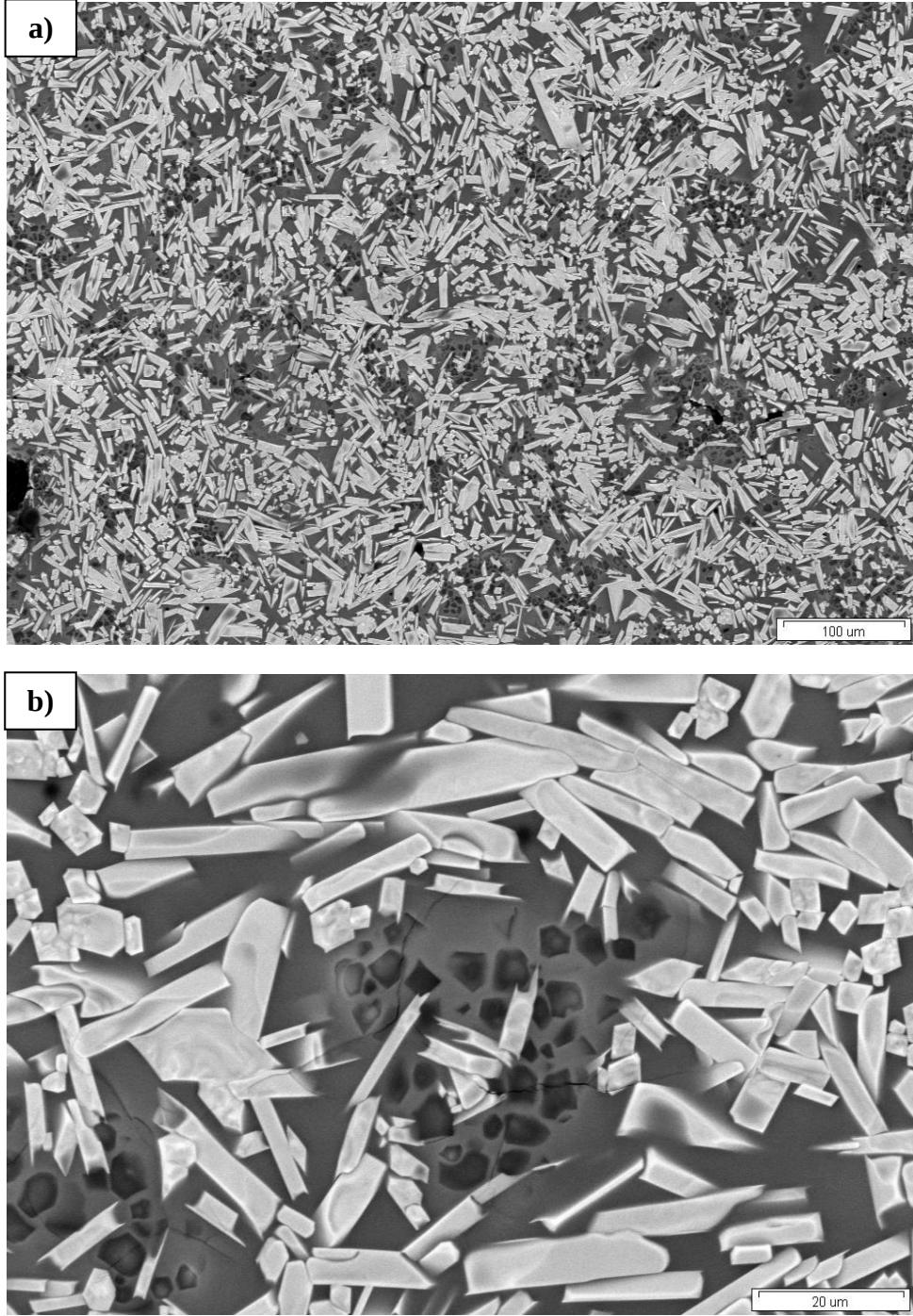
Spektrumlarda $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazının en yüksek ve en fazla pike sahip olması oksidasyon sırasında oksit tabakasında en fazla oluşmuş olan fazın $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ olduğunu ve dolayısıyla düzlemlerinin de çok olduğu anlamına gelmektedir. $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazının kırınım bilgilerine bakıldığında spektrumdaki %100 şiddetteki

pikinin $27.769^\circ 2\theta$ derecesinde olması gerekirken Şekil 5.14 (a, b, d)'de 3 sisteme ait spektrumlarda $33.356^\circ 2\theta$ derecesinde olduğu görülmektedir. Şekil 5.14 (c)'de ısıtıl işlem uygulandıktan sonra oksidasyona tabi tutulmuş numuneye ait XRD spektrumunda ise diğerlerinden farklı olarak $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazının en yüksek pikinin $16.525^\circ 2\theta$ derecesinde olduğu görülmektedir. Bu durum tüm sistemlerde $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazında yönleme olduğunu göstermektedir.

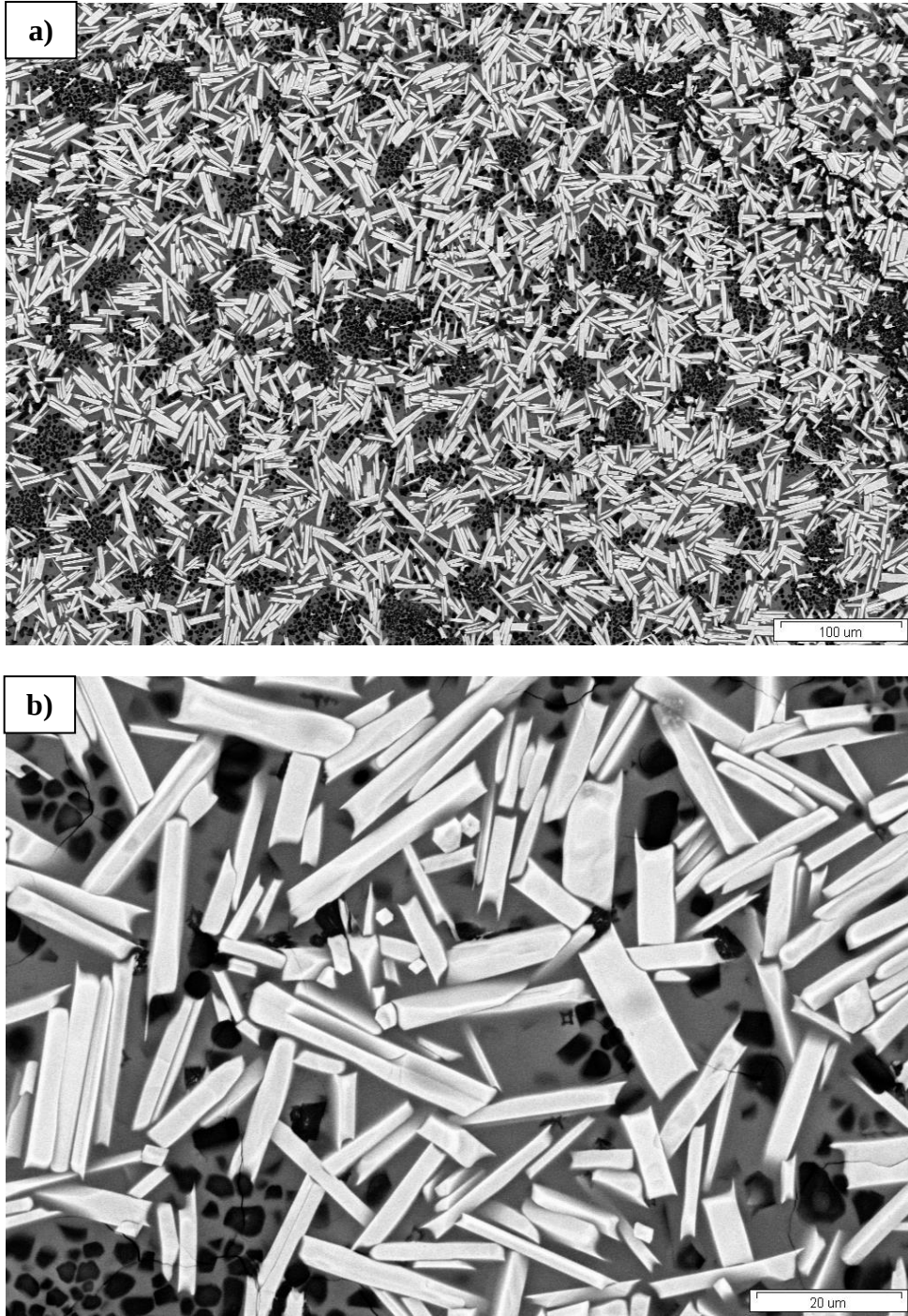
XRD spektrumlarında, kristobalit fazının pikleri belirgin olmasına rağmen $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazı ile karşılaştırıldığında düşük şiddettedir. Bunun sebebi olarak oksit tabakasının yüzeyinde ve yüzeye yakın olan bölgelerinde $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazının kristobalit fazından daha fazla oluşması, kristobalit fazının, oksit tabakasının ana malzemeye yakın olan bölgelerinde daha fazla olması ya da miktarının az olması şeklinde yorum yapılabilir. Ayrıca, Şekil 5.14 (c)'de kristobalit pikinin diğer sistemlere oranla daha şiddetli olduğu görülmektedir.

5.3.2. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiALON seramiğinin oksit tabakasının genel karakterizasyonu

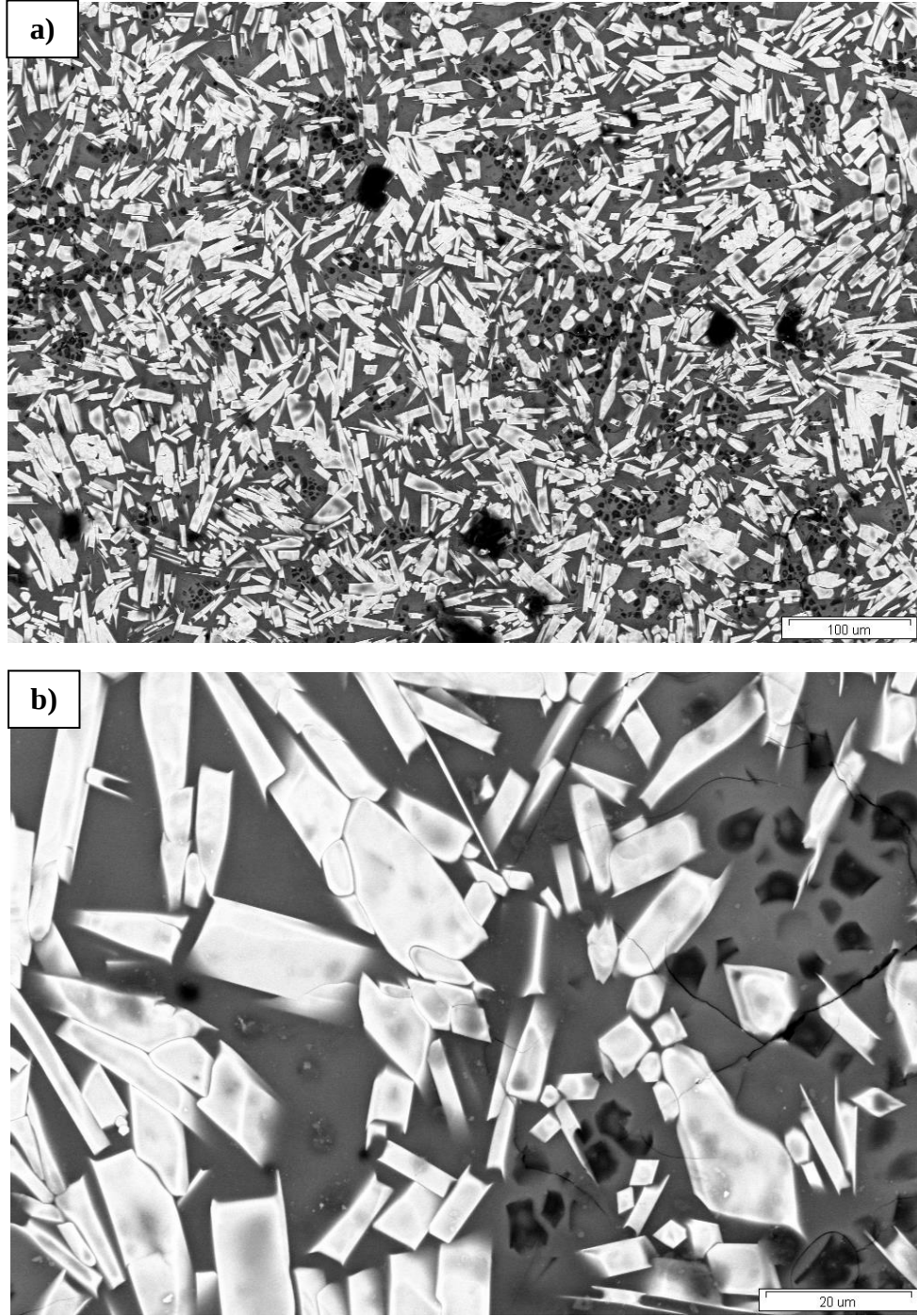
$\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı 4 farklı oksidasyon sistemine sahip SiALON seramiğinin oksit tabakalarının XRD analizleri yapıldıktan sonra yüzeyden SEM-BSE görüntüleri alınmıştır. Şekil 5.19-5.22'de 4 sisteme ait oksit tabakalarının yüzeylerinden çekilmiş, değişken basınç modunda, 20 kV hızlandırma voltajı, 5 mm çalışma mesafesinde 500X ve 3000X büyütmelemlerde alınmış SEM-BSE görüntüleri yer almaktadır. 500X büyütmede görüntülerin alınmasının sebebi geniş alanda oksit tabakalarının yüzeyinde yer alan fazların dağılımlarını görebilmektedir. Sürünme testi ve ısıtıl işlemin oksidasyon sürecine ve oksit tabakasında fazların oluşumlarına etkilerini inceleyebilmek için ise 3000X büyütmede oksit tabakalarına ait SEM-BSE görüntüleri alınmıştır. SEM-BSE görüntülerine bakıldığında oksit tabakalarının yüzeylerinde çubuksu açık renkli, yuvarlak siyah renkli ve açık gri renkli olmak üzere üç farklı faz olduğu görülmektedir.



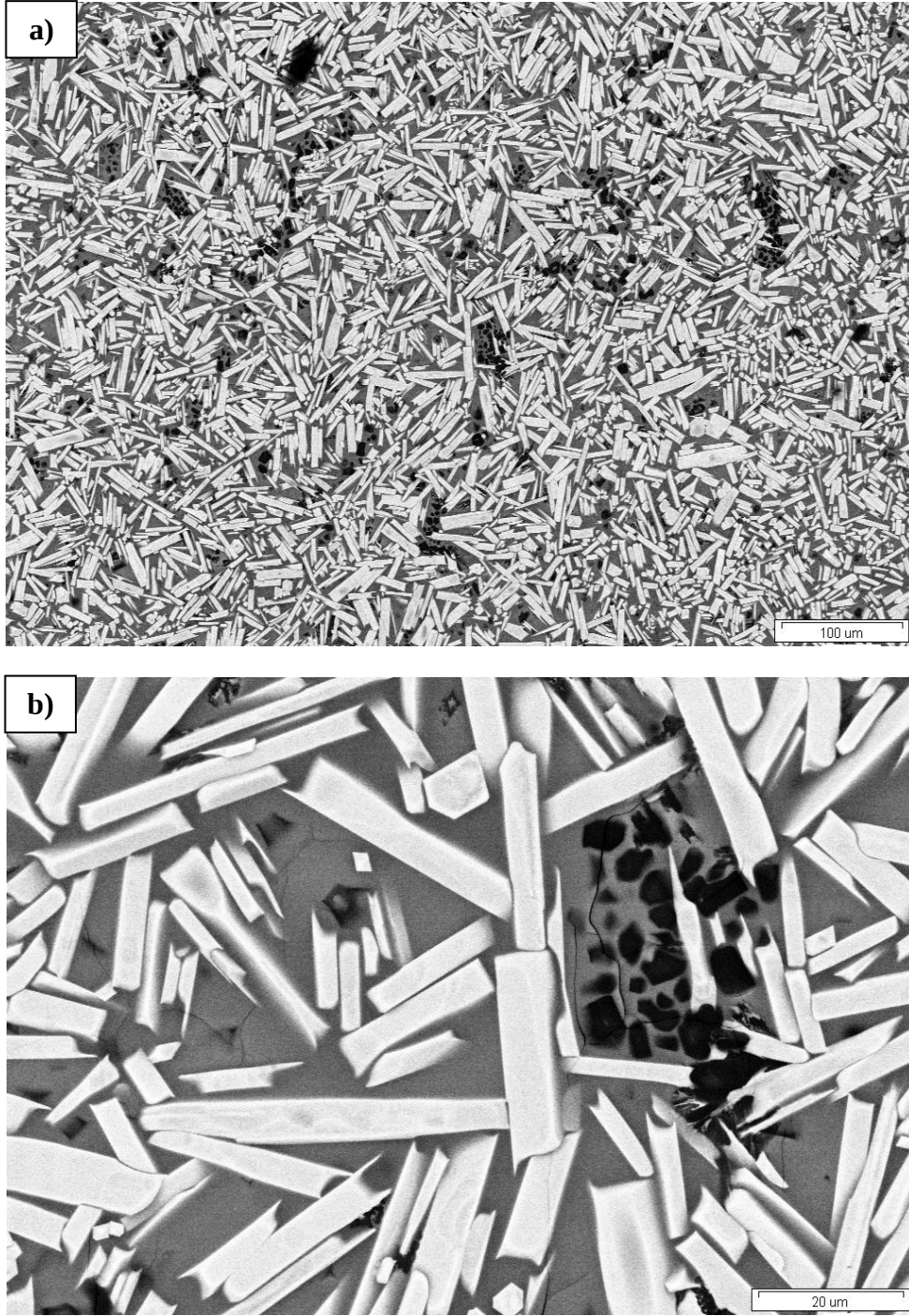
Şekil 5.19. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca direk oksidasyona tabi tutulmuş numunesinin yüzeyinden (a) 500X ve (b) 3000X büyötmelerde alınmış SEM-BSE görüntöleri



Şekil 5.20. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin ısıt işlem uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş numunesinin yüzeyinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütmelerde alınmış SEM-BSE görüntüleri



Şekil 5.21. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca direk sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin yüzeyinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütmelerde alınmış SEM-BSE görüntüleri



Şekil 5.22. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin ısıt işlem uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin yüzeyinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütmelerde alınmış SEM-BSE görüntüleri

Yüzeyde aynı zamanda porların varlığı da açık bir şekilde bellidir. Çubuksu açık renkli tanelerin oksit tabakasındaki miktarı siyah renkli tanelerden daha fazladır. Ayrıca 500X ve 3000X büyütmelemlerde alınmış SEM-BSE görüntülerine göre açık renkli tanelerin ince uzun yüzeylerinin genel olarak oksit tabakasının yüzeyine paralel bir şekilde büyüdüğü görülmektedir.

Sadece oksitlenmiş ve sürünme testine tabi tutulmuş numunelerin Şekil 5.19-5.22’de yer alan özellikle 500X büyütmelemlerde alınmış SEM-BSE görüntülerine bakıldığında ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin oksit tabakalarında kristal oluşumunun daha yoğun olduğu görülmektedir. 3000X büyütmede alınmış görüntülere bakıldığında ise oksidasyon işlemleri sırasında oksit tabakalarında oluşmuş olan açık renkli çubuksu ve yuvarlak siyah renkli tanelerin gri renkli faz içerisinde gömülü oldukları anlaşılmaktadır. Ayrıca ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin oksit tabakalarında bulunan açık renkli çubuksu tanelerin direk oksidasyon ve sürünme testine tabi tutulmuş olan numunelerin oksit tabakalarında bulunan tanelere göre daha belirgin ve keskin görüldüğü gözlemlenmiştir. Bu durum ısıtıl işlem uygulandıktan sonra oksidasyon ve sürünme testine tabi tutulmuş olan numunelerin oksidasyonları sırasında oluşan açık renkli çubuksu kristallerin, direk oksidasyon ve sürünme testi uygulanmış olan numunelerle kıyaslandığında tam olarak yüzeyde ve yüzeye yakın bölgelerde oluşmasıyla açıklanabilir. Sürünme testi ve oksidasyon testlerinin oksit tabakasındaki kristal oluşumuna olan etkilerine bakıldığında ise sürünme testi sırasında uygulanan çekme gerilmesinin tane büyümesine yol açtığı görülmektedir.

1400°C ve 72 saat süre boyunca 4 farklı şekilde oksidasyona tabi tutulmuş $Er_2O_3+Sm_2O_3+CaO$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakalarının yüzeylerinden SEM-BSE görüntüleri alındıktan sonra numunenin kesiti sıcak kalıba alınarak otomatik parlatma cihazı ile parlatılmıştır. Oksit tabakası ana malzeme gibi sert ve mukavemetli olmadığından dolayı parlatma yapılırken zarar görerek ana malzemeden kopmaması için parlatmanın su, 9 µm ve 3 µm’lik elmas solüsyonlarla yapılan aşamaları kısa tutulurken 1µm’lik elmas solüsyon ve kolloidal silika ile yapılan aşamaları uzun tutulmuştur.

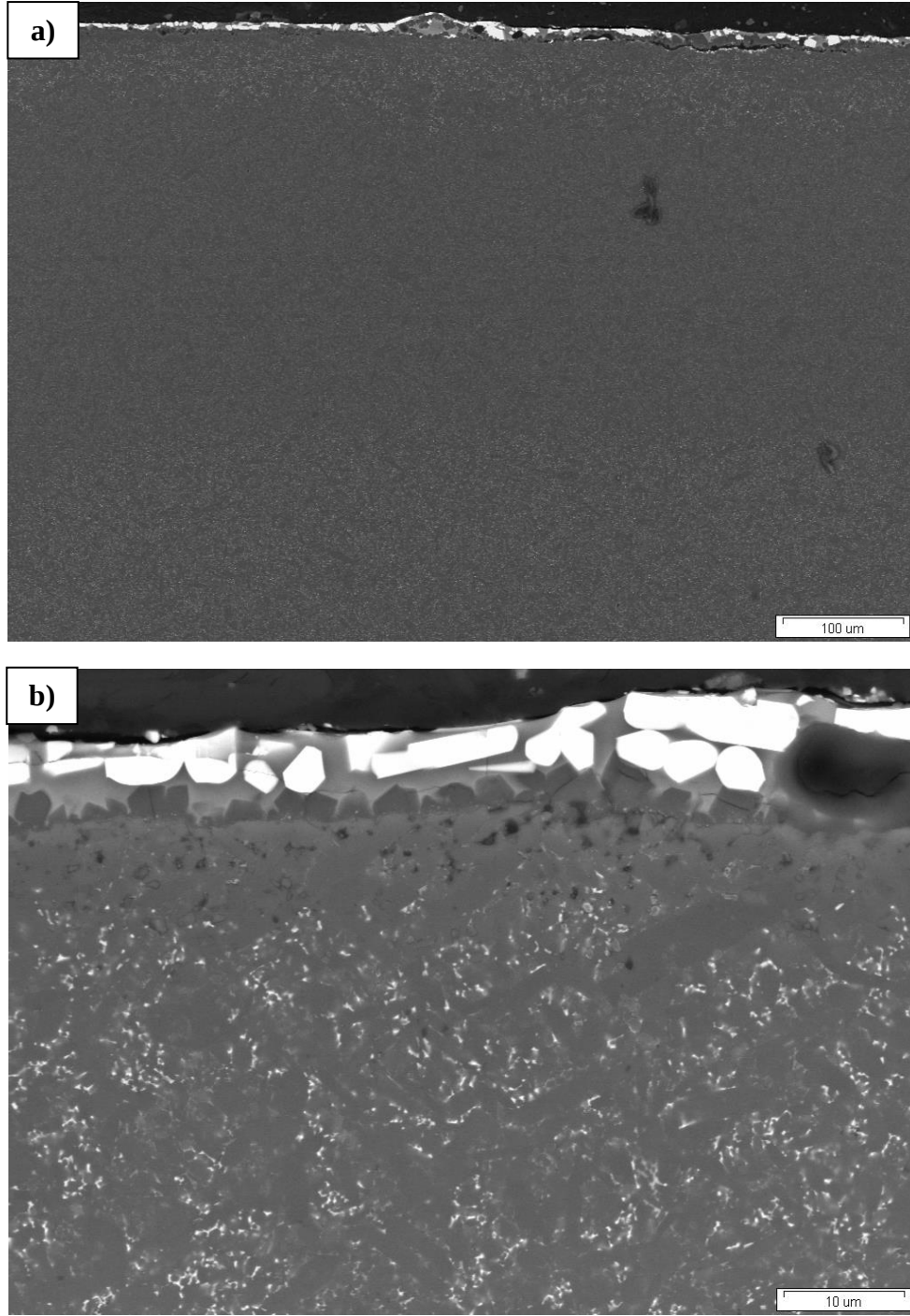
Oksidasyon sırasında ana malzemede meydana gelen değişiklikleri ve oluşan oksit tabakasının incelenebildiği 500X ve 5000X büyütmelemlerde kesitten

SEM-BSE görüntüleri alınmıştır (Şekil 5.23-5.26). Kesit görüntüleri de oksit tabakasının yüzeyinden çekilmiş BSE görüntüleri gibi kaplanmadan değişken basınç modunda, 20 kV hızlandırma voltajında ve 5 mm çalışma mesafesinde çekilmiştir.

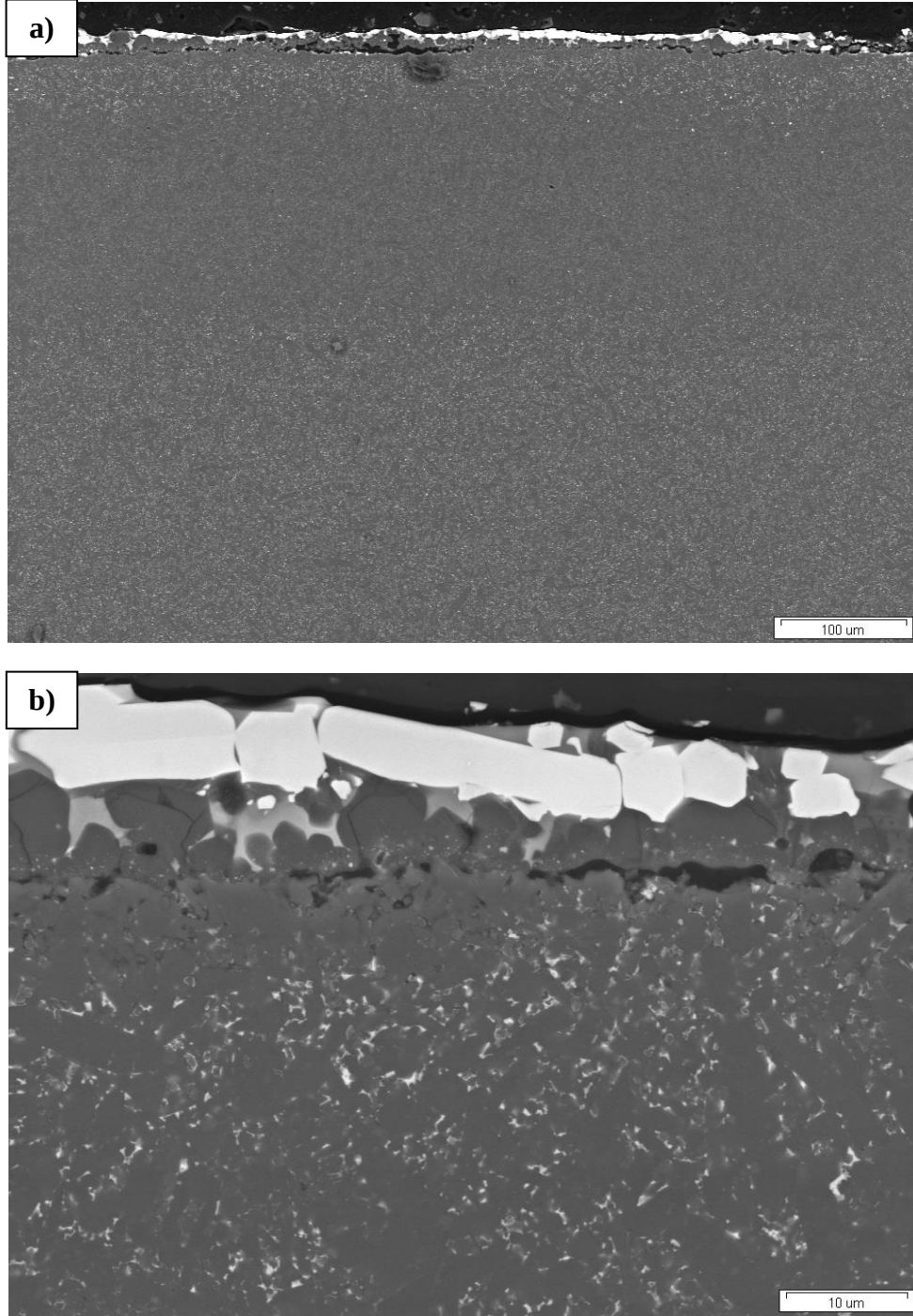
Oksidasyona ve sürünme testine tabi tutulmuş SiAlON numunelerinin kesitlerinden alınmış SEM-BSE görüntülere bakıldığında yüzeyde oluşmuş oksit tabakası ve ana malzemenin mikroyapısında meydana gelen değişiklikler görülmektedir. 500X büyütmede alınmış görüntüler oksit tabakasının altında ana malzemede 3 farklı bölge oluştuğunu göstermektedir. En altta olan bölge oksidasyondan ve sürünmeden etkilenmeyen ana malzemeyi, ortadaki bölge oksidasyon sırasında yüzeye difüzyonları sonucu sinterleme ilavelerinin azaldığı tabakayı, üstteki bölge ise oksidasyon sırasında sinterleme ilavelerinin yüzeye doğru difüzyonları ile sinterleme katkı oksitlerinin zenginleşip üçlü noktalarda büyüdüğü tabakayı temsil etmektedir. Üst bölgede aynı zamanda oksidasyon ve sürünme testleri hava ortamında yapıldığı için oksijenin içeri difüzyonu ile SiAlON'un oksitlenmesi sonucu oluşmuş SiO_2 tabakasını içermektedir.

Ortak ve üstteki tabakaların kalınlığının sinterlemeden sonra direk oksidasyon ve sürünme testlerinin uygulandığı numunelerde ısıtma işlemi uygulanmış numunelere oranla daha fazla olduğu gözlemlenmektedir. Direk sürünme testinin uygulandığı ve ısıtma işlemi uygulandıktan sonra sürünme testinin yapıldığı numunelerinin 3000X büyütmedeki SEM-BSE görüntülerine bakıldığında ise ısıtma işlemi uygulanmış olan numunenin üst bölgesinde sinterleme katkı oksitlerinin daha yoğun olduğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak sürünme testi uygulanmadan önce yapılan ısıtma işlemi sırasında ana malzemede bulunan sinterleme ilavelerinin yüzeyde toplanmış olması gösterilebilir.

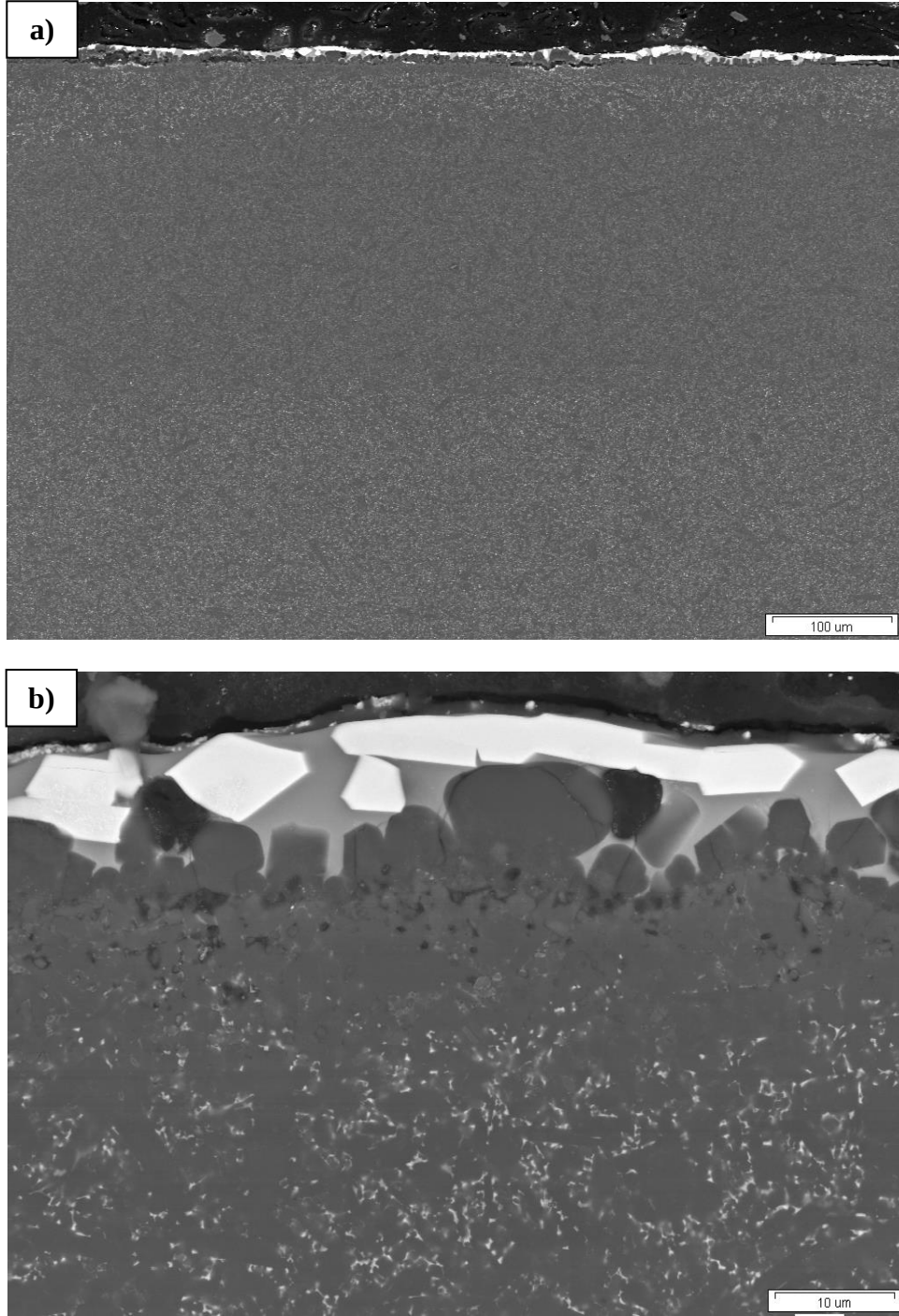
Oksit-nitrür arayüzeyde bulunan ve oksidasyonun sonraki aşamalarında oksijenin hava ortamından malzemeye doğru içeri, azotun ise malzemeden atmosfere olan dışarı difüzyonuna engel olma işlevi gören silika tabakasının ise sintelemeden sonra direk oksidasyon ve sürünme testlerine tabi tutulmuş numunelerde ısıtma işlemi uygulanmış numunelere göre daha yoğun ve kesintisiz olduğu görülmektedir.



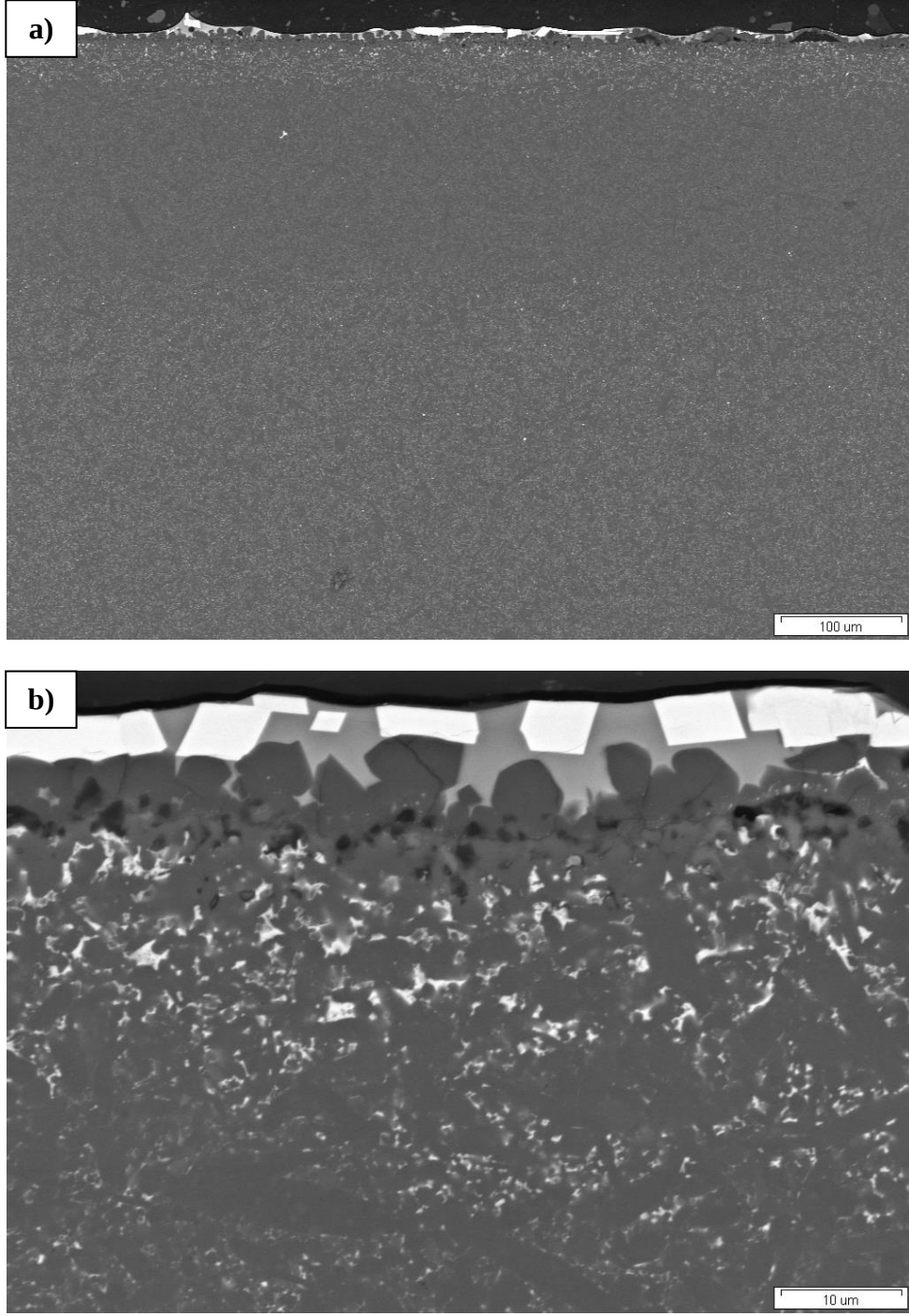
Şekil 5.23. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca direk oksidasyona tabi tutulmuş numunesinin kesitinden (a) 500X ve (b) 5000X büyütmelerde alınmış SEM-BSE görüntüleri



Şekil 5.24. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin ısıt işlem uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş numunesinin kesitinden (a) 500X ve (b) 5000X büyötmelerde alınmış SEM-BSE göröüntüleri



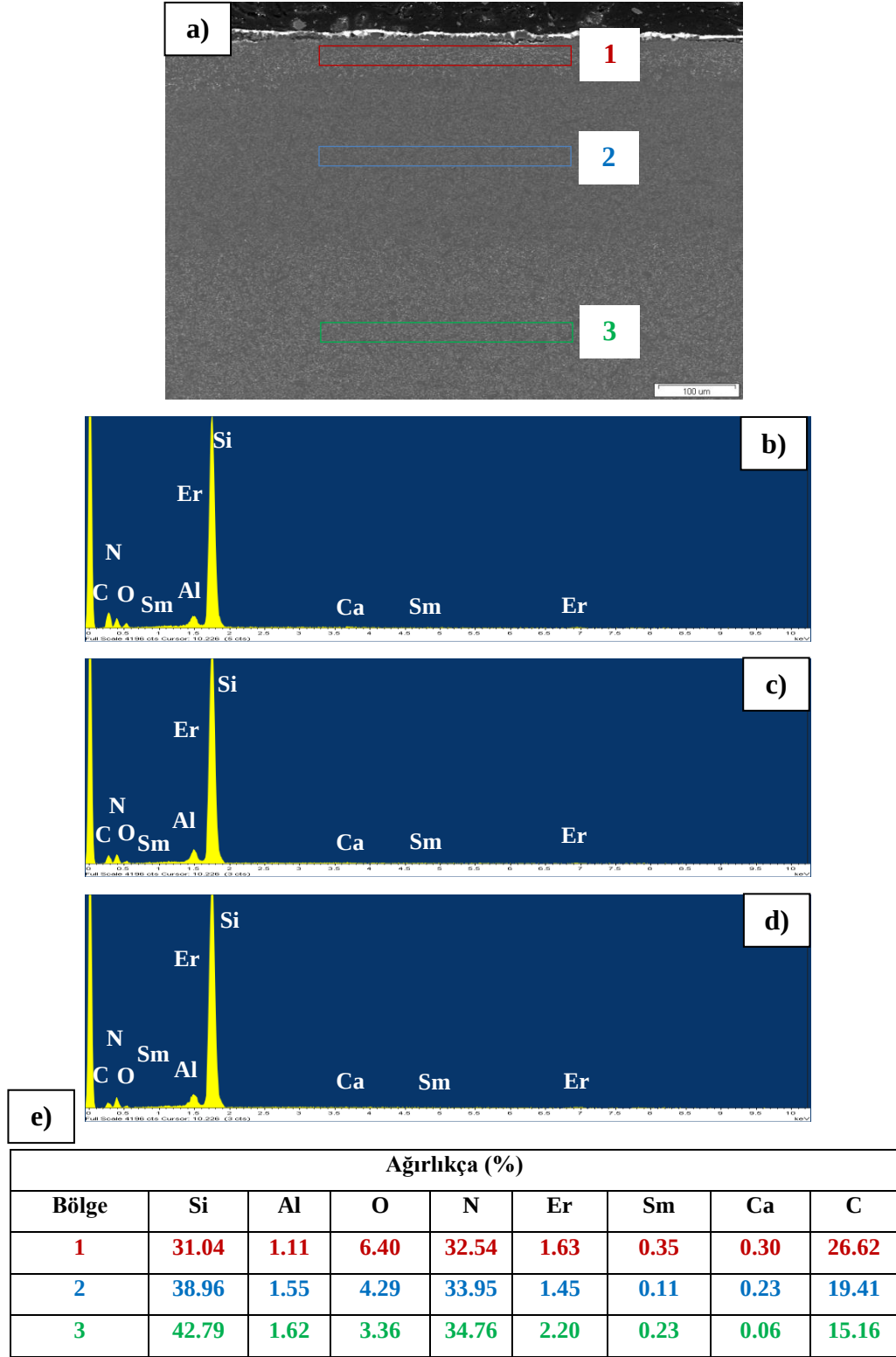
Şekil 5.25. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca direk sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin kesitinden (a) 500X ve (b) 5000X büyütmelerde alınmış SEM-BSE görüntüleri



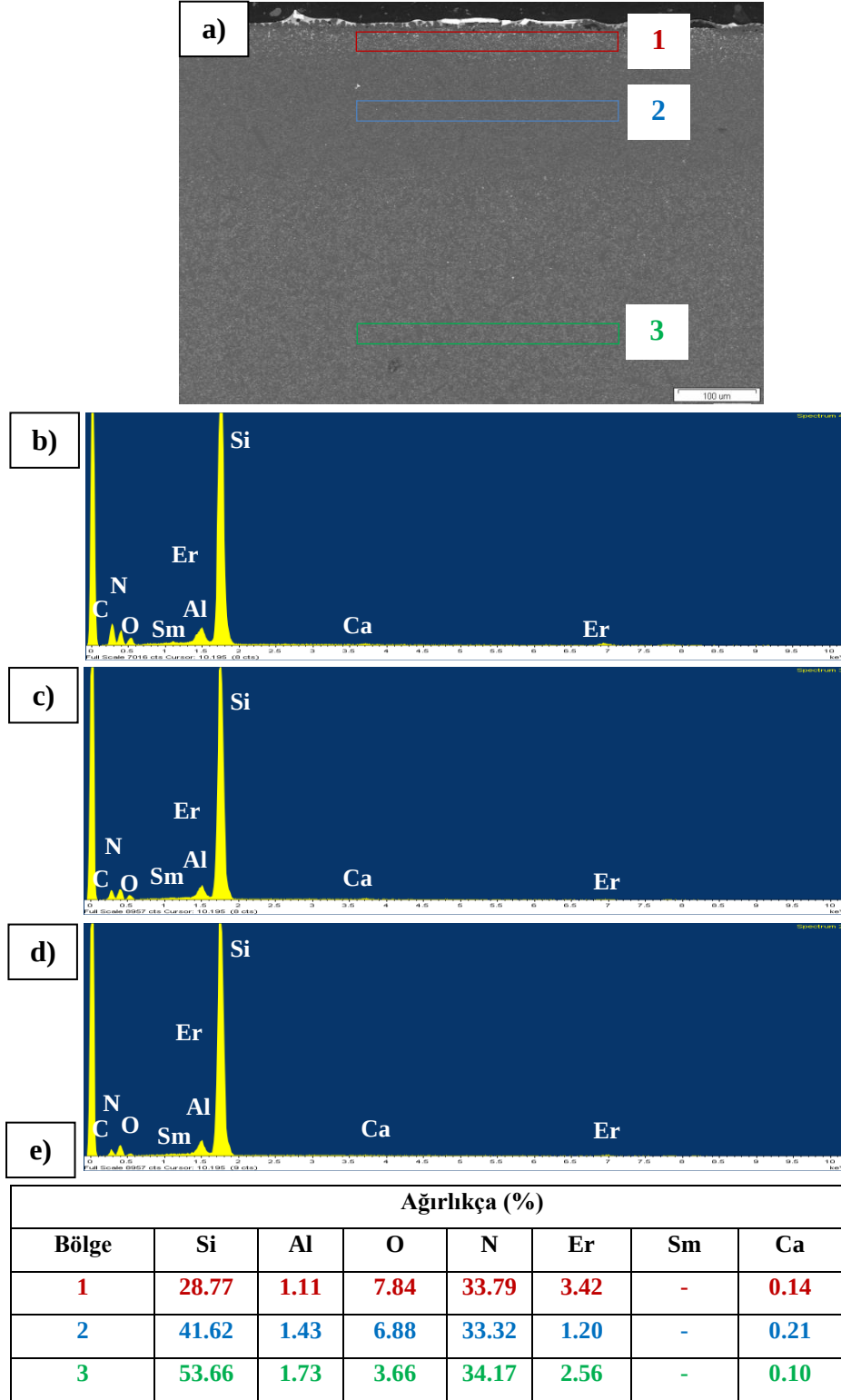
Şekil 5.26. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin ısıt işlem uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin kesitinden (a) 500X ve (b) 5000X büyütmelemlerde alınmış SEM-BSE görüntüleri

5000X büyütmede kesitten alınan BSE görüntülerine bakıldığında oksit tabakasının kesitinde de yüzeyde görüldüğü gibi çubuksu açık renkli, yuvarlak koyu renkli ve açık gri renkli fazların bulunduğu görülmektedir. Çubuksu açık renkli tanelerin, oksit tabakasının en üst kısmında, yüzeyde yer aldığı, siyah renkli tanelerin ise çoğunlukla oksit tabakasının orta ve alt kısımlarında az bir kısmının ise yüzeyde bulunduğu görülmektedir. Ayrıca açık renkli çubuksu tanelerin çoğunun ince uzun düzlemlerinin yüzeye paralel bir şekilde dağıldığı da yüzey ve kesit görüntüleri tarafından belirlenmiştir. 5000X büyütmelerde kesitten alınmış SEM-BSE görüntülerinde sinterlemeden sonra direk oksidasyon ve sürünme testi uygulanmış numunelerin oksit tabakalarında açık renkli çubuksu tanelerin bir kısmının üzerinin açık gri renkli fazla kaplı olduğu görülürken ısıtma işlemi uygulanmış numunelerin oksit tabakalarında oluşmuş olan çubuksu tanelerin çoğunun direk yüzeyde olduğu görülmektedir. Bu durum yüzeyden alınmış olan SEM-BSE görüntülerinde direk oksidasyon ve sürünme testine tabi tutulmuş numunelerin oksit tabakasında bulunan kristallerin açık gri renkli faz içerisinde ısıtma işlemi uygulanmış numuneye göre daha fazla gömülü olduğu açıklamasını doğrulamaktadır. Oksidasyon sistemlerine bakıldığı zaman, ısıtma işlemi uygulandıktan sonra oksidasyona tabi tutulmuş numunenin oksit tabakasının sadece oksidasyon uygulanmış numuneden daha kalın olduğu görülmektedir. Sürünme sistemlerine bakıldığında ise bu durumun tam tersi görünmektedir. Isıtma işlemi uygulanmış numunenin oksit tabakasının daha ince olduğu belirlenmiştir. Bu durum 1700°C ve 6 saat süre boyunca uygulanan ısıtma işleminin $\text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin sürünme dayanımını dolayısıyla da oksidasyon direncini arttırdığını göstermektedir. Sonuç olarak yüzey ve kesitten alınmış olan SEM-BSE görüntülerinin birbirlerini destekledikleri görülmektedir.

500X büyütmede kesitten alınmış SEM-BSE görüntülerinde, oksidasyon sırasında ana malzemede oluştuğu belirlenen farklı bölgelere SEM-EDX tekniği ile kimyasal analiz yapılarak mikroyapılarda meydana gelen değişiklikler belirlenmiştir (Şekil 5.27-5.28). EDX analizleri için numuneleri temsilen direk sürünme testi uygulanmış ve ısıtma işlemi uygulandıktan sonra sürünme testi yapılmış numuneler seçilmiştir.



Şekil 5.27. Isıl işlem uygulanmış $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin (a) 500X büyütmede alınmış SEM-BSE görüntüsü, (b) 1., (c) 2., (d) 3. bölgelere ait EDX spektrumları ve (e) nicel sonuçlar



Şekil 5.28. Isıl işlem uygulanmış $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin (a) 500X büyütmede alınmış SEM-BSE görüntüsü, (b) 1., (c) 2., (d) 3. bölgelere ait EDX spektrumları ve (e) nicel sonuçlar

Her iki sistemden elde edilen sonuçlarda da 1 numara olarak adlandırılan üst bölgede Ca, Er ve Sm sinterleme ilaveleri ve O miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Oksijen miktarının üst bölgede miktarının fazla olmasının sebebi oksidasyon sırasında oksijenin dopantça zengin alumino-silikat fazından ana malzemeye olan difüzyonudur.

Sinterleme ilavelerinin üst bölgede miktarlarının fazla olması ise oksidasyon sırasında tane sınır fazlarından üst tabakaya olan difüzyonları ile açıklanabilir. Isıl işlem görerek sürünme testine tabi tutulmuş numunede, üst bölgede sinterleme ilavelerinin miktarlarının direk sürünme testi uygulanmış numunedekilere göre daha fazla olduğu görülmüştür. Bu durum ise ısıl işlem sırasında ana malzemede tane sınır fazında bulunan sinterleme ilavelerinin yüzeye doğru toplanması ile açıklanabilir.

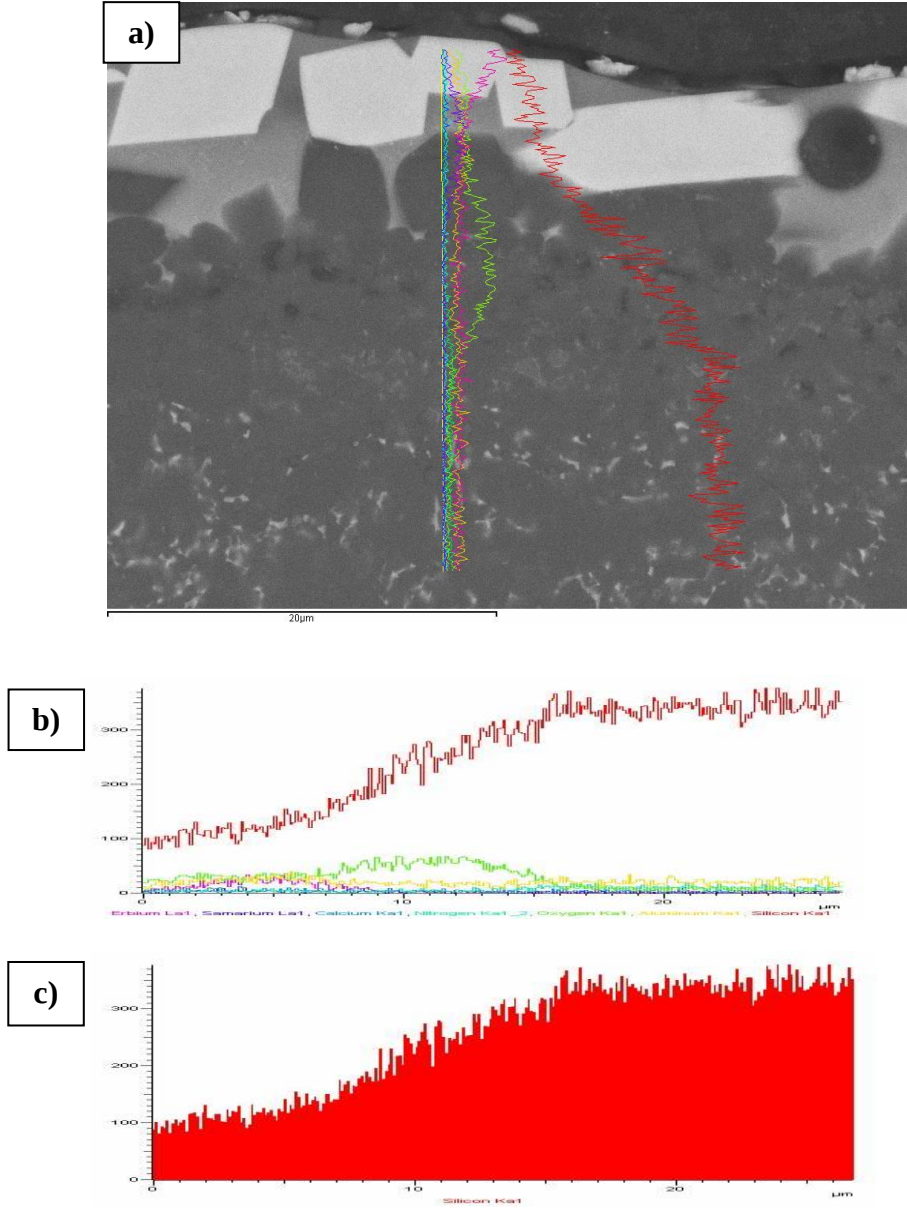
2 numaralı bölge olarak adlandırılan ortadaki tabakada ise sinterleme ilaveleri 1 ve 3 numaralı bölgelere göre daha azdır. Elde edilen sonuçlar ortadaki bölgenin oksidasyon işleminden etkilenen ve sinterleme ilavelerinin tane sınırları fazından yüzeye doğru ayrıldığı geçiş bölgesi olduğunu göstermektedir.

3 numaralı bölge olan en alttaki tabakadan elde edilen miktarsal sonuçlar ise bölgenin oksidasyon işleminden etkilenmeyen ana malzeme olduğunu göstermektedir. 3 farklı bölgeden alınan EDX-alan analizleri, SEM-BSE görüntülerine bakılarak yapılan yorumları doğrulamaktadır.

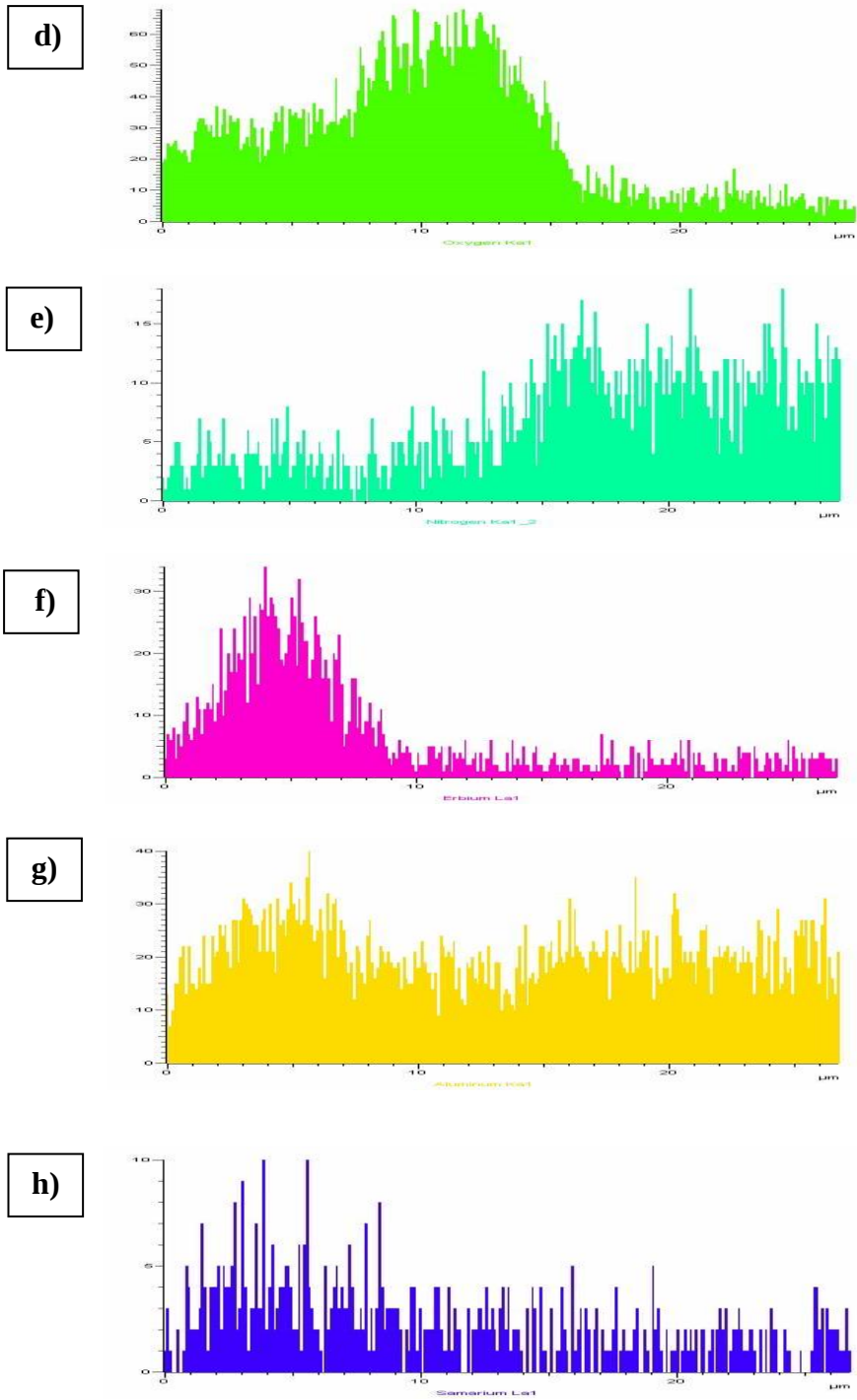
Sinterlendikten sonra direk sürünme testine tabi tutulmuş numunenin kesitinden alınmış 10000X büyütmedeki SEM-BSE görüntüsü üzerinde ana malzeme ve oksit tabakasını içeren çizgi analizi yapılmıştır. Şekil 5.29'de çizgi boyunca numunede olduğu bilinen elementlerin dağılımları incelenmiştir. Elementlerin çizgi boyunca dağılımlarına bakıldığında en yüksek şiddette dağılım gösteren silisyum olduğu görülmektedir. Silisyumun oksijenle birlikte oksit-nitrür arayüzeyde yüksek oranda dağılımı burada koruyucu silika tabakasının oluştuğunu göstererek SEM-BSE görüntülerine ve kimyasal analizlere dayanarak yapılan yorumları desteklemektedir.

Ayrıca beklendiği üzere erbium elementinin oksit tabakasında yüksek şiddette, ana malzemede ise daha düşük şiddette ve homojen dağıldığı

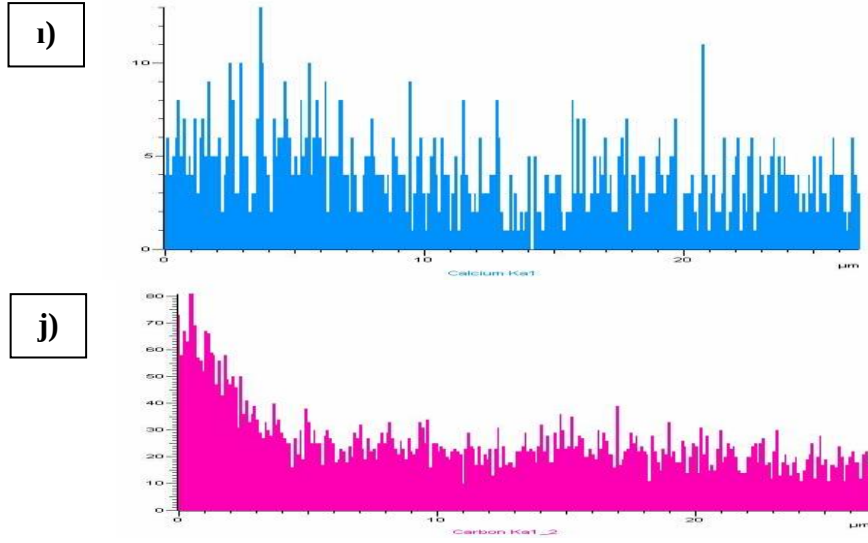
görülmektedir. Ana malzemede bulunan azot ise yine ana malzemede yüksek şiddette dağılıma sahiptir.



Şekil 5.29. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin kesitinde çizgi analizi yapılan bölgeye ait (a) 10000X büyütmedeki SEM-BSE görüntüsü, (b) genel sonuçlar, (c) Si, (d) O, (e) N, (f) Er, (g) Al, (h) Sm, (ı) Ca ve (j) C elementlerinin çizgi boyunca değişim grafikleri (devam)



Şekil 5.29. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin kesitinde çizgi analizi yapılan bölgeye ait (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) genel sonuçlar, (c) Si, (d) O, (e) N, (f) Er, (g) Al, (h) Sm, (i) Ca ve (j) C elementlerinin çizgi boyunca değişim grafikleri (devam)

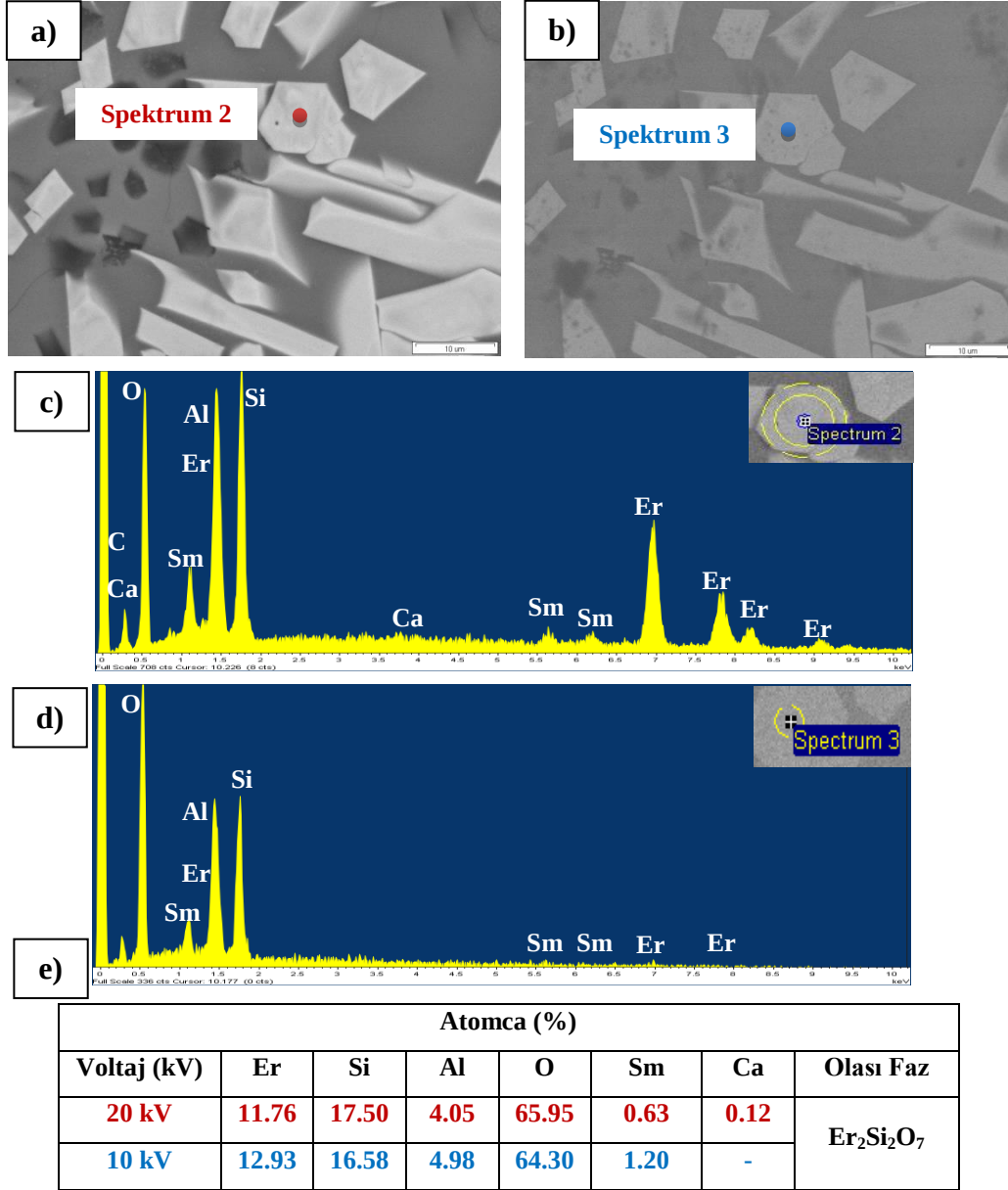


Şekil 5.29. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin kesitinde çizgi analizi yapılan bölgeye ait (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) genel sonuçlar, (c) Si, (d) O, (e) N, (f) Er, (g) Al, (h) Sm, (i) Ca ve (j) C elementlerinin çizgi boyunca değişim grafikleri

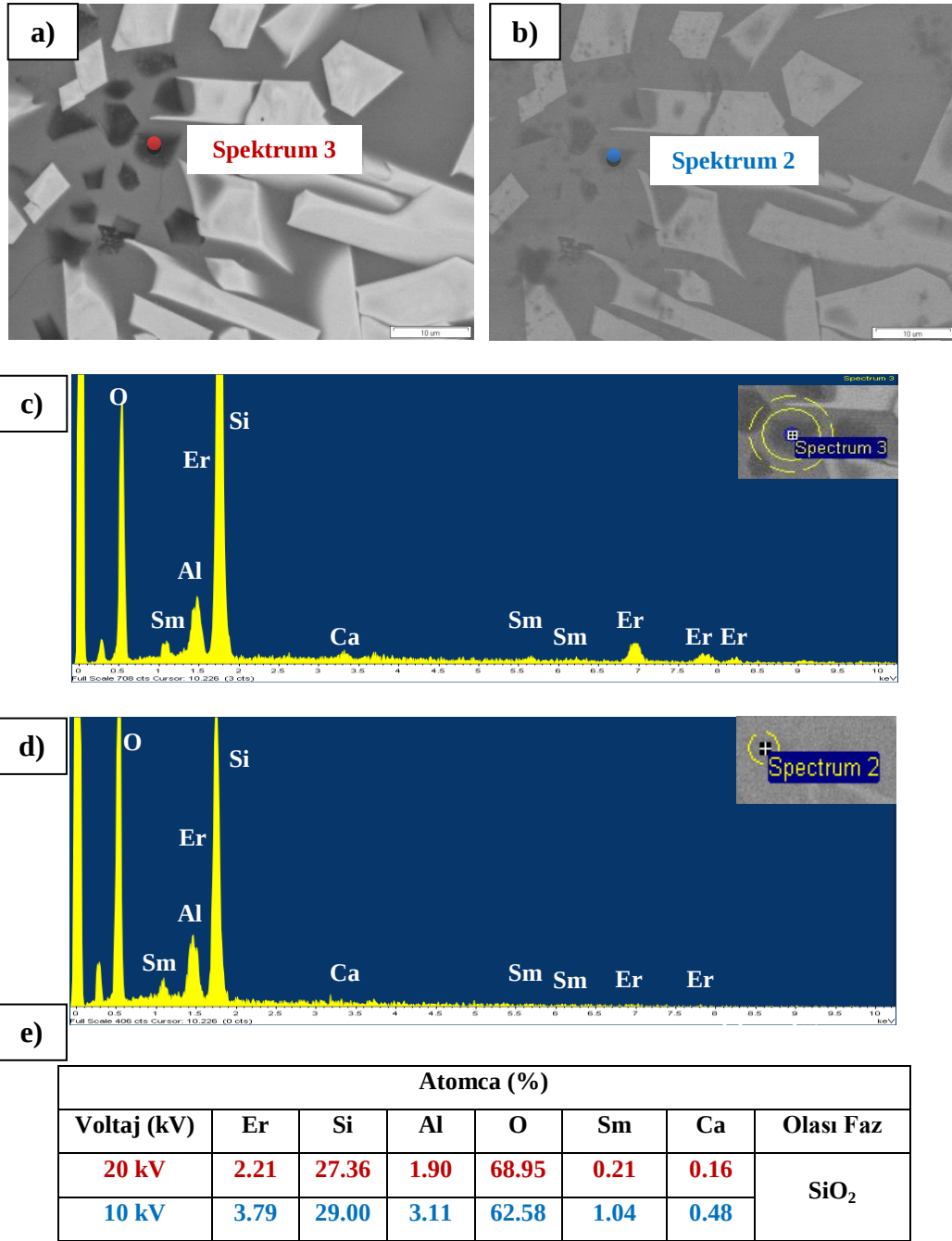
Karbon elementinin oksit tabakasından geçen çizgi boyunca fazla şiddette dağılım göstermesinin sebebi numunenin kalıba alınırken kullanıldığı kalıp malzemesinin karbon dolgulu olmasıdır. Çizgi analizi yapılırken etkileşim alanının kalıp malzemesine de ulaştığı görülmektedir. Bunun dışında ana malzeme SiC katkılı olduğu için karbon ana malzemede çizgi boyunca homojen bir dağılım göstermiştir. Miktarları çok az olan samaryum ve kalsiyum elementlerinin çizgi boyunca dağılımlarına bakıldığında ise diğer elementler kadar net görünmese de oksit tabakasinda ana malzemeye oranla şiddetli bir dağılıma sahip oldukları görülmektedir.

SEM-BSE görüntülerinde de görülen oksit tabakasinda bulunan kristallerin kimyasal kompozisyonlarının belirlenerek XRD analizlerinden elde edilen verilerle uyumluluğunun kontrol edilmesi amacıyla, 4 farklı oksidasyon sistemini temsilen, sinterlendikten sonra sadece sürünme testine tabi tutulmuş numune kullanılmıştır. Kimyasal kompozisyonlarının belirlenmesi için ilk önce oksit tabakasının yüzeyine SEM-EDX nokta analizleri yapılmıştır. Yüzeye yapılan EDX analizleri değişken basınç modunda, 8 mm çalışma mesafesinde yapılmıştır. SEM’de kimyasal analizlerde en büyük problem olan etkileşim hacminin etkisini

azaltmak için görüntülerin alındığı 20 kV ile birlikte 10 kV ‘da da kimyasal analiz yapılmıştır (Şekil 5.30-5.31).



Şekil 5.30. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş Er₂O₃+Sm₂O₃+CaO katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının yüzeyinden (a) 20 kV’da, (b) 10 kV’da alınan SEM-BSE görüntüleri, (c) 20 kV’da, (d) 10 kV ‘da açık renkli çubuksu tanelere yapılan EDX nokta analizleri ve (e) nicel sonuçları



Şekil 5.31. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş Er₂O₃+Sm₂O₃+CaO katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının yüzeyinden (a) 20 kV’da, (b) 10 kV’da alınan SEM-BSE görüntüleri, (c) 20 kV’da, (d) 10 kV ‘da siyah renkli tanelere yapılmış EDX nokta analizleri ve (e) nicel sonuçlar

EDX spektrumlarının sağ üst köşelerinde görünen kesikli beyaz çizgi ile gösterilen daireler etkileşim hacmini iki boyutta göstermektedir. Şekillerden görüleceği üzere hızlandırma voltajının 20 kV'dan 10 kV'ya düşürülmesi ile etkileşim hacmi azalmakta ve yandaki veya alttaki fazdan gelen kimyasal bilgiler en aza indirildiği için daha güvenilir sonuçlar elde edilmektedir. Fakat bunun bir dezavantajı olarak görüldüğü üzere görüntülerin kalitesi düşmüştür. Yapılan analizler sonucunda oksidasyon tabakasından alınan SEM-BSE görüntülerinde açık renkli çubuksu tanelerde Er miktarının koyu renkli kısımlara göre oldukça fazla olduğu gözükmemektedir. Bununla birlikte O ve Si elementlerinin de % miktarlarının fazla olması bu kristallerin XRD analizleri ile belirlenen $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ olduğunun düşünülmesini sağlamıştır. Bununla birlikte Şekil 5.31'de 20 kV ve 10 kV'da yapılan analizler sonucu Si ve O'nun % miktarları bu fazın SiO_2 olduğunu göstermiştir.

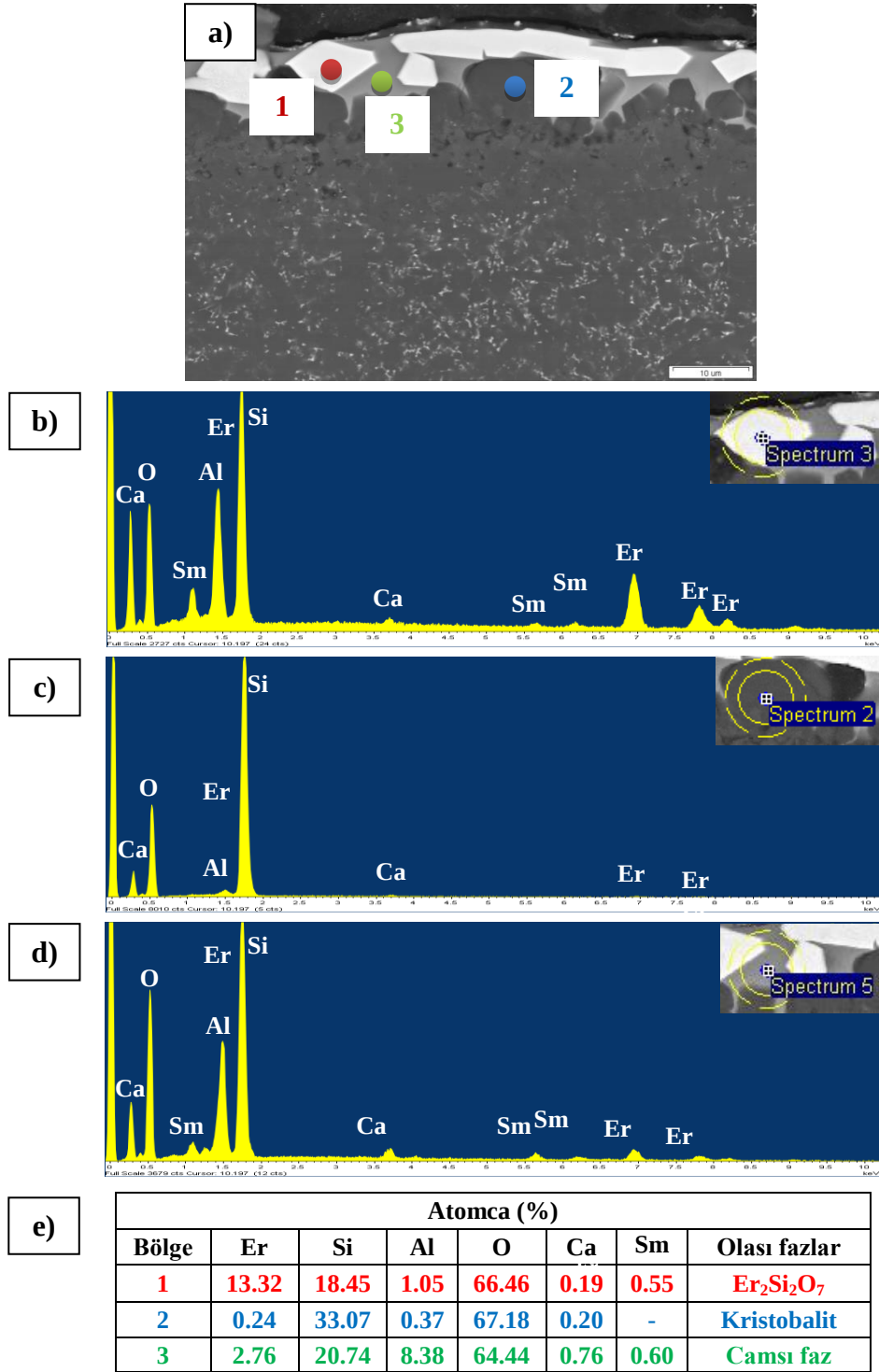
Ancak, halen daha 10 kV ile analiz edildiğinde $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ olduğu düşünülen kristallerde Al, SiO_2 olduğu düşünülen kristallerde ise Er, Sm ve Al miktarlarının azalması beklenirken artış göstermişlerdir. Bunun sebebi büyük bir ihtimalle $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ve SiO_2 tanelerinin yüzeyinin ince bir camsı faz ile kaplanmış olması olabilir. Çünkü hızlandırma voltajının azalması ile etkileşim hacminin azalmasına rağmen toplam hacimde yüzeydeki camsı fazın oranı artmıştır.

Şekil 5.31'de gösterilen analizlerde SiO_2 olarak beklenen siyaha yakın tanede yapılan EDX analizinde Si ve O'nun yanında Er, Al, Sm ve Ca'dan da sinyal gelmektedir. Literatürden bilindiği kadarı ile SiO_2 latisine başka bir atom girmemektedir. Bu nedenle, bu elementleri çıkardığımızda % 29.6 Si varken % 70.4 O mevcuttur. Normalde % 66.7 O ve % 33.33 Si olması gerekir. Ölçümde O'nun fazla olduğu görülmektedir. Bunun da sebebi hafif elementlerin etkileşim hacminin aynı hızlandırma voltajında ağır elementlere göre daha büyük olmasıdır. Sonuç olarak hızlandırma voltajının azaltılması belki alttan ve yandan gelen ve gerçeği yansıtmayan sinyal miktarını azaltırken yüzeyde bulunan ancak BSE görüntüsünde görülmeyen ince camsı fazdan gelen sinyal miktarını artırmıştır.

Farklı hızlandırma voltajlarında oksit tabakasının yüzeyinden alınmış SEM-BSE görüntüleri ve EDX analizleri ile kristallerin açık gri renkli faz içerisinde gömülü oldukları açıkça belirlenmiştir. Bu sebepten dolayı yüzeyden

yapılan EDX analizleri ile oksidasyon sırasında oksit tabakasında oluşmuş olan kristallerin kimyasal kompozisyonları tam olarak belirlenememiştir.

Kesitten yapılan EDX analizleriyle, parlatmanın da etkisiyle açık gri renkli faz etkisini azaltarak sinyalin sadece kristallerden gelmesi hedeflenmiştir. Şekil 5.32 (a)'da 5000X büyütmede kesitten alınmış SEM-BSE görüntüsü yer almaktadır. Şekil 5.32 (b), (c) ve (d)'de ise üç farklı faza yapılan SEM-EDX nokta analizlerine ait spektrumlar yer almaktadır. 1. bölge olarak adlandırılan çubuksu açık renkli tanede Er, Si, O, Sm elementlerinin varlığı ve atomca % miktarları bu fazın erbium silikat ($\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) olduğunu göstermektedir. Şekil 5.32 (b) de spektrumun sağ üst köşesinde gösterilen etkileşim alanına bakıldığında sinyalin sadece açık renkli taneden değil gri ve siyah fazdan da geldiği ve dolayısıyla diğer elementlerin bu bölgelerden geldiği söylenebilir. Samaryum elementinin atomik çapı Er'den büyük olduğu için oksidasyon süresince oksit tabakasında oluşan dopant-silikat fazı içerisinde bulunmasına rağmen kafes bozulmasına uğrar ve XRD analizinde belirlenemez. Bu sonuçlar doğrultusunda çubuksu açık renkli fazın $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ olduğunu, 2. bölge olarak adlandırılan yuvarlak siyah renkli bölgede bulunan Si ve O elementlerinin atomca yüzdeleri fazın kristobalit olduğunu ve son olarak açık gri renkli olan 3. bölgede bulunan elementler ise fazın camsı faz olduğunu göstermektedir.



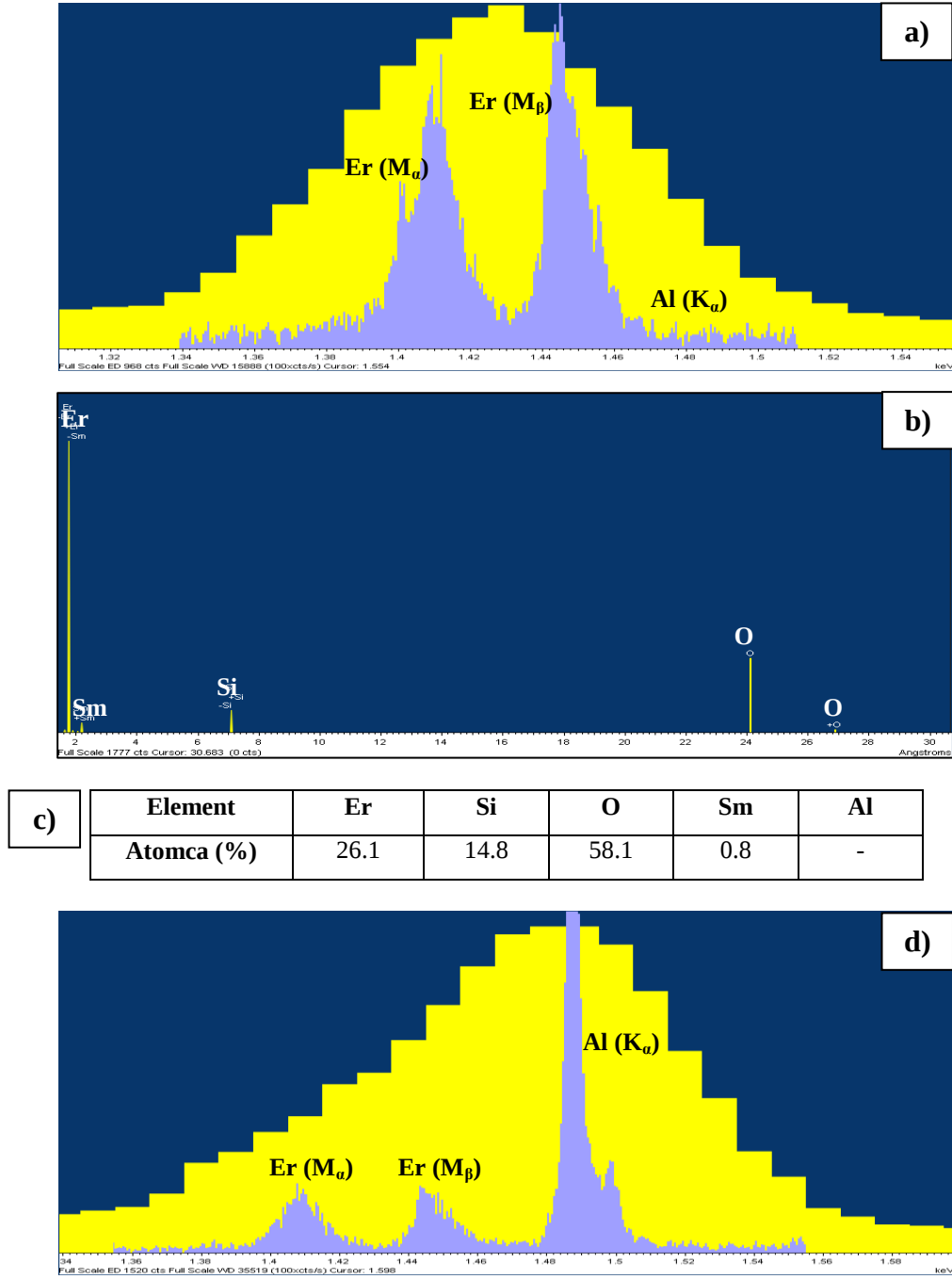
Şekil 5.32. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş numunenin kesitinden alınmış (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) 1, (c) 2, (d) 3 bölgelerine ait SEM-EDX analizleri ve (e) nicel sonuçlar

Birinci bölge olarak adlandırılan $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazına yapılan EDX analizinde Al elementinin de bulunduğu spektrumdan ve nicel sonuçlardan görülmektedir. Şekil 5.32 (b)'de gösterilen etkileşim hacmine bakıldığında sinyalin sadece taneden değil çevresinden de geldiği anlaşılmaktadır. Bu durumda, Al elementinin $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazının çevresinde bulunan camsı fazdan geldiği söylenebilir. Ancak sadece EDX analizi ile bundan emin olmak yerine EDX-WDX birlikte kullanım modu uygulanarak Al elementinin $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ tanesinde bulunup bulunmadığı araştırılmıştır.

EDX spektrumunda, 1.34-1.54 eV enerjileri arasında bulunan Al K_α piki ile Er M_β piki EDX'in ayırma gücünün kötü olması nedeniyle çakışmaktadır. Bu nedenle Al'nin var olup olmadığını anlamak için ve daha iyi nicel analiz yapabilmek için EDX-WDX analizi birleşik kullanılmıştır. Bunun sonucunda çakışan pikte Er elementinin M_α ve M_β pikleri bulunurken Al K_α pikinin bulunmadığı görülmüştür (Şekil 5.28 (a)). EDX-WDX birlikte kullanımı normal modda, 15 mm çalışma mesafesi, 120 μm açıklık boyutu, yüksek akım ve 20 kV hızlandırma voltajı mikroskop parametrelerinde gerçekleştirilmiştir.

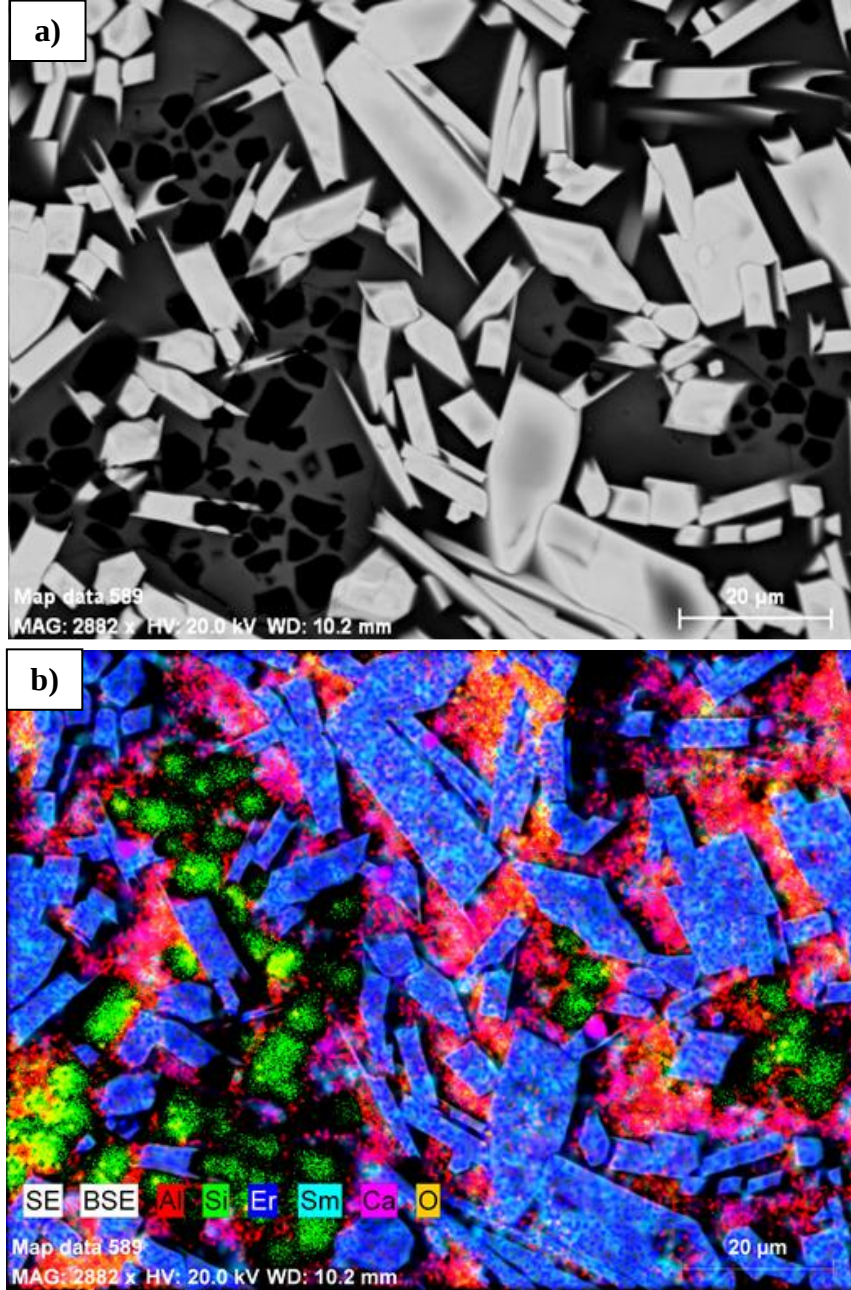
Bu durumdan emin olabilmek için bir de $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ tanesine WDX ile nicel analiz yapılmıştır. Şekil 5.33 (b)'de yapılan WDX nicel analizinden elde edilen spektrum yer almaktadır. Nicel sonuçlara göre tanede atomca % 26.1 Er, %14.8 Si, % 0.8 Sm ve % 58.1 O olduğu belirlenirken Al elementinden geçerli bir miktar elde edilememiştir. Nicel analiz ile elde edilen atomca miktarsal sonuçlar EDX analiz sonuçlarıyla tam olarak uyumlu olmasa da destekler niteliktedir. WDX nicel analizi normal modda 30 kV hızlandırma voltajı, 15 mm çalışma mesafesi ve 120 μm çalışma mesafesi seçilerek yapılmıştır.

Camsı faza ait olan EDX spektrumunda da 1.34-1.54 eV enerjileri arasında Er ve Al elementleri çakışmıştır. Spektrumda sarı renge sahip pik WDX ile taranıp mor olarak verildiğinde Er piklerinin yanı sıra Al pikinin de varlığı belirlenmiştir. Buradan hareketle WDX tekniğinin daha duyarlı bir teknik olduğunu söylenebilir. (Şekil 5.33 (d)).



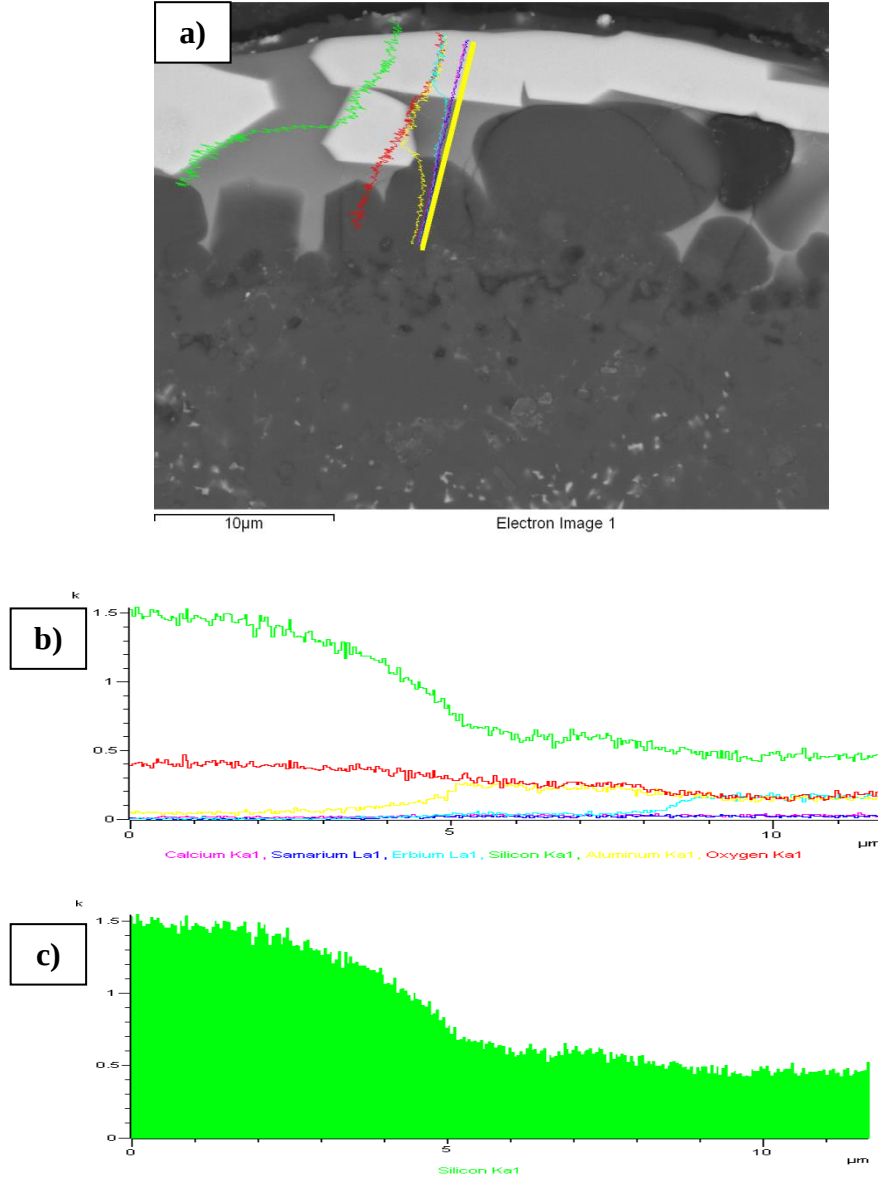
Şekil 5.33. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasında bulunan $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ kristaline yapılan SEM-EDX analizi ile elde edilen spektrumda çakışan (a) Al ve Er piklerinin WDX tekniği ile ayrıştırılması (b) $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazına yapılan WDX kantitatif analiz spektrumu, (c) nicel sonuçları ve (d) camsı faza yapılan EDX analizi ile elde edilen spektrumda çakışan Al ve Er piklerinin WDX tekniği ile ayrıştırılması.

EDX nokta ve WDX analizlerinden sonra bir de oksit tabakasının yüzeyine SEM-EDX haritalama tekniği uygulanarak nokta analizleri ile belirlenmiş elementlerin oksit yüzeyindeki dağılımları incelenmiştir (Şekil 5.34).

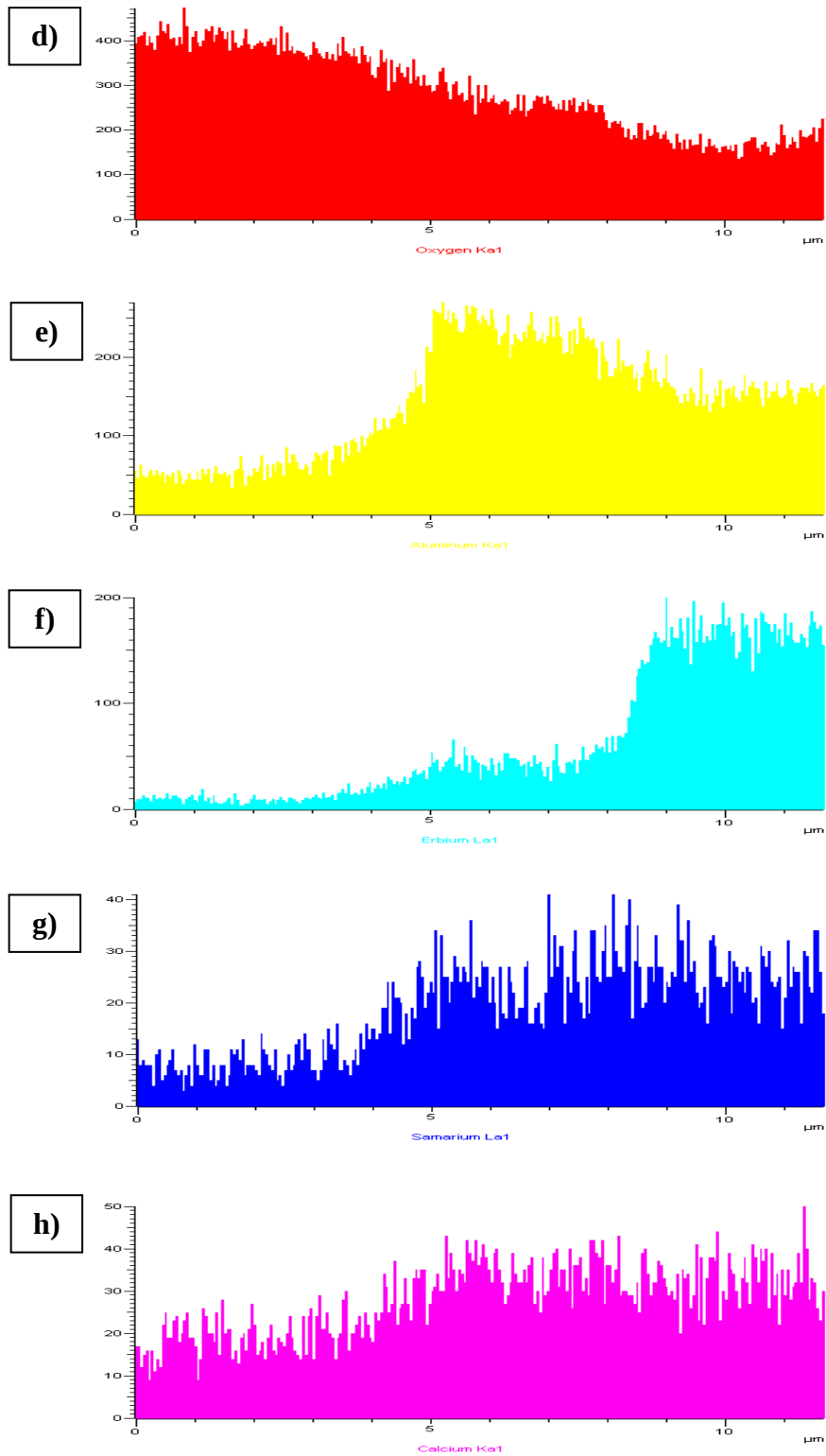


Şekil 5.34. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının yüzeyine ait (a) SEM-BSE görüntüsü ve (b) Al, Si, Er, Sm, Ca ve O elementlerinin dağılımlarını birlikte gösteren harita

1400 °C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş numunenin oksit tabakasına EDX-haritalama tekniği uygulandıktan sonra aynı numunenin oksit tabakasına kesitinden EDX- çizgi analizi yapılarak elementlerin çizgi boyunca dağılımları incelenmiştir (Şekil 5.35)



Şekil 5.35. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının kesitine çizgi analizi yapılan bölgeye ait (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) genel sonuçlar, (c) Si, (d) O, (e) Al, (f) Er, (g) Sm, (h) Ca elementlerinin çizgi boyunca değişim grafikleri (devam)



Şekil 5.35. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının kesitine çizgi analizi yapılan bölgeye ait (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) genel sonuçlar, (c) Si, (d) O, (e) Al, (f) Er, (g) Sm, (h) Ca elementlerinin çizgi boyunca değişim grafikleri

Çizgi analizi sonuçlarından, silisyum ve oksijenin çizgi boyunca kristobalit kristali üzerinde, alüminyum ve kalsiyumun camı faz üzerinde erbium ve samaryumun ise $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ kristali üzerinde yüksek şiddette dağılım gösterdiği sonucu çıkarılmaktadır. Dopantça zengin camı faz içerisinde varlığı belirlenen erbium ve samaryum camı fazı içeren çizgi boyunca $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ kristaline oranla daha düşük şiddette dağılım göstermiştir. EDX çizgi analizi ve haritalama tekniklerinin nicel analizleri doğruladıkları görülmektedir.

5.3.3. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının TEM ile analizi

Numunenin TEM analizlerinin yapılmasının amacı oksit tabakasında bulunan fazların kompozisyonlarından emin olmaktır. $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ve kristobalit olduğu düşünülen fazlarda SEM-EDX ile ağırlıkça % 1'den fazla elde edilen Al elementinin var olup olmadığından emin olabilmek için STEM-EDX yöntemiyle analizleri yapılmıştır (Şekil 5.36-5.38). Numunenin inceliğinden kaynaklı olarak geçirimli elektron mikroskobunda, taramalı elektron mikroskobunda görüntüleme tekniklerini ve kimyasal analizi büyük ölçüde etkileyen etkileşim hacminin etkisi büyük ölçüde azaltılarak daha güvenilir sonuç elde edilmesi hedeflenmiştir.

Numunenin TEM analizleri için hazırlanma aşamasında oksit tabakası ana malzemeden kazınarak toz haline getirilmiştir. Daha sonra tane boyutunu küçültmek amacıyla toz numune değirmende öğütülmüştür. Hazırlanan tozlar alkol içerisinde seyreltilip bakır grid üzerine damlatılmıştır.

Şekil 5.36'da $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ kristalinin STEM modunda alınmış görüntüsü üzerine yapılmış EDX nokta analizine ait nitel ve nicel sonuçlar görülmektedir. STEM-EDX nitel ve nicel sonuçlarına göre $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazında Er, Si, O ve Sm elementleri bulunmaktadır. Her ne kadar Er elementi ve O elementine ait ağırlıkça % miktarları formülasyon hesaplamalarından ve SEM-EDX-WDX nicel sonuçlarından miktarsal olarak biraz farklı çıksa da yine de sonuçlar genel olarak XRD ve SEM analizleri sonuçlarını destekler niteliktedir.

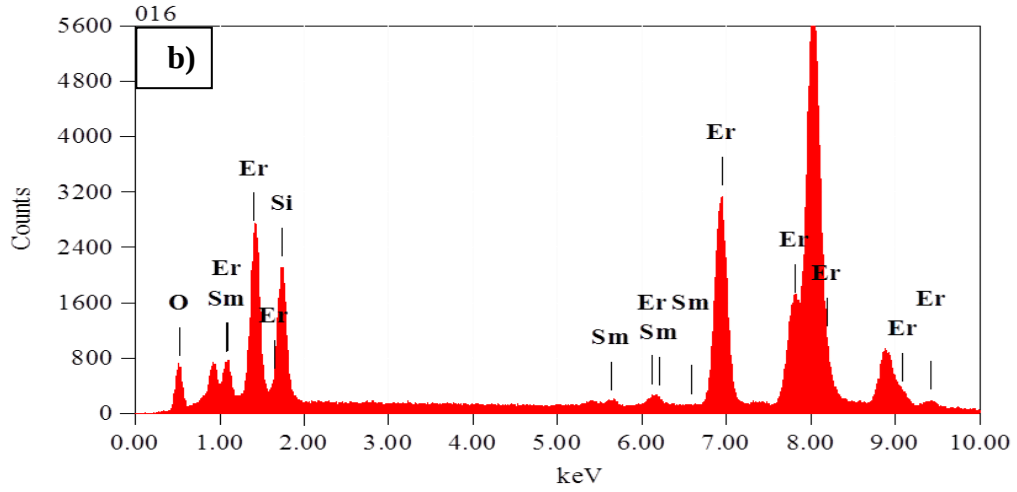
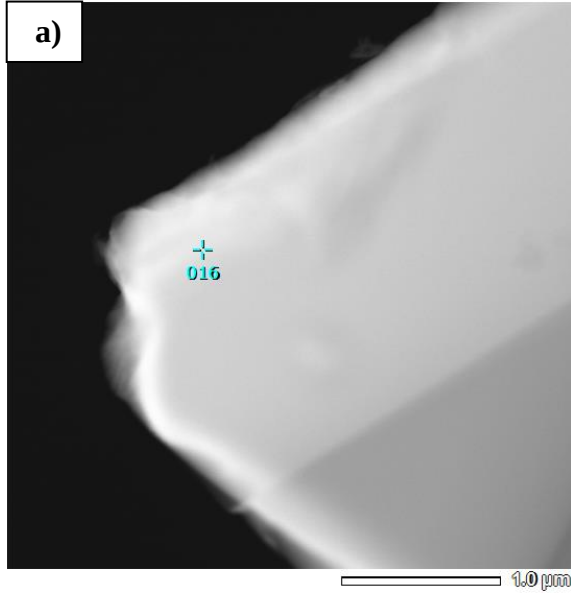
Al elementinin ise STEM-EDX analiziyle fazda yer almadığı anlaşılmıştır. Ancak Al'nin var olup olmadığından emin olmak için bir de EELS tekniği

kullanılmıştır. Şekil 5.36 (d) 'de görülen EELS spektrumunda Al elementinin pikinin bulunmadığı görülmektedir. Burada diğer EELS spektrumlarından farklı olarak sonuçtan emin olabilmek için spektrum arka plan giderilmesi yapılmamıştır. Şekil 5.36 (e) ve (f) ise sırasıyla O ve Si elementlerine ait EELS sonuçlarını göstermektedir.

Şekil 5.37'de ise kristobalit fazına yapılmış STEM-EDX sonuçları yer almaktadır. Nicel sonuçlar XRD, SEM-BSE ve SEM-EDX sonuçlarını destekleyerek beklenildiği gibi çıkmıştır.

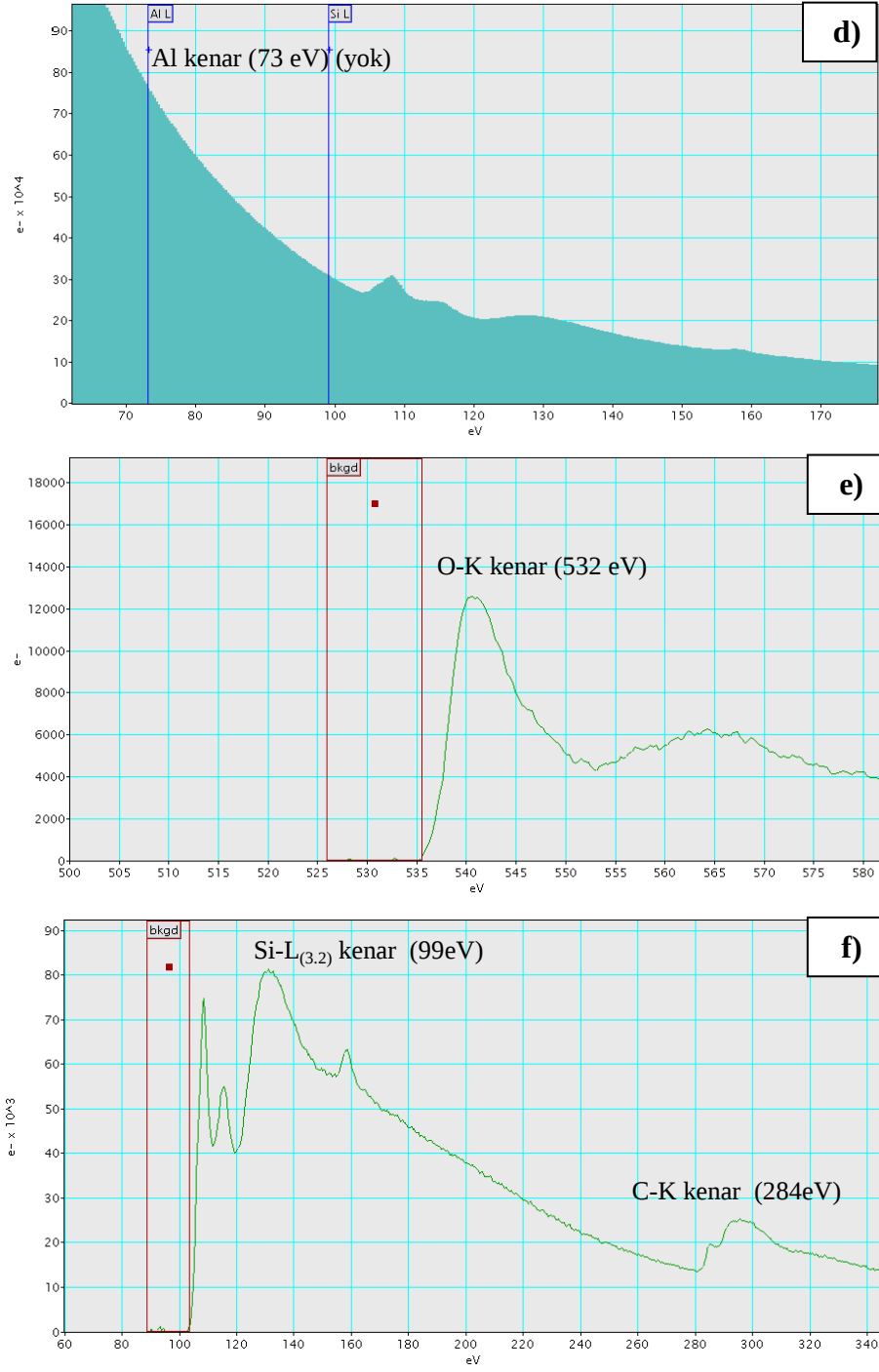
Oksit tabakasında yer alan camsı faza yapılan STEM-EDX nokta analiz sonuçları da Şekil 5.38'de gösterilmektedir. Erbiumca zengin alumino- silikat fazı olarak da adlandırılabilen camsı fazın nicel sonuçlarının da SEM-EDX-WDX sonuçlarını desteklemektedir.

TEM analizlerinin, fazların belirlenmesi için kullanılan XRD ve oksit tabakasında görülen kristallerin belirlenmesi için kullanılan SEM-BSE ve SEM-EDX-WDX analizlerini desteklediği sonucu ortaya çıkmıştır. Bu durumun diğer dopant katkılı SiAlON sistemlerinin oksit tabakalarına ait sonuçlar için de temsili olduğu varsayılmaktadır.

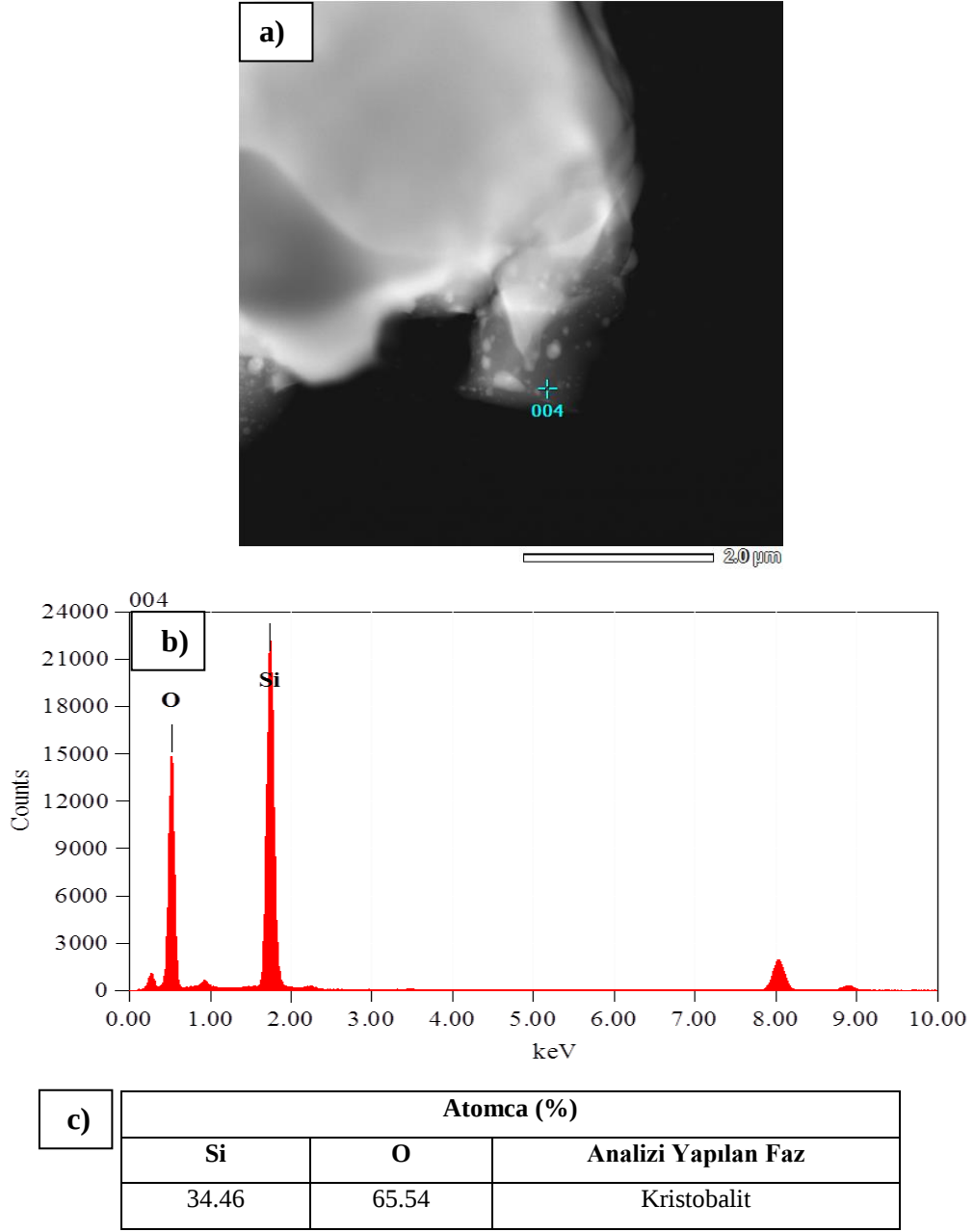


c)	Atomca (%)					Analizi Yapılan Faz
	Er	Si	O	Sm	Al	
	34.57	32.65	30.69	2.08	-	$\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

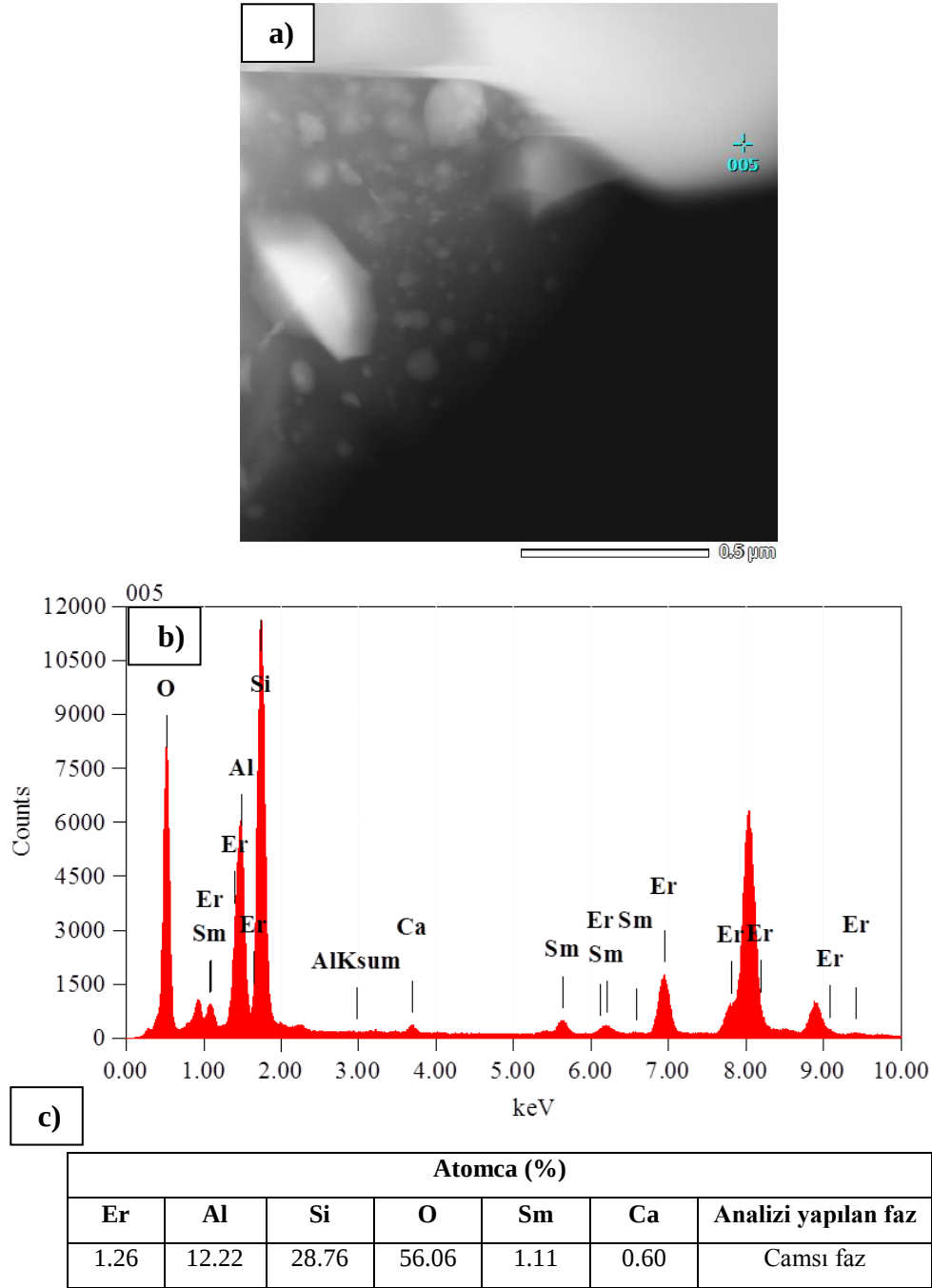
Şekil 5.36. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulması sonucu oluşan oksit tabakasında bulunan $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazına ait (a) STEM görüntüsü (b) EDX spektrumu (c) nicel sonuçlar, (d) EELS spektrumu, (e) O ve (f) Si elementlerine ait EELS spektrumları (devam)



Şekil 5.36. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulması sonucu oluşan oksit tabakasında bulunan $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazına ait (a) STEM görüntüsü, (b) EDX spektrumu, (c) nicel sonuçlar, (d) EELS spektrumu, (e) O ve (f) Si elementlerine ait EELS spektrumları



Şekil 5.37. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulması sonucu oluşan oksit tabakasında bulunan kristobalit fazına ait (a) STEM görüntüsü, (b) EDX spektrumu ve (c) nicel sonuçlar



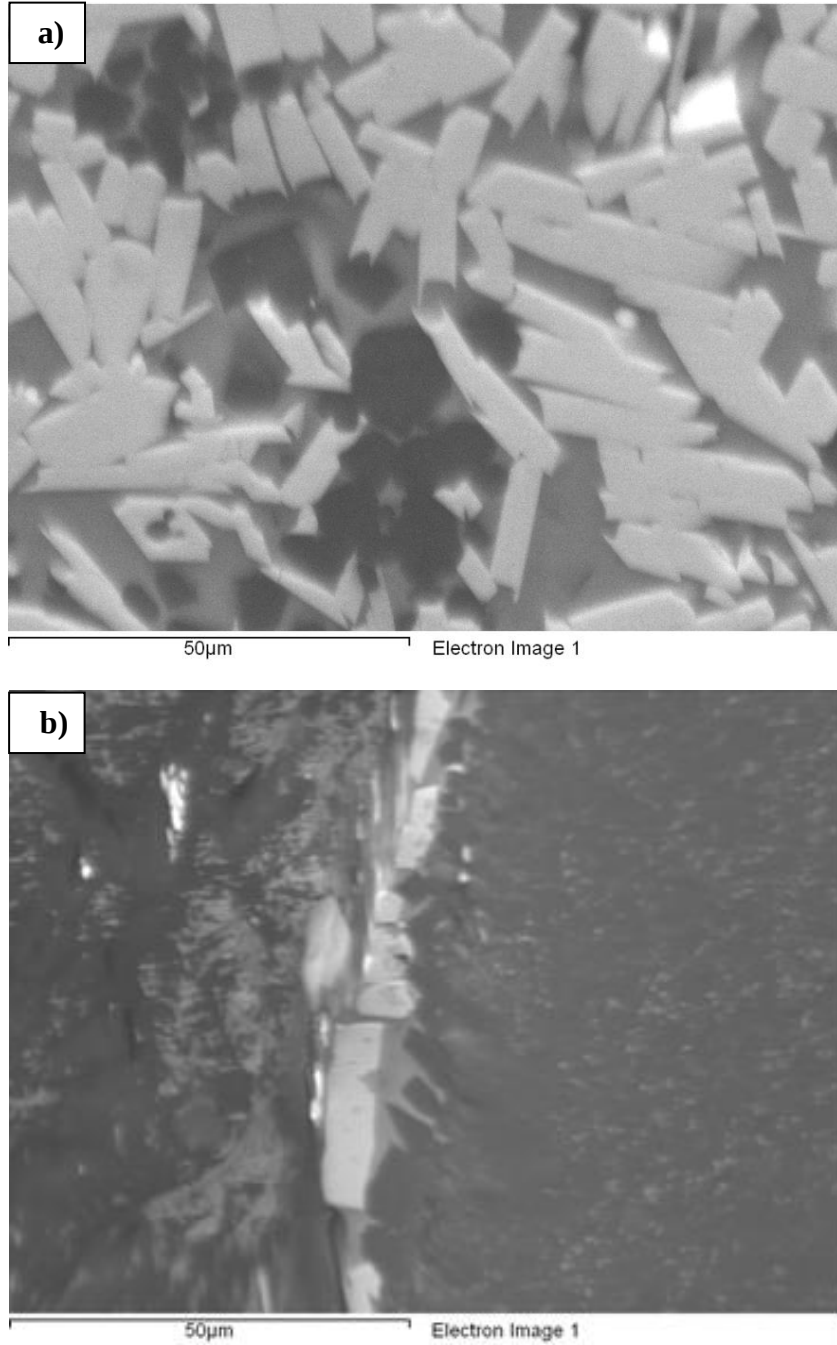
Şekil 5.38. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulması sonucu oluşan oksit tabakasında bulunan camsı faza ait (a) STEM görüntüsü, (b) EDX spektrumu ve (c) nicel sonuçlar

5.3.4. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının EBSD ile analizi

$\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksidasyon tabakasında bulunan kristaller ve kompozisyonları XRD, SEM-BSE, SEM-EDX-WDX ve TEM teknikleri kullanılarak belirlendikten sonra numuneler sıcak kalıba alınarak EBSD analizleri için hazırlanmışlardır. Kalıba alınan numuneler otomatik parlatma cihazı ile kontrollü bir şekilde parlatılarak hem kaliteli kırınım deseni elde edebilmek hem de yüzeydeki topografyayı olabildiğince azaltmak hedeflenmiştir. EBSD analizleri için 4 farklı oksidasyon sistemini temsilen yine sinterlemeden sonra direk sürünme testi uygulanmış olan numune seçilmiştir.

EBSD ile $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksidasyon tabakasının hem yüzeyden hem de kesitten analizleri yapılmıştır (Şekil 5.39- Şekil 5.42). Şekil 5.38 (a) ve (b)'de EBSD analizi sırasında oksit tabakasının 3600X büyütmede yüzeyinden ve kesitinden alınan SEM-BSE görüntüleri yer almaktadır.

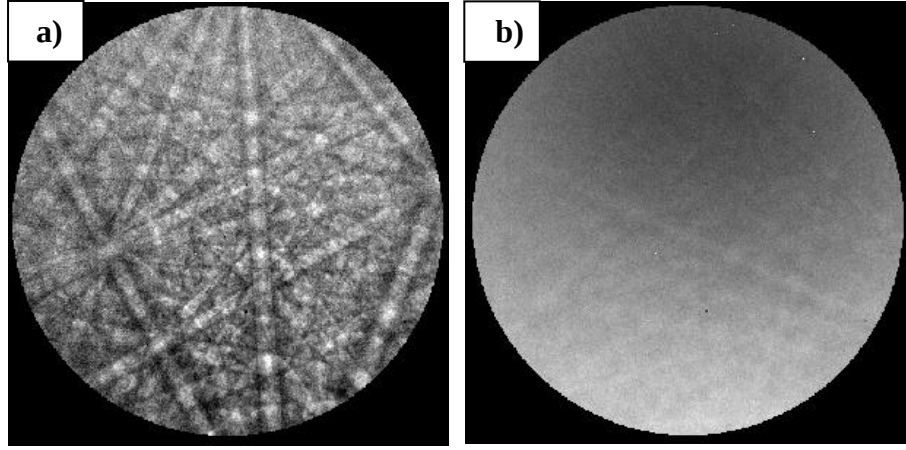
Oksit tabakasının yüzeyinden yapılan EBSD analizleri numune kaplanmadan değişken basınç modunda, 120 μm açıklık, 25 kV hızlandırma voltajı, yüksek akım ve 16.5 mm çalışma mesafesinde gerçekleştirilmiştir. Oksit tabakasının kesitinden yapılmış EBSD analizi ise yüzeyden yapılan analizle aynı şartlarda gerçekleştirmeye çalışıldığında değişken basıncın olumsuz etkisinden dolayı $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ve SiO_2 kristallerinin her ikisinden de kırınım deseni elde edilememiştir. Bu sebeple kesitten kalıba alınıp koloidal silika aşamasına kadar sırasıyla su, 9 μm , 6 μm , 3 μm ve 1 μm 'lik solüsyonlarla parlatılmış olan numune altınla kaplanmıştır. Kaplamadan sonra parlatmanın son aşaması olan koloidal silika ile parlatma yapılarak kaplama malzemesinin yüzeyden giderilerek poroziteler içerisinde kalmaları sağlanmıştır. Poroziteler içerisinde kalan altın taneleri EBSD analizi sırasında şarjlanmayı engellemeye yeterli gelmiştir. Oksit tabakasının kesitinden yapılmış EBSD analizi yüksek vakumda, 120 μm açıklık, 15 kV hızlandırma voltajı, yüksek akım ve 16.5 mm çalışma mesafesinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.39. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasına yapılan EBSD analizi için (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM-BSE görüntüleri

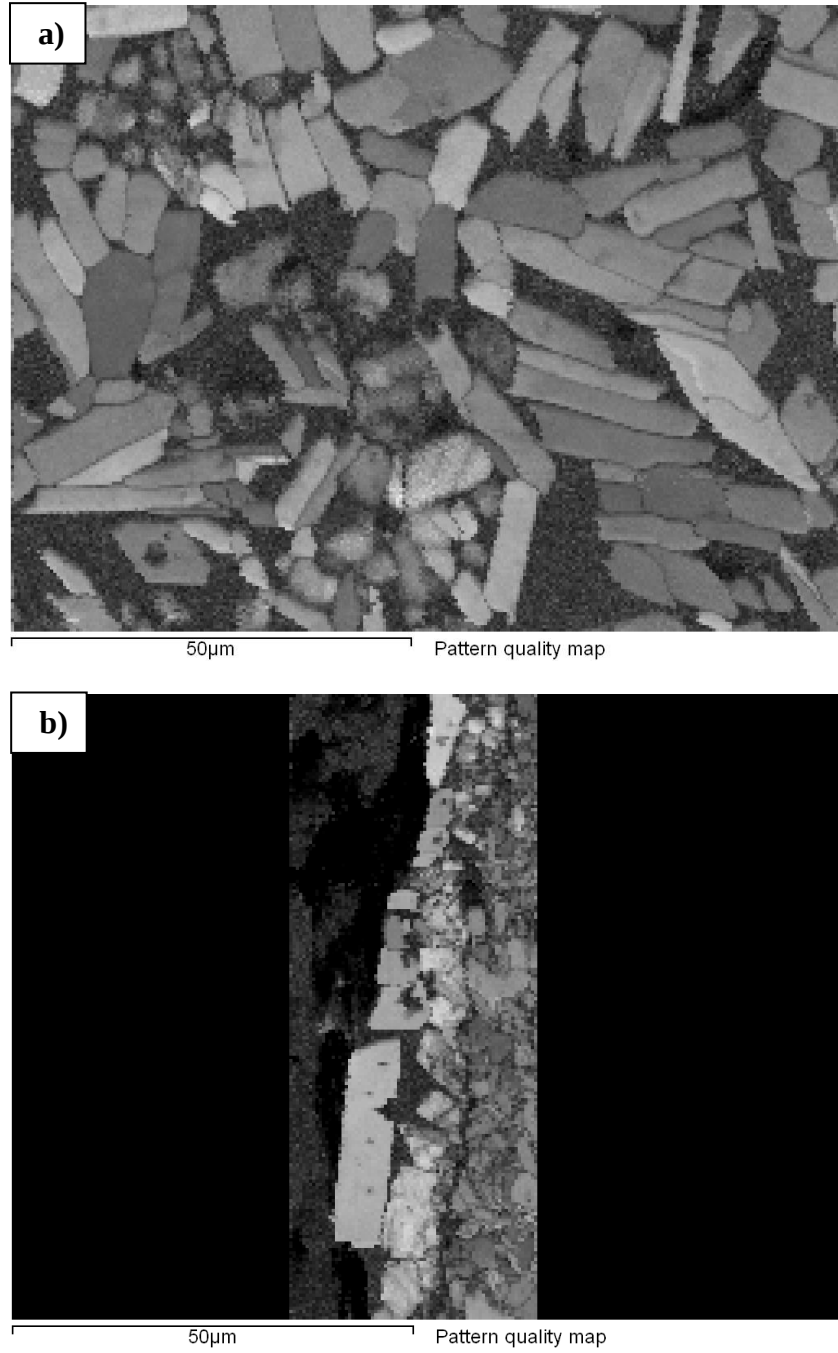
Şekil 5.40'da ise $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ve kristobalit fazlarından elde edilen kırınım desenleri görülmektedir. $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazından elde edilen kırınım deseni kalitesi kristobalitten elde edilenden daha kalitelidir. Bunun sebebi olarak $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ile

kristobalit fazlarının yapılarının birbirinden farklı olması gösterilebilir. $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ kristallerinden kaliteli kırınım deseni elde edilmesini sağlayan parlatma prosedürü kristobalit kristalleri için doğru olmayabilir. Bir başka neden de oksit yüzeyinin parlatılmasına rağmen kristobalit kristallerinin üzerinde nanometre kalınlığında camsı faz tabakasının kalmış olabileceği olabilir. Ancak yine de kristobalit kristallerinden elde edilen kırınım deseni EBSD analizinden veri elde edebilmek için yeterli gelmiştir. XRD analizinde amorf yapısından dolayı belirlenemeyen camsı faz EBSD analizinde de çözümlenmeyerek haritalarda siyah renkle gösterilmiştir.



Şekil 5.40. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasına yapılan EBSD analizi sırasında (a) $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ve (b) kristobalit kristallerinden elde edilen kırınım desenleri

Şekil 5.41 oksit tabakasının yüzeyinden ve kesitinden yapılan EBSD analizi ile elde edilen desen kalite haritalarını göstermektedir. Desen kalite haritası SEM-BSE, SEM-SE görüntüleri ile tespit edilemeyen bilgileri içerebilmektedir. Yüzeyden çekilmiş SEM-BSE görüntüsünün ortasında bulunan büyük kristobalit tanesine, desen kalite haritasında bakıldığında aslında tek tane olmadığı küçük tanelerden oluştuğu görülmektedir. Normal SEM görüntülerinde görülemeyen bazı detayların EBSD desen kalite haritası ile gözlemlenebildiği bu örneklerle gösterilmektedir.



Şekil 5.41. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasına yapılan EBSD analizi için (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan desen kalite haritaları

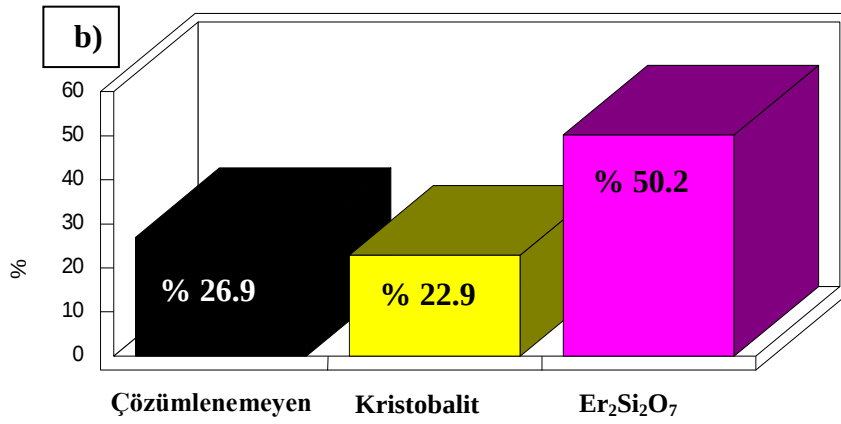
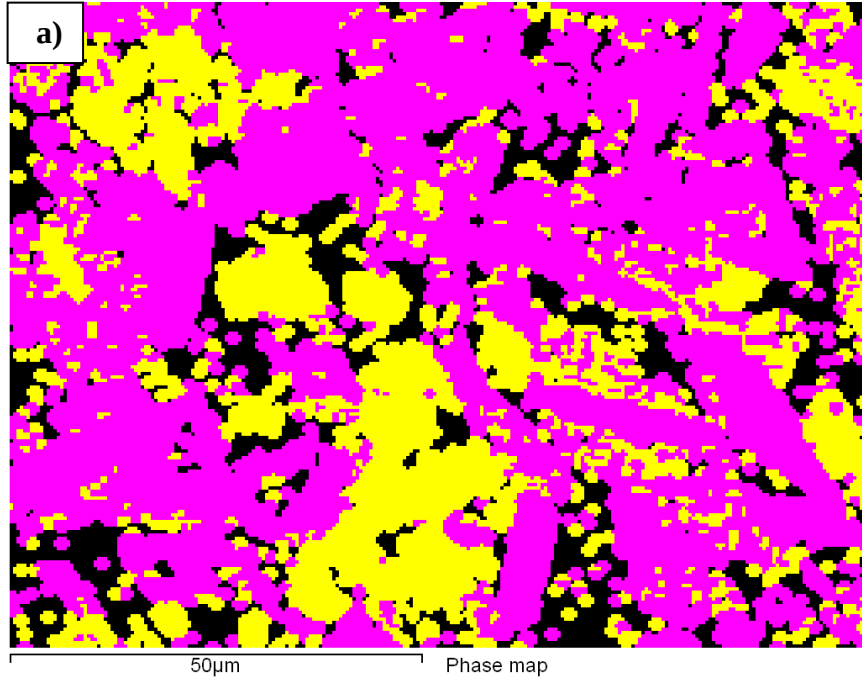
Kesitten elde edilen desen kalite haritasına bakıldığında oksit tabakasında yer alan $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ve kristobalit kristallerinin EBSD tarafından çözündüğü görülmektedir. SEM-BSE görüntülerinden görülen ve oksidasyon sırasında oksit-nitrür arayüzeyde oluşarak oksijenin içeri, azotun dışarı difüzyonunu engelleme işlevi gören silika tabakası da desen kalite haritasında çözünmüştür. Desen kalite haritasına bakarak silika tabakasının çoğunlukla yoğun ve kesintisiz olduğu ancak aralarda boşluklar içerdiği söylenebilir. Silika tabakasının aralarında bulunan boşluklar oksidasyona karşı koruyucu işlevini görmesini engellemektedir.

Yüzeyden ve kesitten yapılan faz analizi ile elde edilen faz haritası ve fazların miktarları Şekil 5.42’de gösterilmektedir. Faz analizlerinde $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazı pembe, kristobalit fazı ise sarı renkle gösterilmektedir. EBSD tarafından çözünemeyen amorf camsı faz ve poroziteler siyah renkle gözükmemektedir.

Oksit tabakasının yüzeyinden elde edilen faz haritası ile % 50.2 $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazı, % 22.9 kristobalit ve % 26.9 civarında amorf faz olduğu belirlenmiştir. Ancak kristobalit fazının ana malzemeye daha yakın olduğu düşünüldüğünde miktarsal analizin sağlıklı olmadığı görülmektedir.

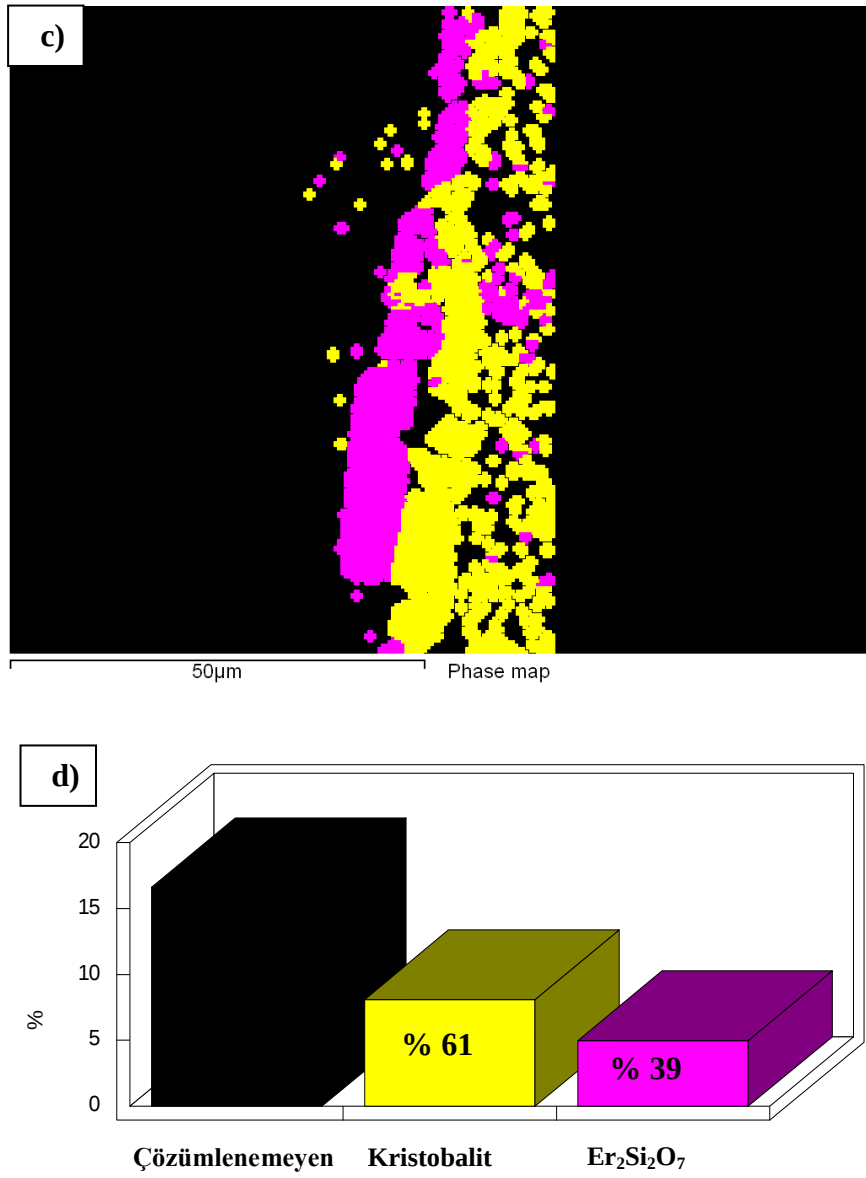
Sonuç olarak, EBSD sadece farklı fazların dağılımını vermiştir. Bu nedenle kesitten yapılacak analizler daha sağlıklı sonuçlar verebilir. Ayrıca, kesitten yapılan analizde de vakum ve ana malzemeyi temsil eden siyah renk çıkarıldığında % 31 $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ve % 61 kristobalit fazları içerdiği belirlenmiştir.

EBSD yöntemiyle fazların ve miktarlarının belirlenmesine yönelik çalışmalara yön verebilmek ve elde edilen sonuçların doğruluklarını birden fazla teknikte ortaya koyabilmek amacıyla Rietveld yöntemi ile nicel analizde kullanılan MAUD yazılımına başvurularak oksit tabakasında bulunan kristallerin miktarları belirlenmeye çalışılmıştır. MAUD programının kullanılabilmesi için ilk önce XRD çekimi yapılarak malzemede bulunan fazlar tespit edilmiş ve bunların kristalografik özelliklerini belirten PDF kartları alınarak XRD analiz sonuçları uygun formatta MAUD programına yüklenir. Daha sonra MAUD programına XRD analiz sonuçlarında verilen fazların özellikleri teker teker girilir. XRD dorukları belirlenir ve fazların miktarları yazılıma hesaplatılır.



Şekil 5.42. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca sürünme testine tabi tutulmuş Er₂O₃+Sm₂O₃+CaO katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasının (a) yüzeyine yapılan EBSD analizi ile elde edilen faz haritası, (b) faz miktarları, (c) kesitten yapılan EBSD analizi ile elde edilen faz haritası ve (d) faz miktarları (devam)

Tüm sistemlerin oksit tabakalarında bulunan fazların miktarlarını hesaplamak için MAUD programı kullanılmış olsa da dopantça zengin olan silikat ve kristobalit kristallerinde yönlenme olduğu için sağlıklı sonuç alınamamıştır.

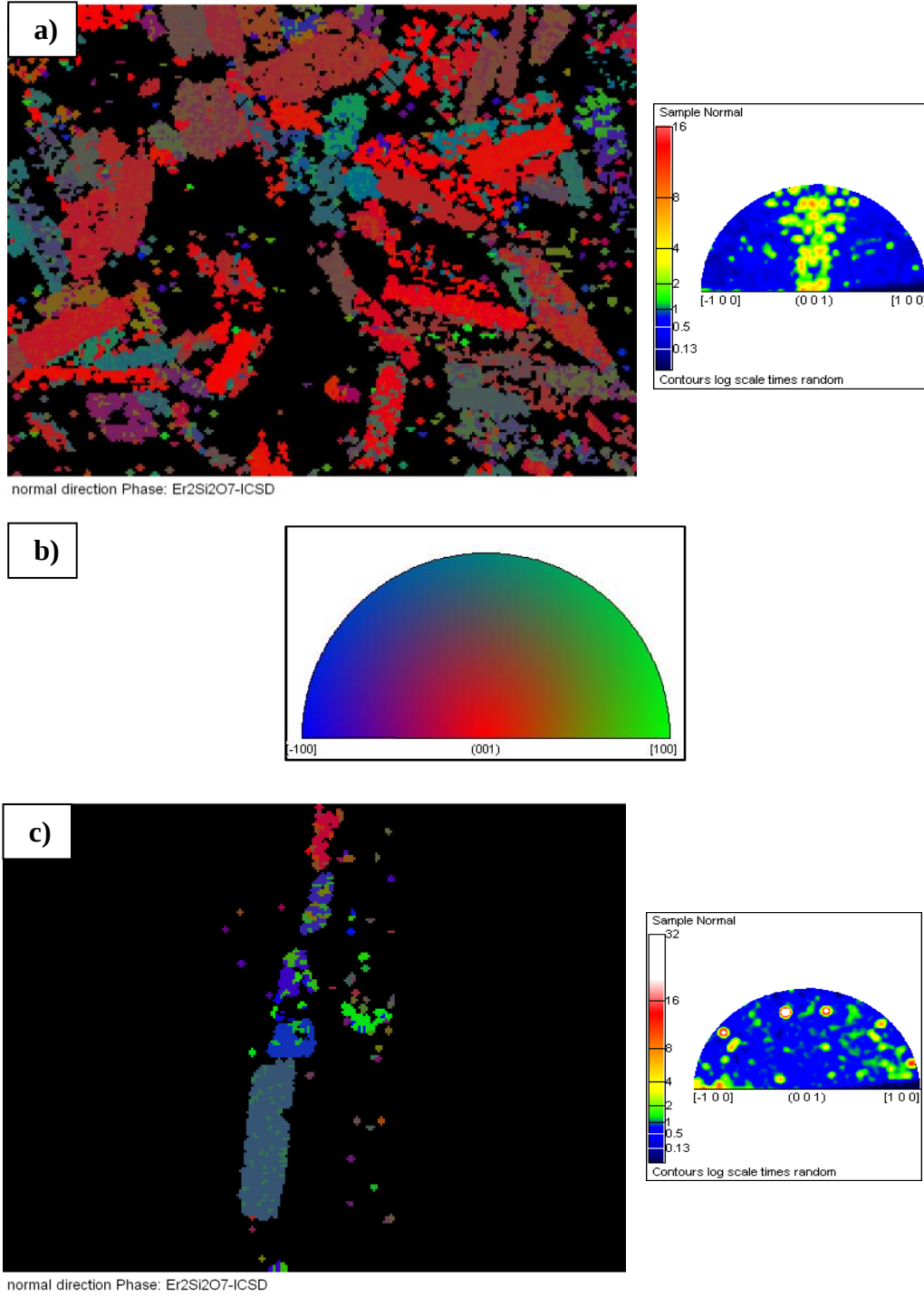


Şekil 5.42. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuş Er₂O₃+Sm₂O₃+CaO katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasının (a) yüzeyine yapılan EBSD analizi ile elde edilen faz haritası, (b) faz miktarları, (c) kesitten yapılan EBSD analizi ile elde edilen faz haritası ve (d) faz miktarları

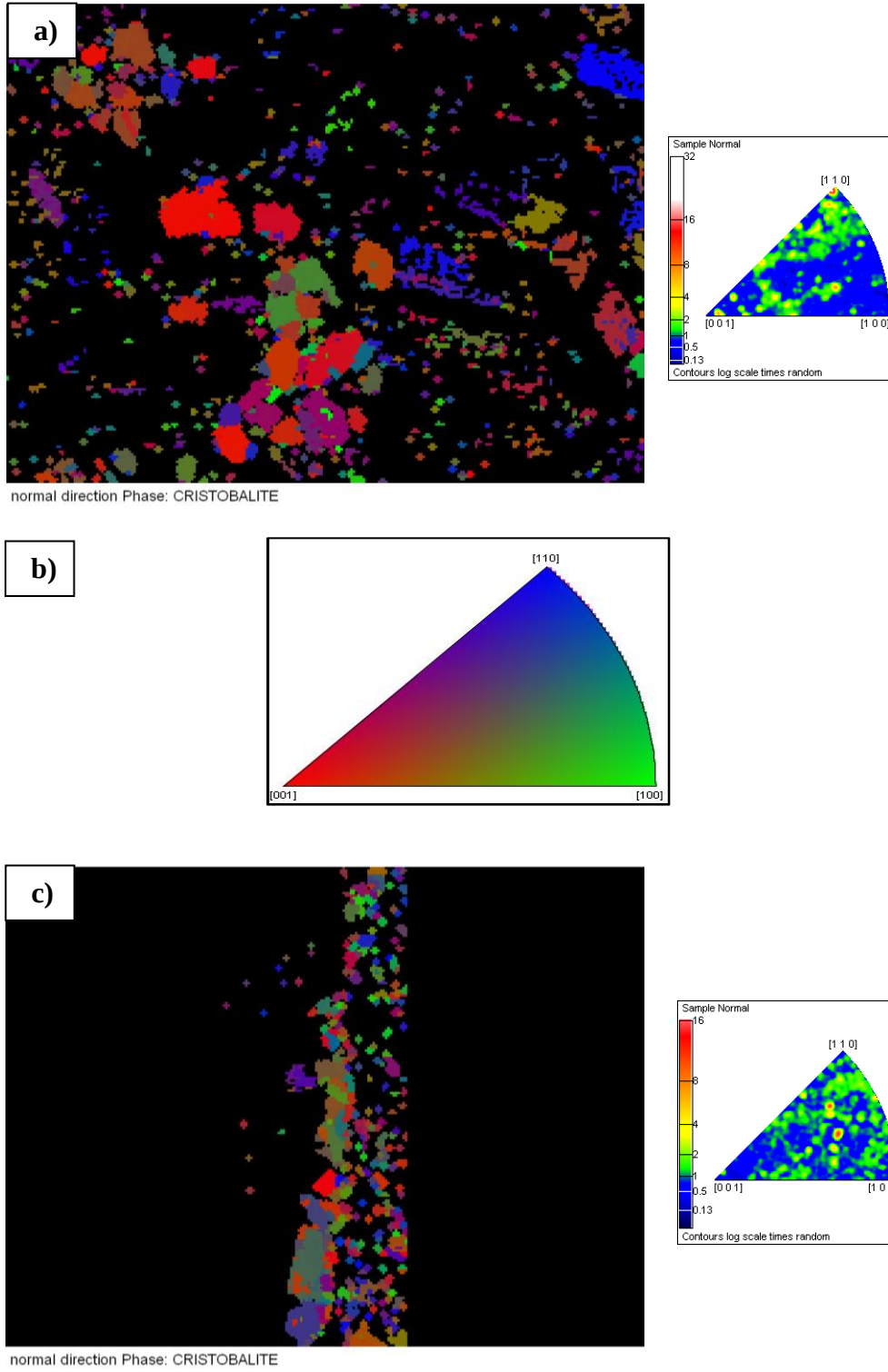
Oksit tabakasının yüzeyinden ve kesitinden normal yönde kristal yönlenme haritaları da alınmıştır (Şekil 5.43- 5.45). Yüzeyden alınmış sonuçlarda, $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazının kristal yönlenme haritasına bakıldığında kırmızı rengin baskın olduğu açıkça görülmektedir. İnverse pole grafiğine de bakıldığında kırmızı renkle gösterilen [001] zone ekseninde ağırlıklı dağılım olduğu net bir şekilde belliyken mavi renkle belirtilen $[\bar{1}00]$ ve yeşil renkle belirtilen [100] zone eksenleri arasında ise dağılım çok azdır. Seçilen bölgede $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ kristallerinin normal yöne paralel olan düzlemlerinin kırmızı rengin ağırlıklı ve az miktarda da yeşil rengin olması sebebiyle çoğunlukla [001] yönünde ve az miktarda [100] yönünde yönlendikleri görülmektedir. XRD spektrumunda $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazına ait [001] ve [100] yönlerde elde edilen pikler de EBSD sonuçlarını destekler niteliktedir.

$\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazının kesitten alınmış normal yönde kristal yönlenme haritasına bakıldığında mavi ve yeşil rengin ağırlıklı kırmızı renk tonlarının ise az miktarda bulunduğu görülmektedir. İnverse pole grafiğinde de sırasıyla mavi ve yeşil renklerin temsil ettiği $[\bar{1}00]$ ve [100] zone eksenlerinde dağılımın yoğun olması kırmızı rengin temsil ettiği [001] yönünde ise dağılımın az olması yönlenme haritası sonuçlarını desteklemektedir. Kristal yönlenme haritasındaki renk çeşitliliği $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ tanelerinin de oksidasyon sırasında camsı faz içerisinde tek yönlü ve kontrollü olarak büyümediklerini açıkça göstermektedir.

Kristobalit fazının oksit yüzeyinden ve kesitinden normal yönde alınan kristal yönlenme haritalarında da kırmızı, yeşil ve mavi renk dağılımı gözükmemektedir (Şekil 5.44) İnverse pole grafiklerine de bakıldığında ise [001], [100] ve [110] zone eksenlerindeki dağılım bize kristobalit tanelerinin camsı faz içerisinde aynı düzlemlerinin tek bir yöne sahip olarak büyümediklerini göstermektedir.

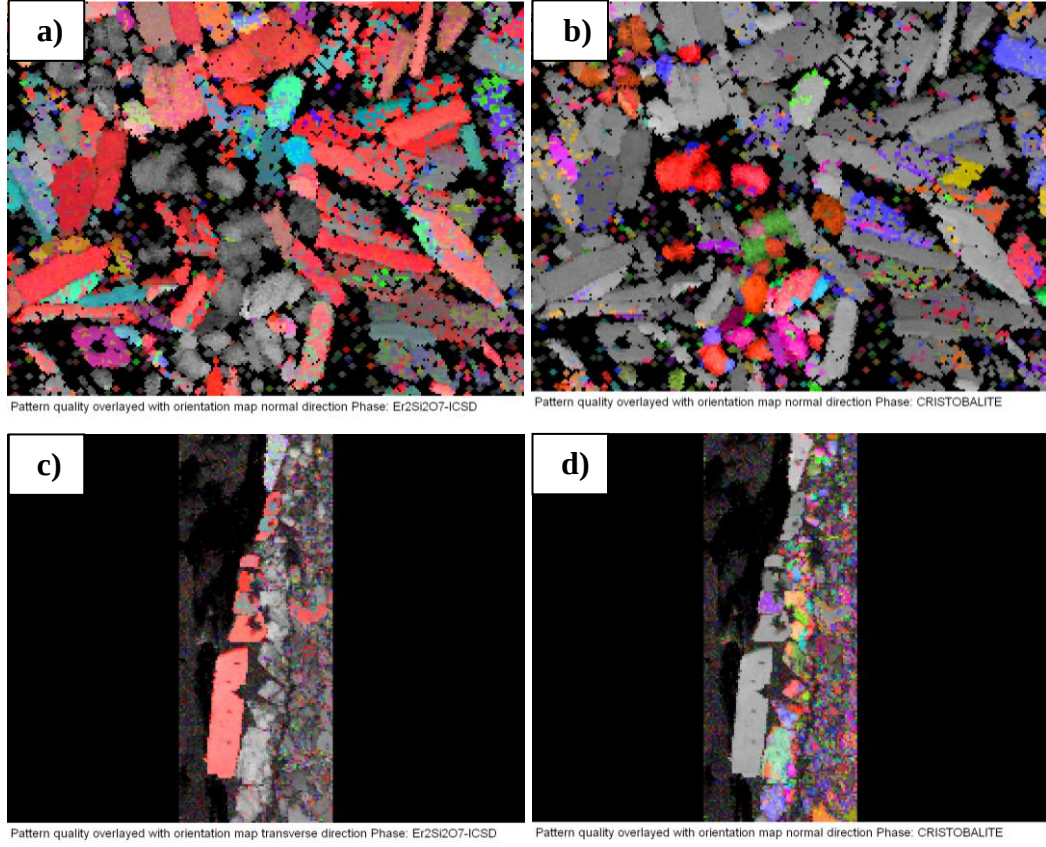


Şekil 5.43. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuş Er₂O₃+Sm₂O₃+CaO katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasının (a) yüzeyine yapılan EBSD analizi ile Er₂Si₂O₇ fazından elde edilen normal yönde kristal yönlenme haritası ve inverse pole grafiği, (b) renk skalası ve (c) kesitten yapılan EBSD analizi ile elde edilen normal yönde kristal yönlenme haritası ile inverse pole grafiği



Şekil 5.44. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuş $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasının (a) yüzeyine yapılan EBSD analizi ile kristobalit fazından elde edilen normal yönde kristal yönlenme haritası ve inverse pole grafiği, (b) renk skalası ve (c) kesitten yapılan EBSD analizi ile elde edilen normal yönde kristal yönlenme haritası ile inverse pole grafiği

Şekil 5.45’de yüzeyden ve kesitten yapılan EBSD analizleri ile elde edilen desen kalite haritaları ve kristal yönlenme haritalarının birlikte kullanıldığı haritalar görülmektedir. Haritaların birlikte kullanımı farklı fazların dağılım ve yönlenmelerinin anlaşılması açısından kolaylık sağlar.



Şekil 5.45. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca sürünme testine tabi tutulmuş Er₂O₃+Sm₂O₃+CaO katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasının yüzeyine yapılan EBSD analizi ile (a) Er₂Si₂O₇, (b) kristobalit fazlarına ait desen kalite haritası ve kristal yönlenme haritasının birlikte görünümü ile kesite yapılan EBSD analizi ile (c) Er₂Si₂O₇ ve (d) kristobalit fazlarına ait desen kalite haritası ve kristal yönlenme haritasının birlikte görünümü

5.4. $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ katkılı SiAlON Seramiğinin Oksidasyonu

$\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ katkılı SiAlON sistemi, başlangıç kompozisyonuna Yb_2O_3 , Sm_2O_3 ve CaO sinterleme ilaveleri eklenerek sinterlenmesiyle üretilmiştir. Sinterlemeden sonra elde edilen numunelere taşlama tekniğiyle parlatma uygulanarak düz ve pürüzsüz yüzeyler elde edilmiştir. $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiği bu çalışmada incelenilen üç katyonlu sinterleme ilavelerine sahip SiAlON sistemlerinden ikincisidir.

$\text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinden farklı olarak bu çalışmada $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksidasyon sistemi altı farklı şekilde incelenmiştir:

- Sistemin sinterlemeden sonra direk oksidasyonu,
- Sistemin sinterlemeden sonra 1600°C sıcaklık ve 2 saat boyunca ısıtıl işlem uygulandıktan sonra direk oksidasyonu,
- Sistemin sinterlemeden sonra 1600°C sıcaklık ve 6 saat boyunca ısıtıl işlem uygulandıktan sonra direk oksidasyonu
- Sistemin sinterlemeden sonra sürünme testi uygulanırken oluşan oksidasyonu,
- Sistemin sinterlemeden sonra 1600°C sıcaklık ve 2 saat boyunca ısıtıl işlem uyguladıktan sonra sürünme testi uygulanırken oluşan oksidasyonu ve
- Sistemin sinterlemeden sonra 1600°C sıcaklık ve 6 saat boyunca ısıtıl işlem uyguladıktan sonra sürünme testi uygulanırken oluşan oksidasyonu.

Sinterlemeden sonra elde edilen numunelere taşlama tekniğiyle parlatma uygulanarak düz ve pürüzsüz yüzeyler elde edilmiştir. $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksidasyonu, 1400°C sabit sıcaklık ve 72 saat süre koşullarında gerçekleştirilirken sürünme testleri ise direk oksidasyon ile aynı sıcaklık ve sürede 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında hava ortamında yüksek sıcaklık fırın ünitesine sahip mekanik test cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

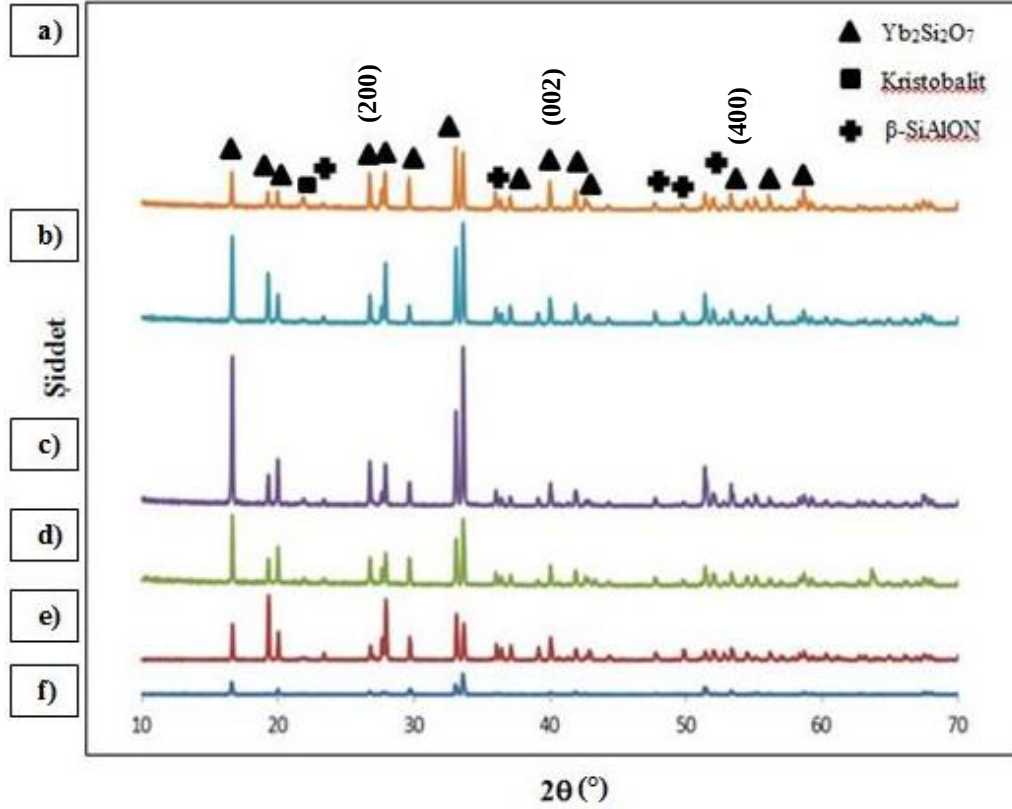
5.4.1. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasına ait XRD sonuçları

Direk oksidasyon ve sürünme testleriyle oksidasyona tabi tutulmuş numunelerin daha sonra hiçbir numune hazırlama işlemi uygulanmadan XRD analizleri gerçekleştirilerek oksit tabakasında oluşmuş olan fazlar tespit edilmiştir (Şekil 5.46). 6 farklı sisteme yapılan XRD analizlerinin yer aldığı Şekil 5.45’de 6 saat ısıtıl işlem uygulandıktan sonra sürünme testine tabi tutulmuş numuneye ait spektrum turuncu (a), 2 saat ısıtıl işlem gördükten sonra sürünme testine tabi tutulmuş numuneye ait spektrum açık mavi (b), direk sürünme testine tabi tutulmuş numuneye ait spektrum mor (c), 6 saat ısıtıl işlem uygulandıktan sonra direk oksidasyona tabi tutulmuş numuneye ait spektrum yeşil (d), 2 saat ısıtıl işlem uygulandıktan sonra direk oksidasyona tabi tutulmuş numuneye ait spektrum kırmızı (e) direk oksidasyonun uygulandığı numuneye ait spektrum koyu mavi (f) renkle gösterilmektedir.

XRD sonuçlarına göre oksit tabakasında keivite olarak adlandırılan $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ve kristobalit fazları mevcuttur. Ayrıca, ana malzemeden geldiği bilinen β -SiAlON fazına ait pikler de XRD spektrumlarında görülmektedir.

XRD spektrumunda en fazla ve en yüksek şiddette pike $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazının sahip olduğu görülmektedir. $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazının kırınım bilgilerine bakıldığında XRD spektrumunda en şiddetli pikinin $27.920\ 2\theta$ derecesinde olması gerekirken Şekil 5.46’de görülen XRD spektrumlarında 33.653 ve $33.115\ 2\theta$ derecelerinde yüksek pike sahip olduğu görülmektedir. Bu durum $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazında yönlenme olduğunu göstermektedir.

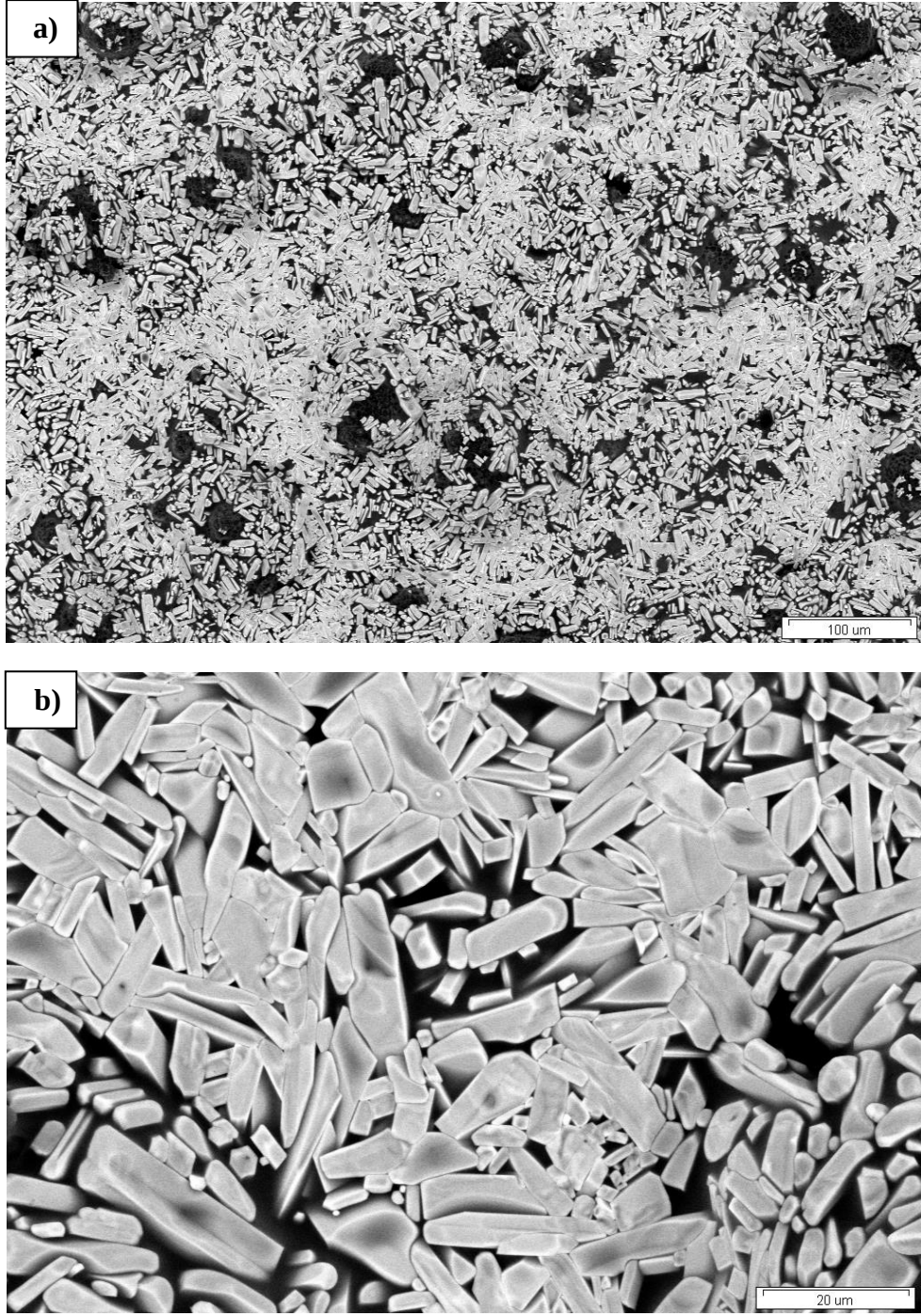
Kristobalit fazı ise sadece 10 ve $70\ (2\theta)$ dereceleri arasında 21.985° ’de düşük şiddette pike sahiptir. Bu durum kristobalit fazının oksit tabakasının üst yüzeyinde değil de ana malzemeye yakın olan bölgelerinde bulunmasıyla ya da miktarının az olmasıyla açıklanabilir.



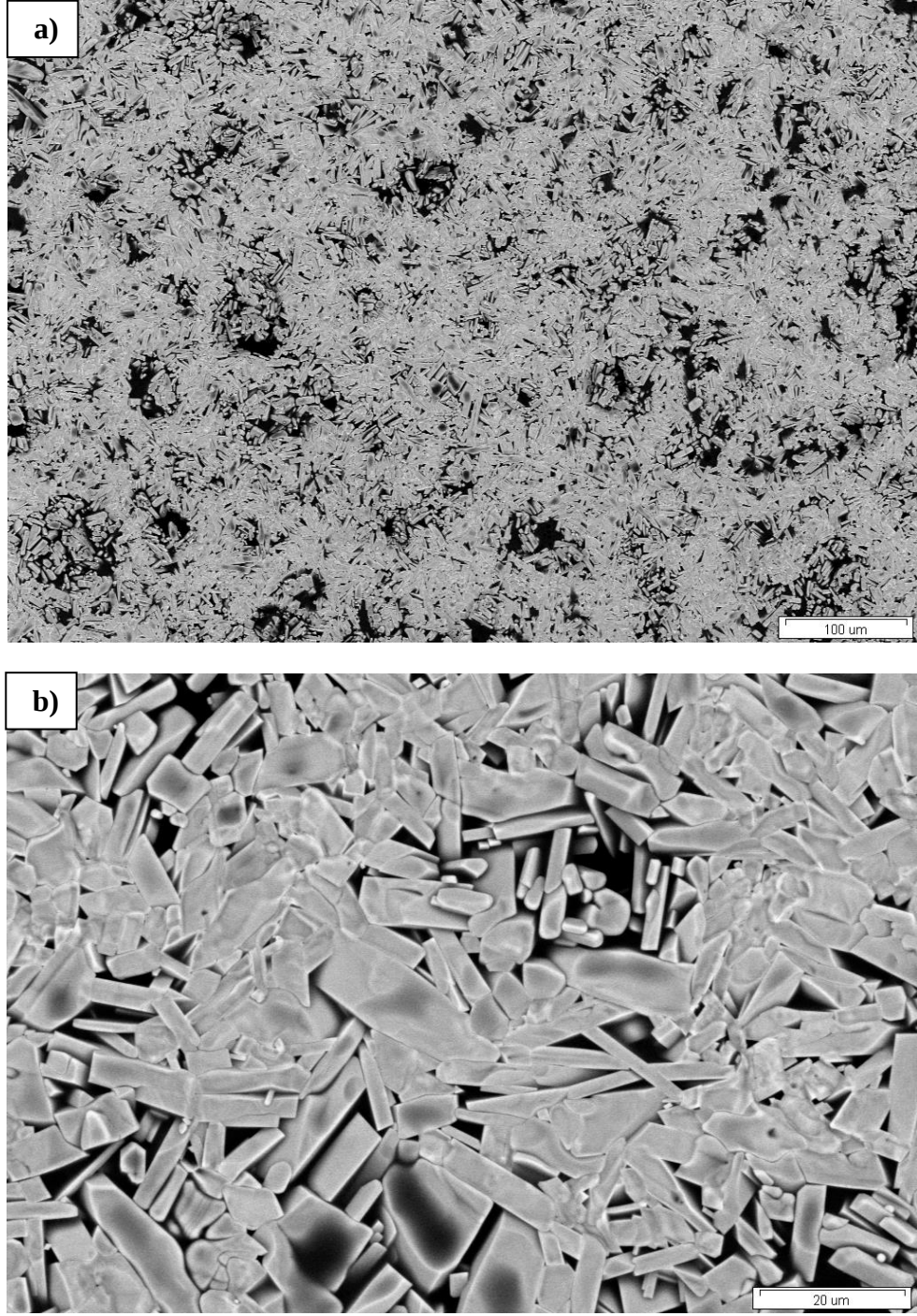
Şekil 5.46. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca (a) 6 saat ısıt işlem uygulandıktan sonra sürünme testine, (b) 2 saat ısıt işlem uygulandıktan sonra sürünme testine, (c) direk sürünme testine, (d) 6 saat ısıt işlem uygulandıktan sonra oksidasyona, (e) 2 saat ısıt işlem uygulandıktan sonra oksidasyona ve (f) direk oksidasyona tabi tutulmuş numunelerine ait XRD spektrumları

5.4.2. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının genel karakterizasyonu

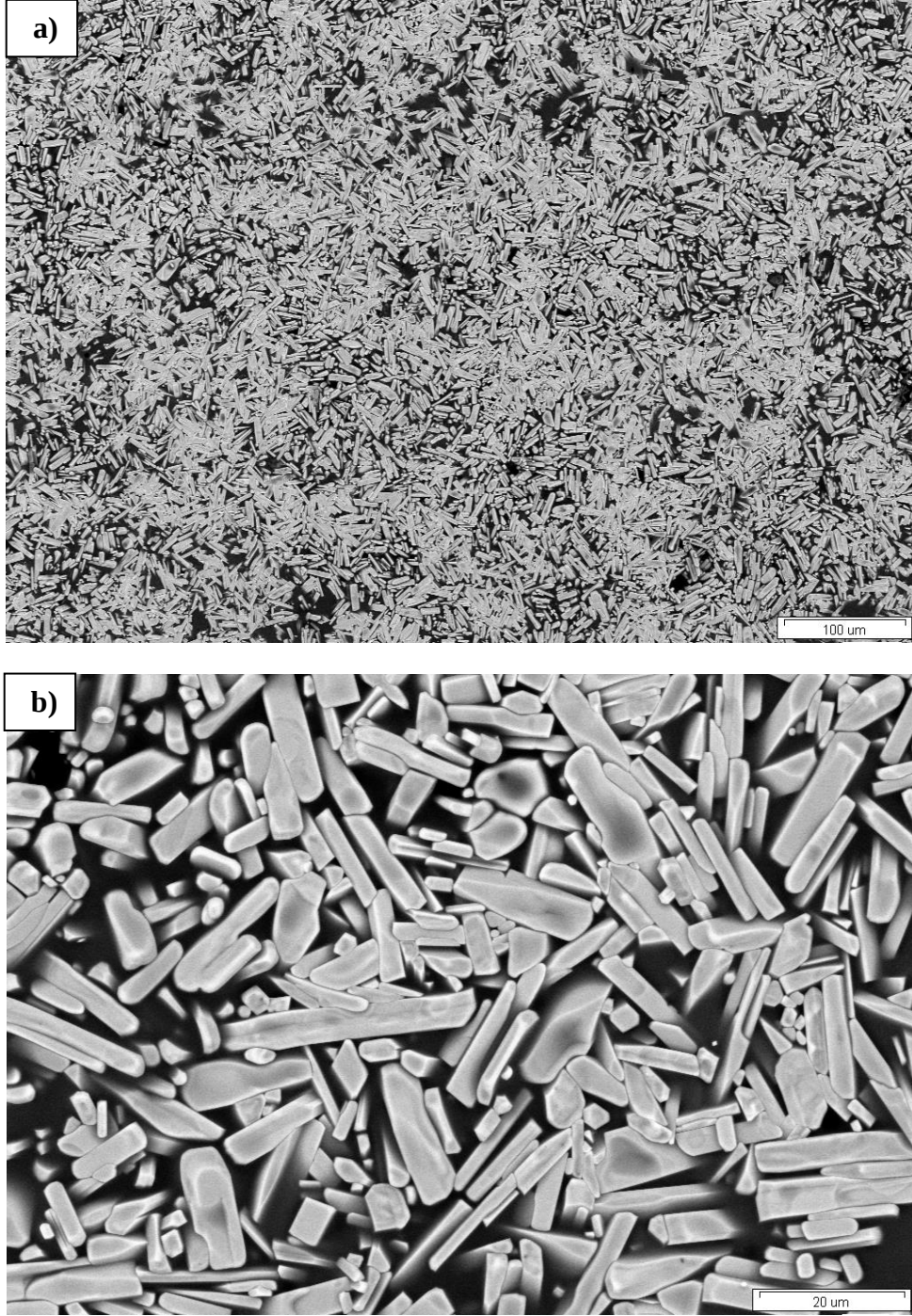
6 farklı oksidasyon sistemine sahip $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiklerinin oksit tabakalarının yüzeylerinin hiçbir numune hazırlama işlemi uygulanmadan ve kesitin de kalıba alınıp parlatıldıktan sonra 500X ve 3000X büyütme SEM-BSE görüntüleri alınmıştır (Şekil 5.47-5.51). 500X büyütmede SEM-BSE görüntüleri alınmasının sebebi 6 farklı şekilde oksitlenmiş numunelerin oksit tabakalarının yüzeylerinde bulunan fazların dağılımlarını daha geniş bir alanda görebilmektir. 3000X büyütmede alınmış görüntülerde ise ısıtılmanın ve sürünme testinin oksit tabakasını oluşturan kristaller üzerinde etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır.



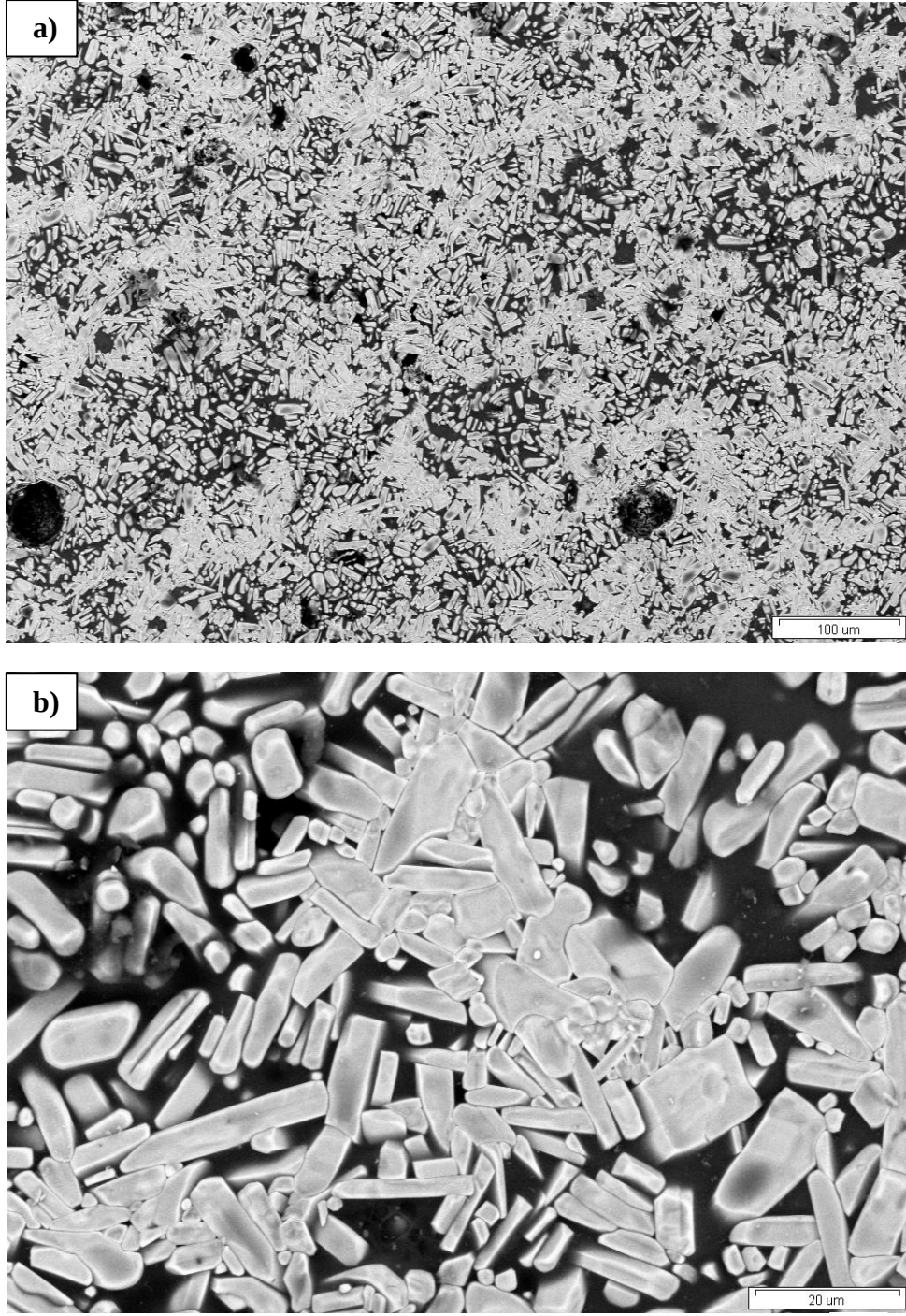
Şekil 5.47. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca direk oksidasyona tabi tutulmuş numunesinin yüzeyinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütmelerde alınmış SEM-BSE görüntüleri



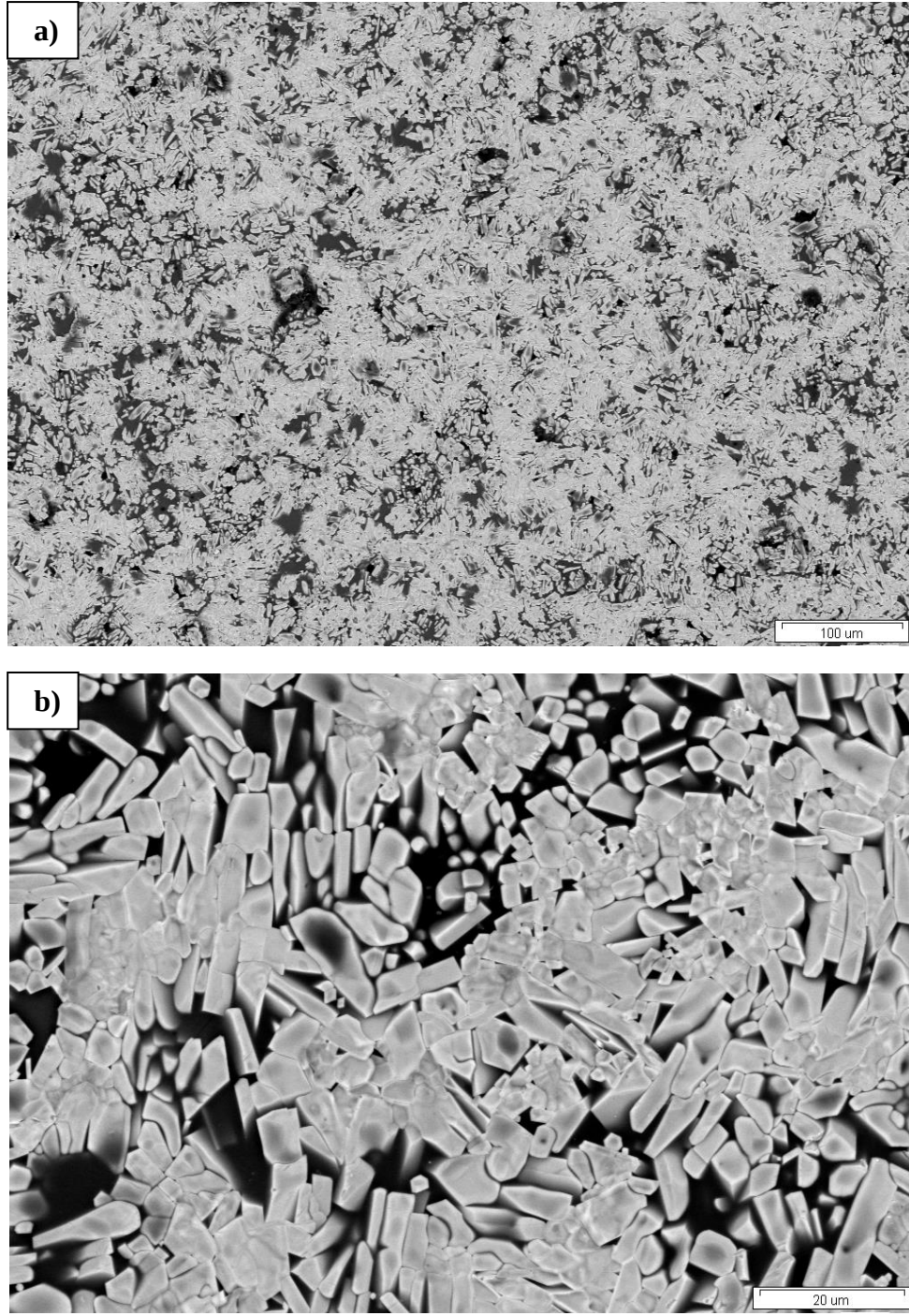
Şekil 5.48. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 2 saat ısıtıl işlem uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş numunesinin yüzeyinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütmelerde alınmış SEM-BSE görüntüleri



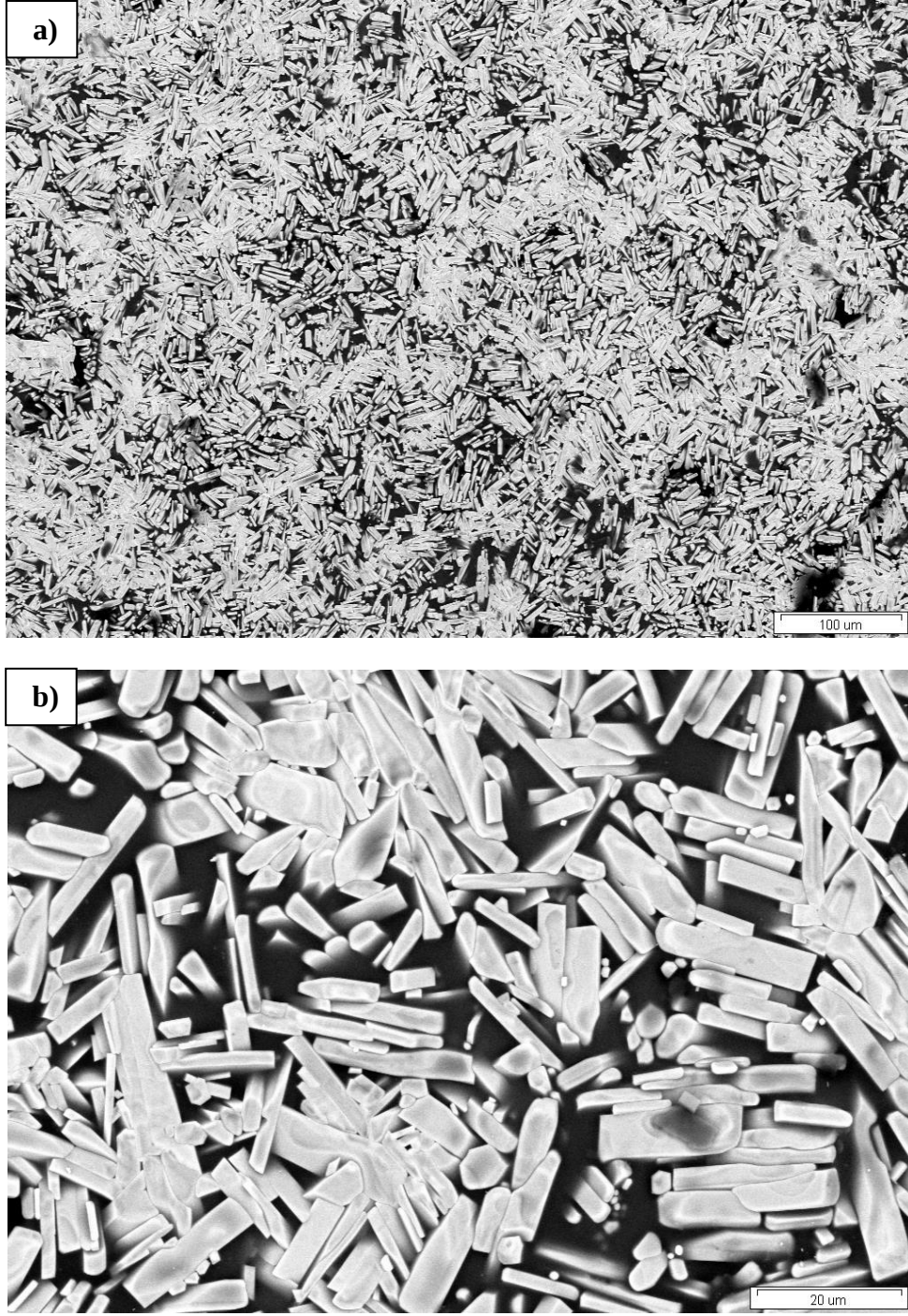
Şekil 5.49. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 6 saat ısıtıl işlem uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş numunesinin yüzeyinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütmelerde alınmış SEM-BSE görüntüleri



Şekil 5.50. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca direk sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin yüzeyinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütmelerde alınmış SEM-BSE görüntüleri



Şekil 5.51. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 2 saat ısıtma işlemi uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürtünme testine tabi tutulmuş numunesinin yüzeyinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütme oranlarında alınmış SEM-BSE görüntüleri



Şekil 5.52. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 6 saat ısıtıl işlem uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürtünme testine tabi tutulmuş numunesinin yüzeyinden (a) 500X ve (b) 3000X büyütme ölçeklerinde alınmış SEM-BSE görüntüleri

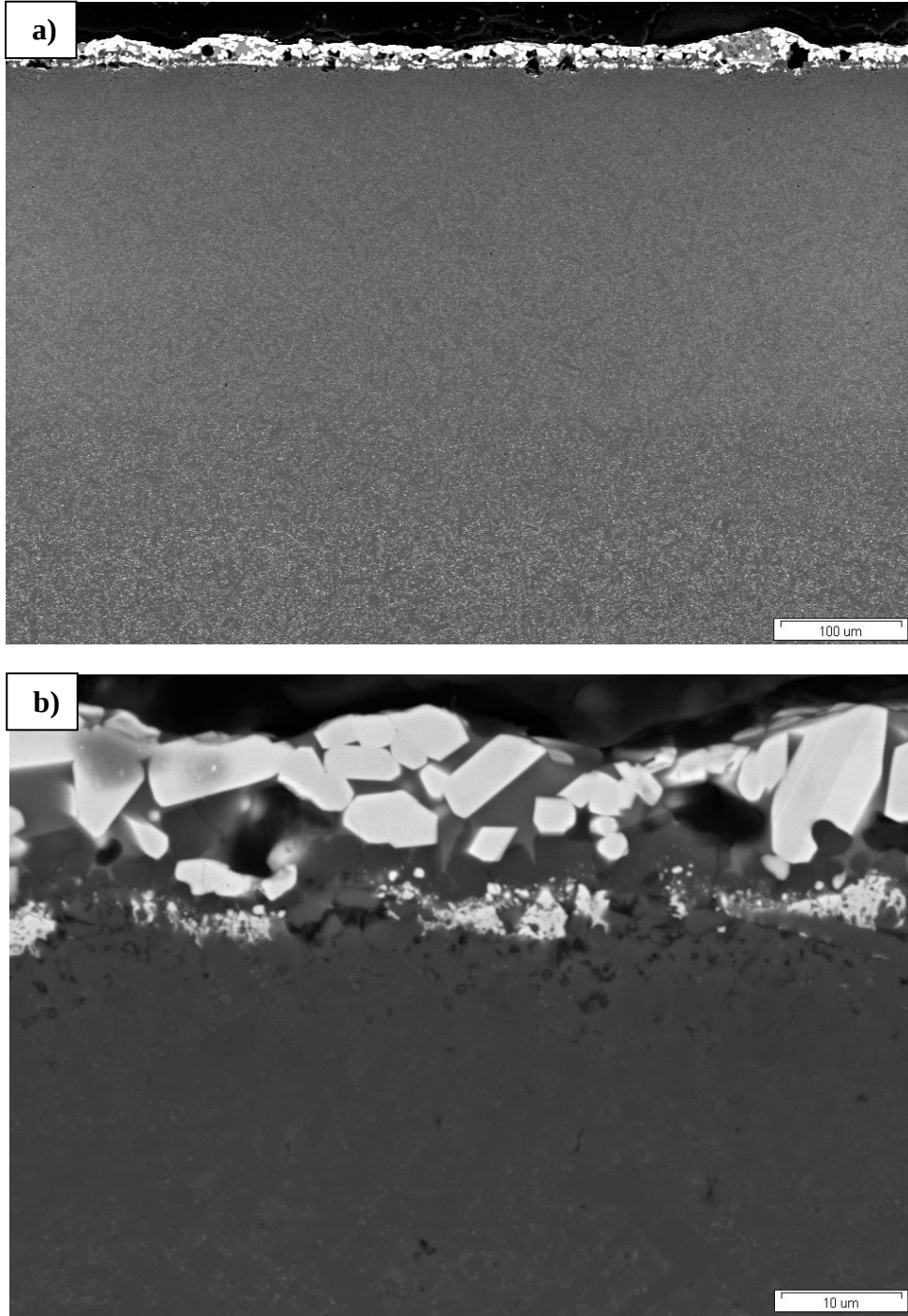
SEM-BSE görüntülerine göre oksit tabakasının yüzeyinde çubuksu açık gri renkli fazla bu fazın içerisinde dağıldığı koyu gri renkli faz mevcuttur.

Yüzeyden alınmış SEM-BSE görüntülerine göre hem sürünme hem de oksidasyon sistemlerinde ısıtma işlemi ile oksit tabakasında kristal oluşumunun arttığı görülmektedir. Isıtma işlemi sırasında sinterleme ilaveleri tane sınır fazlarından yüzeye doğru toplanmaktadır. Oksidasyon ve sürünme testleri sırasında da sinterleme ilaveleri yüzeyde toplanmaya devam eder. Bu durum ısıtma işlemi uygulanmış numunelerin oksit tabakalarında kristal oluşumunun daha yoğun olmasına sebep olur. $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin sürünmüş ve sadece oksitlenmiş yüzeylerine bakıldığında tane boyutu olarak belirgin farklılıklar görülmemiştir.

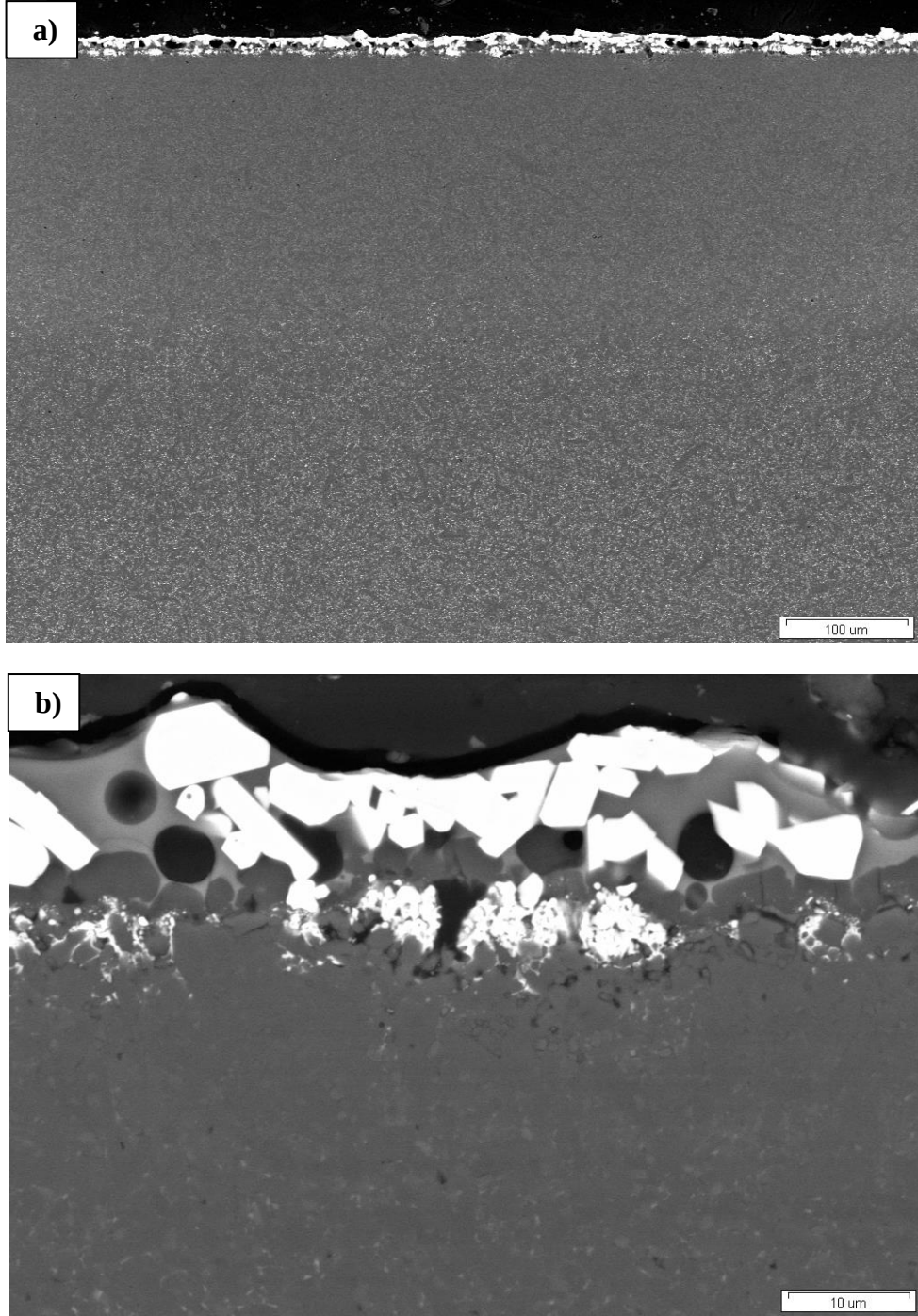
Oksidasyon sırasında ana malzemede meydana gelen değişiklikleri ve oluşan oksit tabakasının yapısının incelenebilmesi için 500X ve 5000X büyütme oranlarında kesitten SEM-BSE görüntüleri alınmıştır (Şekil 5.53-5.58). Kesit görüntüleri ve oksit tabakasının yüzeyinden çekilmiş BSE görüntüleri, kaplanmadan değişken basınç modunda, 20 kV hızlandırma voltajında ve 5 mm çalışma mesafesinde alınmıştır.

Kesitten alınmış görüntülere bakıldığında, oksit tabakasında çubuksu açık renkli fazın gri renkli faz içerisinde, çoğunlukla da yüzeyde dağıldığı görülürken yuvarlak siyah renkli fazın ise oksit-nitrür ara yüzeyde ve yakın bölgelerde yer aldığı açıkça bellidir. Bu durum oksit tabakasının yüzeyden çekilmiş SEM-BSE görüntülerinden elde edilen verileri desteklemektedir. Ayrıca oksit-nitrür arayüzeyde ve oksit tabakalarında boşluklarda oluşmuş şekilleri keskin olmayan beyaz kristallerinin varlığı da görülmektedir.

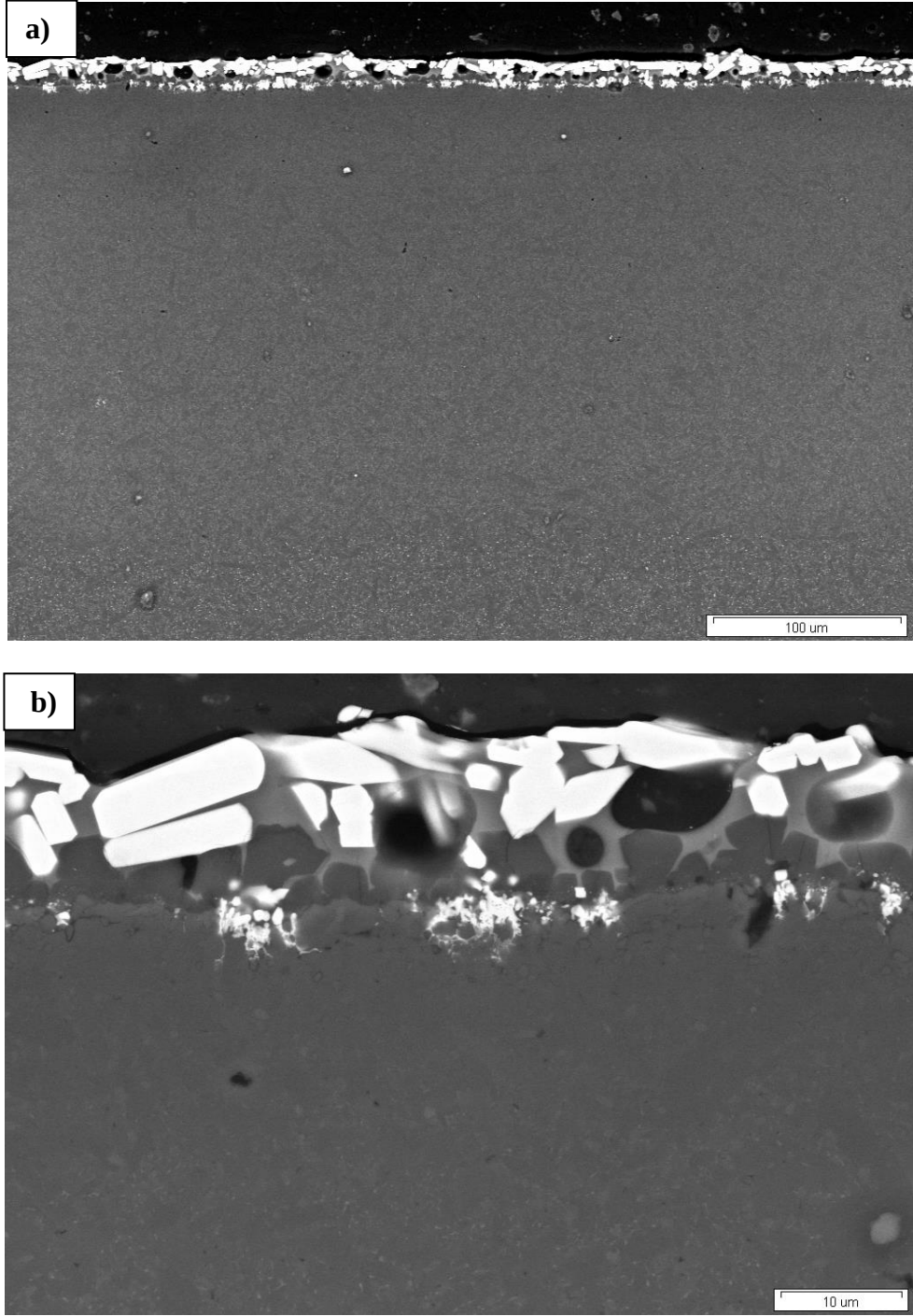
Yuvarlak şekilli siyah tanelerin yüzeyde ve yüzeye yakın yerlerde bulunmadığı hepsinin oksit-nitrür ara yüzeyde bulunduğu 5000X büyütmede alınmış görüntülerde net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, oksidasyon sırasında açık renkli çubuksu tanelerin uzun yüzeyleri kadar kısa yüzeylerinin de yüzeye paralel olarak büyüdükleri de 5000X büyütmede alınmış SEM-BSE görüntülerinden açıkça görülmektedir.



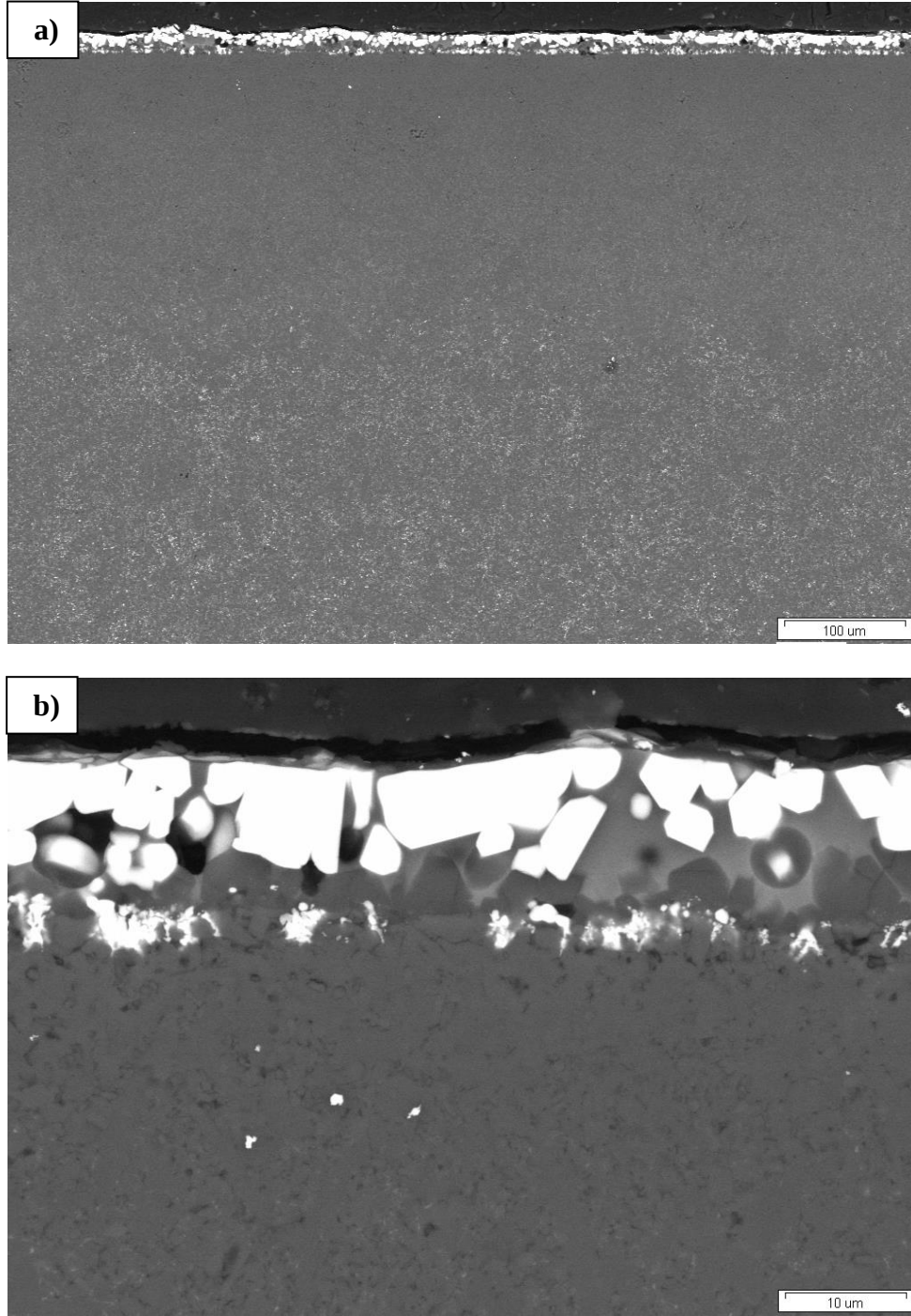
Şekil 5.53. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca direk oksidasyona tabi tutulmuş numunesinin kesitinden (a) 500X ve (b) 5000X büyütmelerde alınmış SEM-BSE görüntüleri



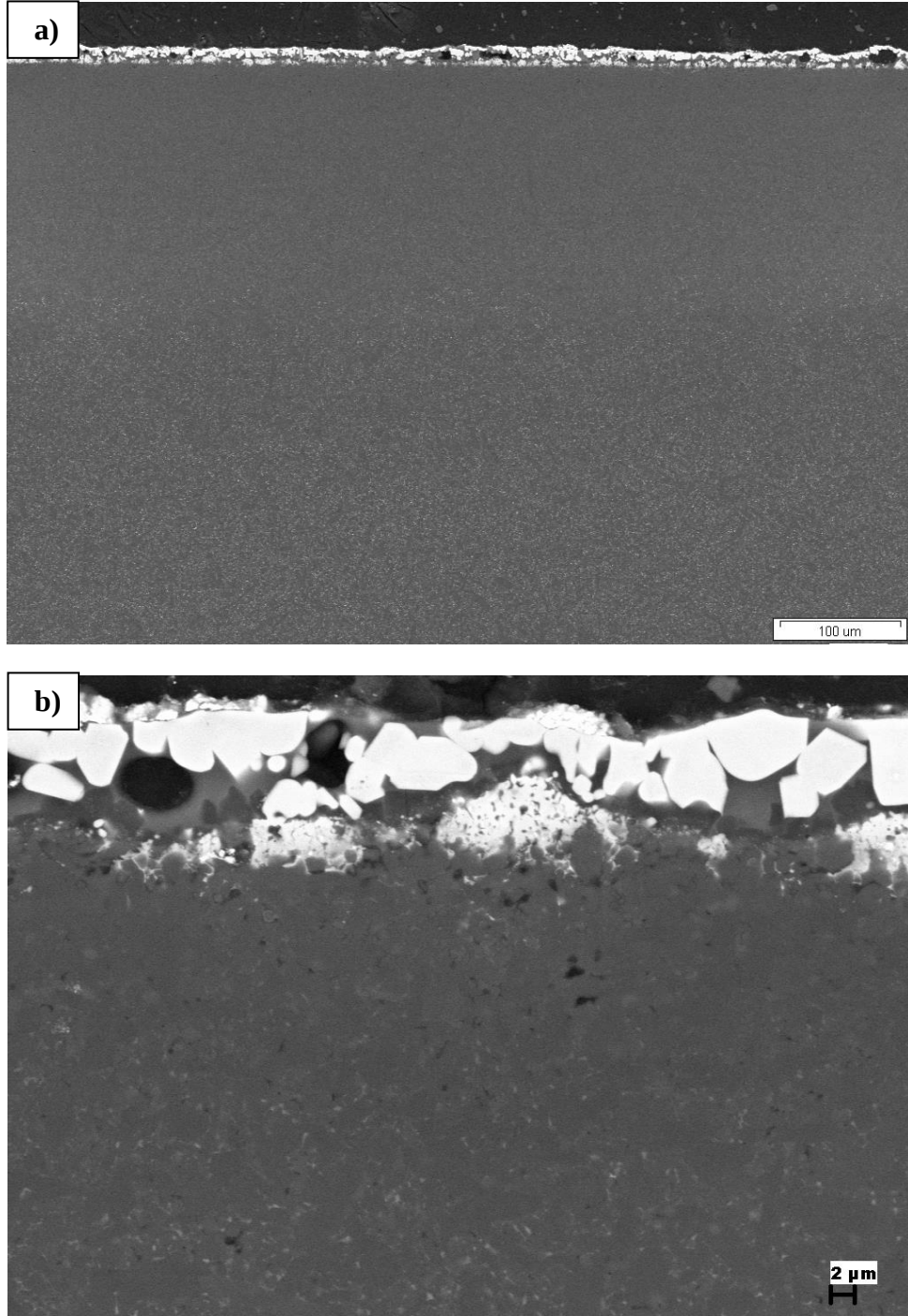
Şekil 5.54. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 2 saat ısıtıl işlem uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş numunesinin kesitinden (a) 500X ve (b) 5000X büyütmelemlerde alınmış SEM-BSE görüntüleri



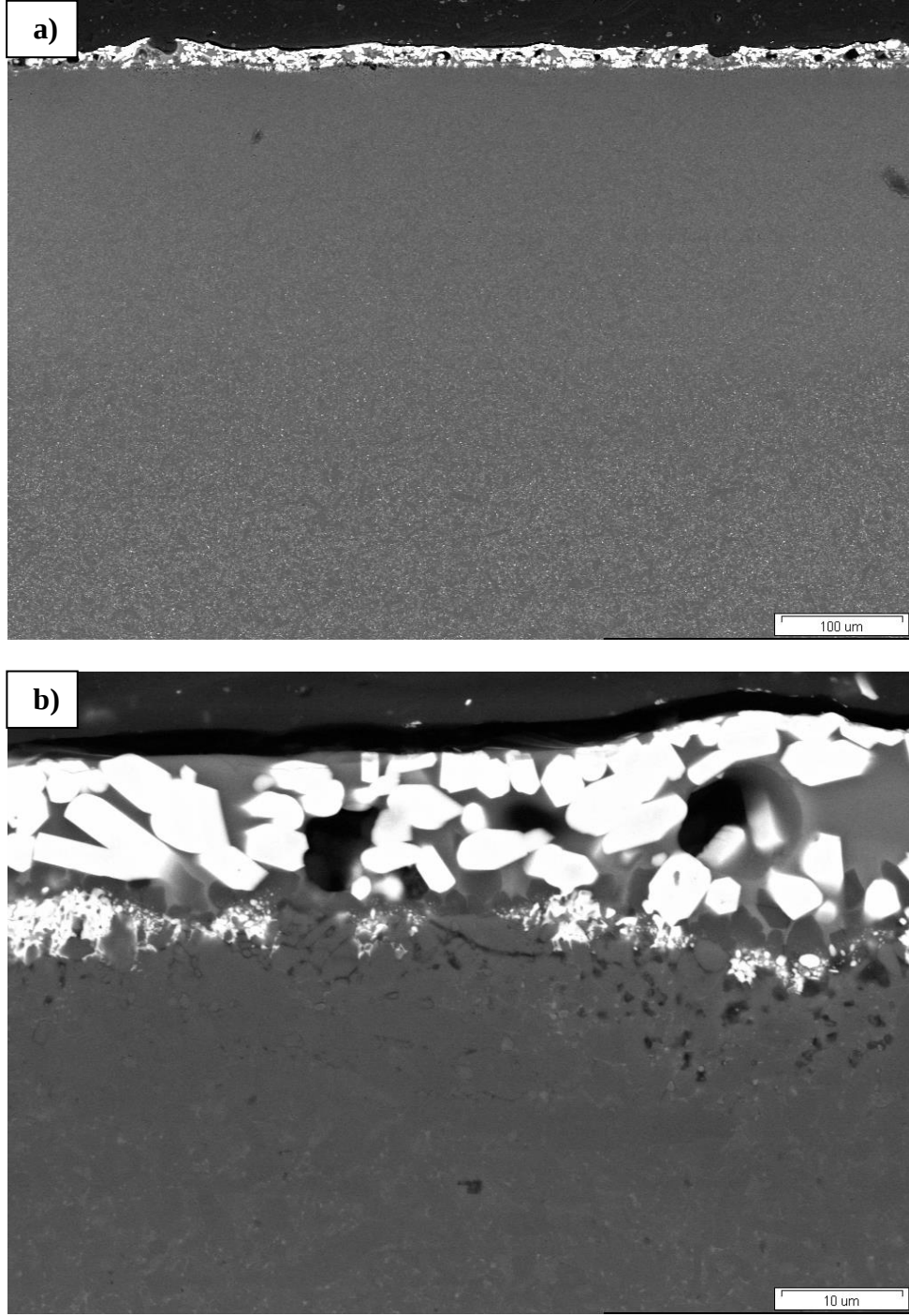
Şekil 5.55. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 6 saat ısıtıl işlem uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş numunesinin kesitinden (a) 500X ve (b) 5000X büyütmelemlerde alınmış SEM-BSE görüntüleri



Şekil 5.56. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca direk sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin kesitinden (a) 500X ve (b) 5000X büyütmelerde alınmış SEM-BSE görüntüleri



Şekil 5.57. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 2 saat ısıtım uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürtünme testine tabi tutulmuş numunesinin kesitinden (a) 500X ve (b) 5000X büyütmede alınmış SEM-BSE görüntüleri



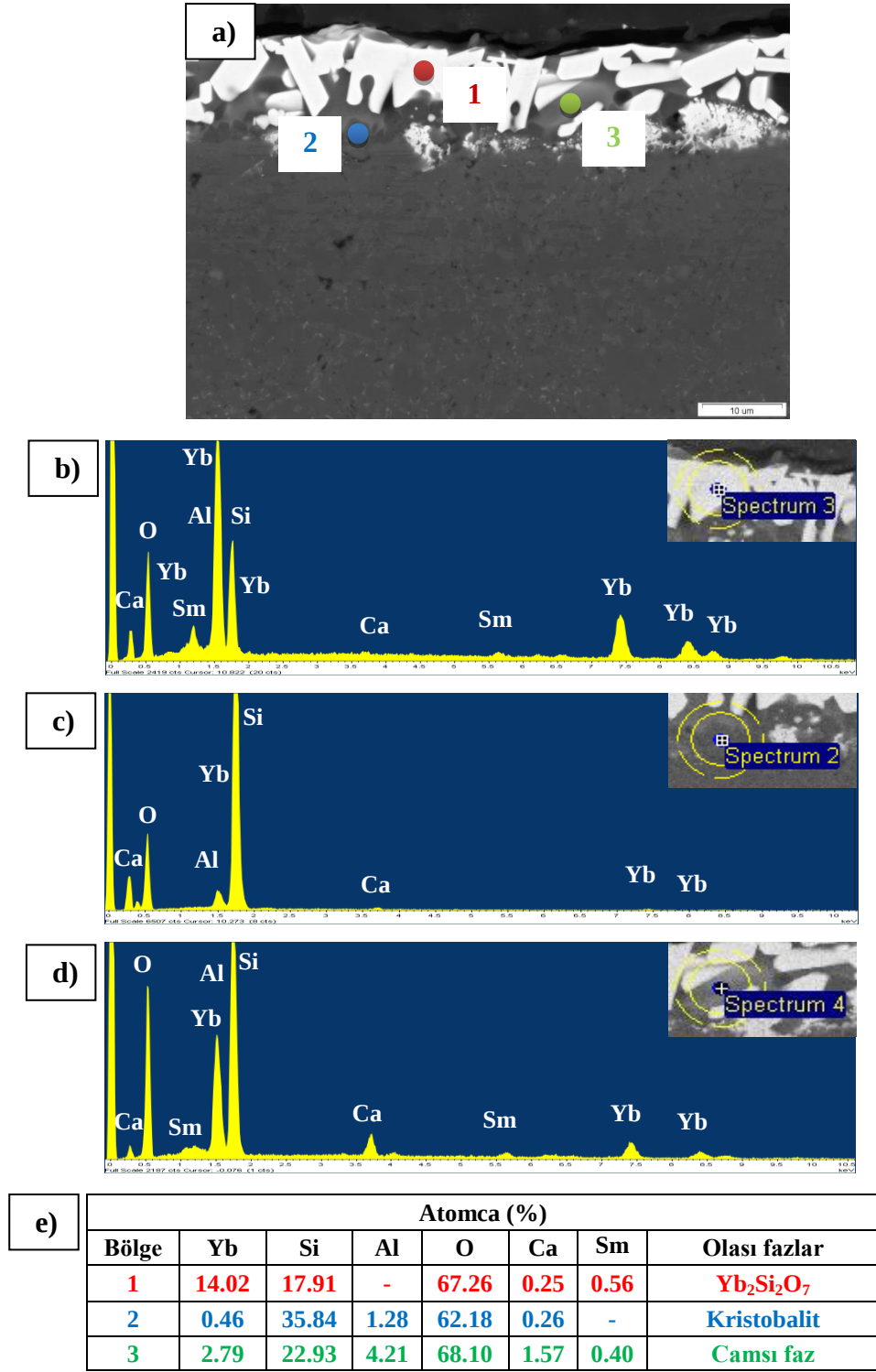
Şekil 5.58. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin 6 saat ısıtıl işlem uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş numunesinin kesitinden (a) 500X ve (b) 5000X büyütmede alınmış SEM-BSE görüntüleri

500X büyütmelemlerde alınmış SEM-BSE görüntülerine bakıldığında oksidasyon sırasında ana malzemenin mikroyapısında 3 farklı bölgenin oluştuğu görülmektedir. En alttaki bölgenin oksidasyondan etkilenmeyen ana malzeme bölgesi olduğu görülmektedir. Ortada kalan bölge ise ana malzemeyle kıyaslandığında sinterleme ilavelerinin tane sınır fazından yüzeye difüzyonu sonucu oluşan geçiş bölgesidir. Üstte kalan bölge ise oksit- nitrür arayüzeyde silika tabakasını da içeren ve oksidasyondan en çok etkilenen bölgedir.

$\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasına ait SEM-BSE görüntülerinde görülen farklı bölgelerin kimyasal kompozisyonlarının tayini için öncelikle SEM-EDX analizleri yapılmıştır. EDX analizleri kesitten alınmış görüntü üzerinde yapılarak etkileşim hacminin sadece oksit tabakasından elde edildiğinden emin olmak istenmiştir. Şekil 5.59'da çubuksu açık renkli, koyu renkli ve yuvarlak siyah renkli bölgelere yapılmış SEM-EDX analizlerinin nitel ve nicel analizleri görülmektedir.

1 numaralı bölge olarak adlandırılan açık renkli çubuksu şekilli kristale yapılan EDX nokta analizi sonucu elde edilen Yb, Si, Sm ve O elementlerinin varlığı ve atomca % miktarları fazın $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ olduğunu, 2 numaralı bölge olarak adlandırılan siyah renkli faza yapılan EDX analizi ile elde edilen Si ve O elementlerinin atomca % miktarları fazın kristobalit olduğunu ve 3 numaralı koyu renkli faza yapılan EDX analizlerinden elde edilen sonuçlar ise fazın dopantça zengin camsı faz olduğunu göstermektedir.

$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazına yapılan analizde samaryumun da varlığı beklenmekteyken kalsiyum elementinin camsı fazdan geldiği düşünülmüştür. Bu durum spektrumun sağ üstünde yer alan etkileşim alanına sadece iterbiyum silikat fazının değil camsı fazında dahil olmasından yola çıkılarak anlaşılmıştır. Aynı durum kristobalit fazına yapılan EDX analizi için de geçerlidir. Etkileşim alanına kristobalitle birlikte camsı fazın da dahil olduğu görülmektedir. Bu durumda görülen Al, Yb ve Ca elementlerinin camsı fazdan geldiği anlaşılmıştır.



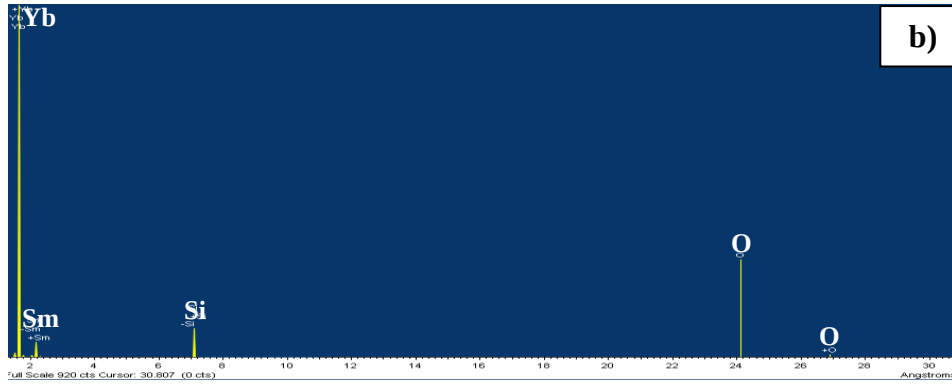
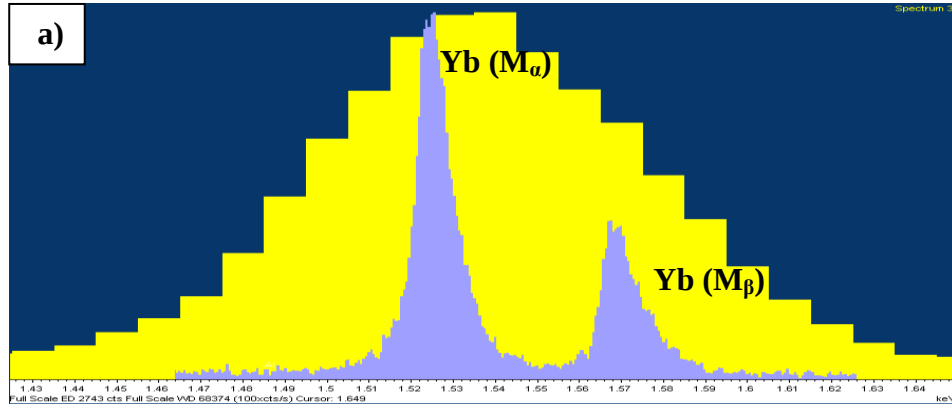
Şekil 5.59. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş ısıtılmış $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin kesitinden alınmış (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) 1, (c) 2, (d) 3 bölgelerine ait SEM-EDX analizleri ve (e) nicel sonuçlar

$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ kristallerine yapılan EDX analizinin nicel sonuçlarında Al elementinin olmadığı saptansada emin olmak için bir de EDX-WDX birlikte kullanım modu uygulanmıştır. (Şekil 5.60 (a)). İterbiyumun 1.5210 eV enerji seviyesindeki pikinin alüminyumun 1.4866 eV'deki pikiyle çakışması olasılığına karşı Yb M_α piki WDX dedektörü ile taratılmıştır. WDX analizi EDX analiz sonucunu doğrulamıştır. Ayrıca WDX ile $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazına nicel analiz yapılarak hem elementlerin atomca yüzdeleri hemde alüminyumun varlığı araştırılmıştır (Şekil 5.40 (b)). WDX analizi sonucu alüminyumun kristalde bulunmadığı anlaşılmıştır. WDX nicel analiz sonuçları hemen hemen EDX nicel sonuçlarıyla uyumludur.

Camsı faza yapılan EDX analizinin nicel ve nitel sonuçlarına bakıldığında hem alüminyumun hem de iterbiyumun camsı faz içerisinde bulunduğu saptanmıştır. Spektrumda Al ve Yb M_β piklerinin çakıştığı 1.44 ile 1.56 eV arasında bulunan pik, WDX dedektörü ile ayrıştırılmıştır. WDX analizi sonucunda Al ve Yb elementlerinin ayrıştırılmış ve mor olan pikleri belirlenmiştir.

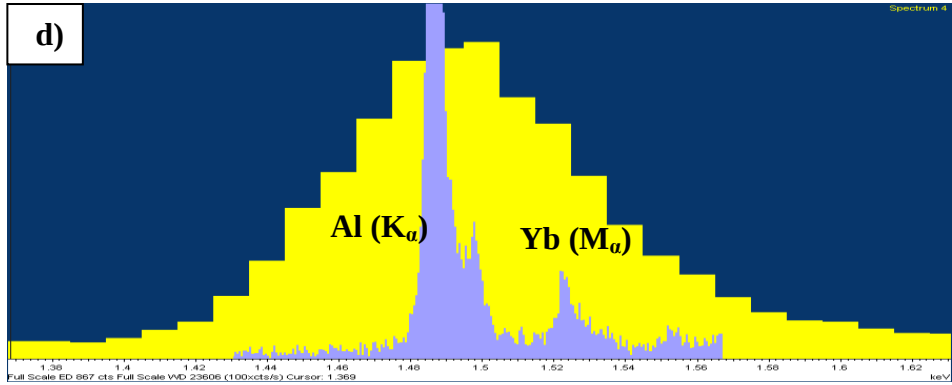
EDX-WDX birlikte kullanım modu ve WDX kantitatif analizleri yüksek vakumda, 15 mm çalışma mesafesi, 120 μm 'lik açıklık, 20 kV hızlandırma voltajı ve yüksek akım mikroskop parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

WDX nicel analizleri ise yine normal modda 15 mm çalışma mesafesinde, 120 μm 'lik açıklık, 30 kV hızlandırma voltajı ve yüksek akımda yapılmıştır.



c)

Element	Yb	Si	O	Sm	Al
Atomca (%)	10.9	17.9	69.9	1.3	-



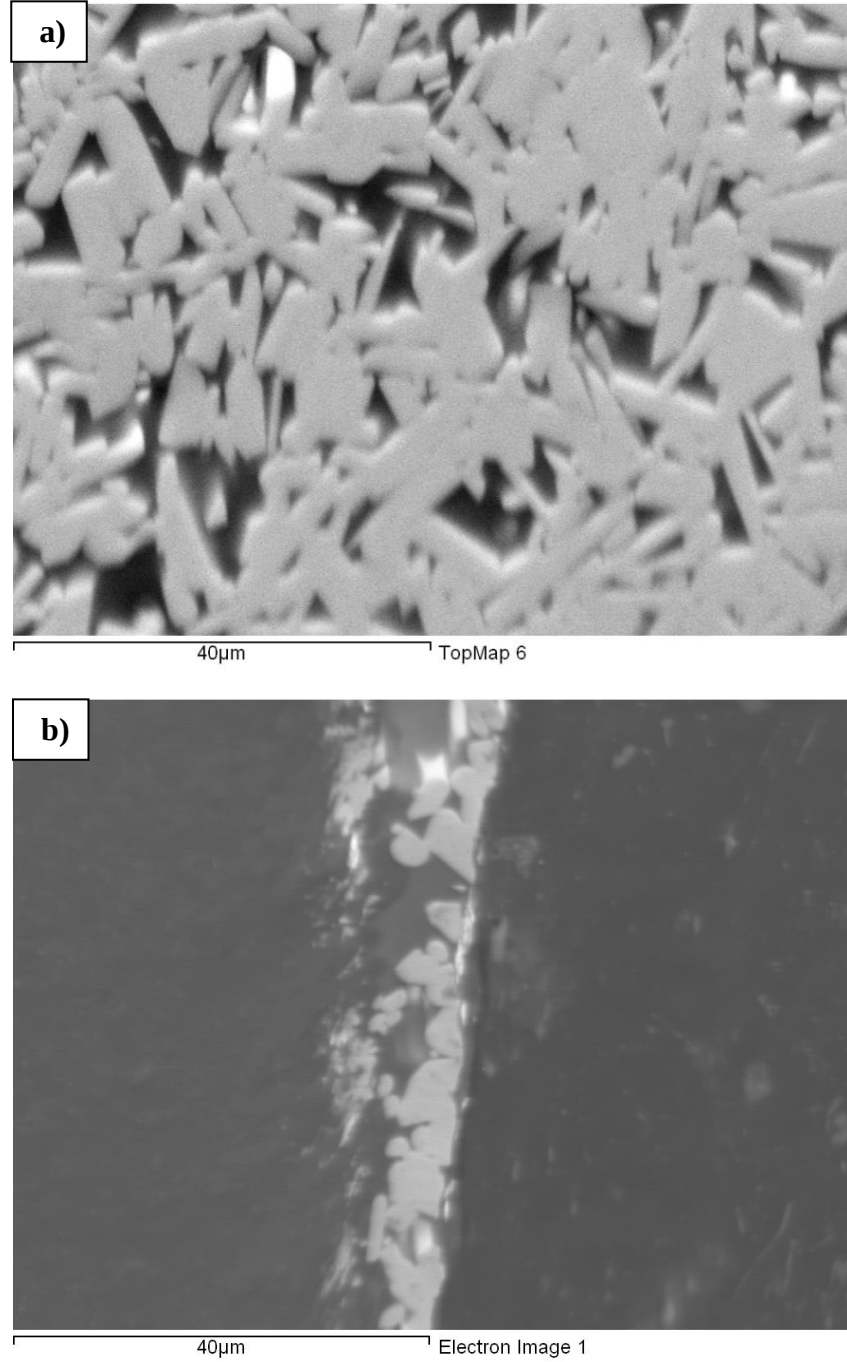
Şekil 5.60. 1400°C sıcaklık ve 72 saat süre boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasında bulunan $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ kristaline yapılan SEM-EDX analizi ile elde edilen spektrumda (a) Al ve Yb piklerinin WDX tekniği ile ayrıştırılması (b) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazına yapılan WDX nicel analiz spektrumu, (c) nicel sonuçları ve (d) camsı faza yapılan EDX analizi ile elde edilen spektrumda çakışan Al ve Yb piklerinin WDX tekniği ile ayrıştırılması

5.4.3. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasının EBSD ile analizi

EBSD analizleri için farklı oksidasyon sistemlerini temsilen yine 1600°C sıcaklık ve 2 saat süre boyunca ısıtılma işlemi uygulandıktan sonra sürünme testine tabi tutulmuş olan numune seçilmiştir. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin oksit tabakasına ait EBSD analizleri hem oksit yüzeyinden hem de kesitten yapılmıştır (Şekil 5.61- 5.68).

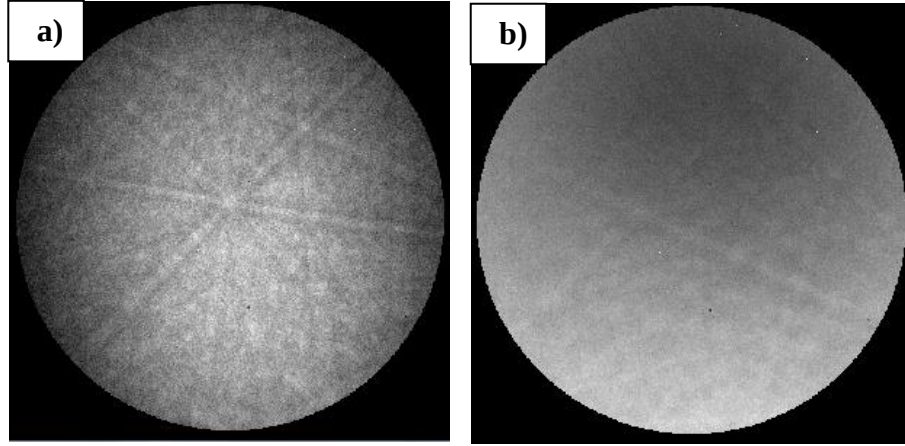
Farklı oksidasyon sistemlerinin genel karakterizasyonları yapıldıktan sonra numune, oksit yüzeyinden EBSD analizi için sıcak kalıba alınarak parlatılmıştır. Oksit tabakasının ana malzemeden süpürülmesini engellemek için sadece 1μ 'lık elmas parlatma solüsyonu ile kolloidal silika aşamaları kullanılmıştır. Parlatma aşamaları kontrollü bir şekilde yapılarak hem EBSD analizi için negatif etkiye sahip olan topografya minimuma indirilmeye çalışılmış hem de düz ve parlak bir yüzey elde edilmeye çalışılmıştır. Oksit yüzeyine yapılan EBSD analizi, numuneyi kaplamadan, değişken basınç modunda, $120\ \mu\text{m}$ açıklık, 30 kV hızlandırma voltajı, 16 mm çalışma mesafesi ve yüksek akım mikroskop parametrelerinde gerçekleştirilmiştir.

Kesitten yapılmış olan EBSD analizi için, SEM-BSE ve SEM-EDX-WDX analizlerinde kullanılan parlatılmış numune kullanılmıştır. Kesitin değişken basınç modunda EBSD analizi yapılması denendiğinde iterbiyum silikat ve kristobalit kristallerinin her ikisinden de kırınım deseni elde edilememiştir. Bunun için numune altın ile kaplanarak yüksek vakumda EBSD analizi yapılması hedeflenmiştir. Ancak kaplamanın da yüksek vakumda kristobalit kristallerinden kırınım deseni elde edilmesine engel olduğu saptanmıştır. Bu problemi çözmek için kaplanan numune yüzeydeki kaplama malzemesi giderilecek şekilde kolloidal silika ile parlatılmıştır. Parlatma ile yüzeyden giderilen fakat porlarda kalan kaplama malzemesi EBSD analizleri için yeterli iletkenliği sağlamıştır. Kesitten yapılan EBSD analizi yüksek vakumda, $120\ \mu\text{m}$ açıklık, 15 kV hızlandırma voltajı, 16 mm çalışma mesafesi ve yüksek akım mikroskop parametrelerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.61'de EBSD analizleri için yüzeyden ve kesitten alınmış 4600X SEM-BSE görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 5.61. Isıl işlem uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasına yapılan EBSD analizi için (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan 4600X büyütmedeki SEM-BSE görüntüleri

Oksit yüzeyinde sadece $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazı ve camı faz olduğundan ve kristobalit fazının sadece kesitten alınan görüntülerde görülebilmemesinden dolayı $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ve kristobalit fazlarına ait olan kırınım desenleri ise kesitten alınmıştır (Şekil 5.62).



Şekil 5.62. Isıl işlem uygulanmış $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasına yapılan EBSD analizi sırasında (a) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ve (b) kristobalit kristallerinden elde edilen kırınım desenleri

Kırınım desenleri incelendiğinde $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazından elde edilen desenin kristobalitten daha kaliteli olduğu görülmüştür. Her iki fazın yapılarının aynı olmaması ve dolayısıyla da uygulanan parlatma tekniğinin her iki faz için aynı başarıya ulaşmaması bu duruma sebep olarak gösterilebilir. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin EBSD analizlerinde daha önce belirtildiği gibi yapılan parlatmanın camı fazın tam olarak kristobalit kristallerinin üzerinden giderilmesi için yeterli gelmemesi de sebeplerden biri olabilir. Ancak kristobalit fazında elde edilen kırınım deseni kırınım deseni elde edebilmek için yeterli gelmiştir.

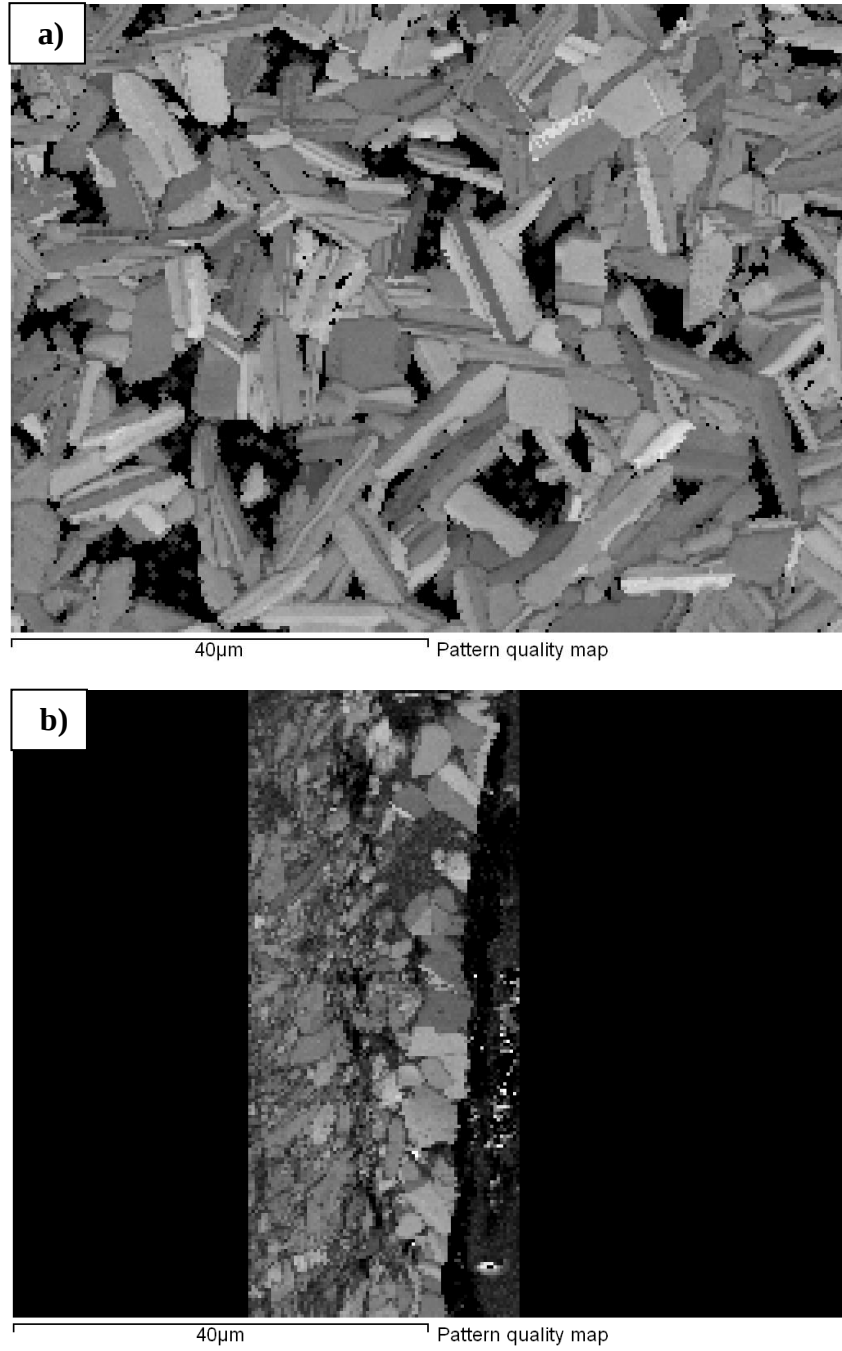
Şekil 5.63’de ise oksit tabakasının yüzeyinden ve kesitinden alınmış desen kalite haritaları yer almaktadır. Yüzeyden elde edilen desen kalite haritasına bakıldığında BSE görüntüsünde görülen tüm $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ kristallerinin desen kalite haritasında kaliteli bir şekilde çözümlendiği görülmektedir. Bu durum $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ kristallerinden elde edilen desen kalite kalitesiyle doğru orantılı bir şekilde gelişmiştir. Desen kalite haritasına bakıldığında bir de SEM-BSE görüntüsünde

tek tane gibi görünen tanelerde aslında ikizlenmenin olduğu net bir şekilde görülmektedir. Oksidasyonun ilerleyen aşamalarında oksijenin içeri difüzyonuna engel olacak olan koruyucu silika tabakasının da oksit-nitrür arayüzeyde bulunduğu desen kalite haritasıyla doğrulanmıştır. Amorf yapısından dolayı EBSD tarafından çözülmemeyen camsı faz ise desen kalite haritasında siyah renk olarak gözükmemektedir.

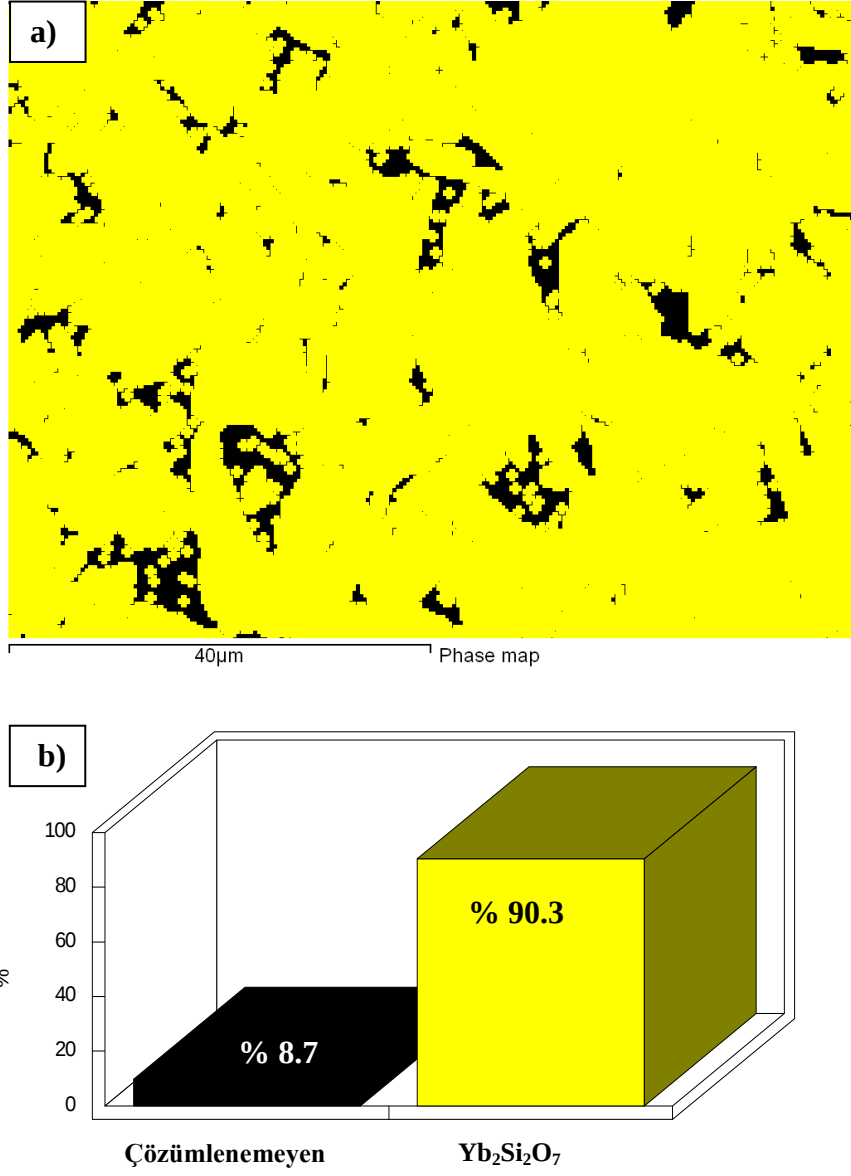
Şekil 5.64’de ise faz analizi sonuçları yer almaktadır. Yüzeyden alınan faz haritasında tek kristal yapısı $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ olduğu için sadece sarı renk mevcuttur. Çözülmemeyen amorf camsı faz siyah renkli olarak görünmektedir. EBSD analizinin nicel sonuçlarına bakılacak olursa, seçilen alanda $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazının miktarı % 90.3 ve çözülmemeyen camsı faz miktarı % 8.7 olarak bulunmuştur (Şekil 5.64 (b)).

Kesitten yapılan EBSD faz analiz sonuçları ise Şekil 5.65’de gösterilmektedir. Kristobalit kristalleri sadece kesitten görüldüğü için kesitten yapılan EBSD analizi ile elde edilen faz miktarları önemlidir. Amorf fazı temsil eden siyah bölgenin miktarı yok sayıldığında $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ faz miktarı % 64.39, kristobalit faz miktarı ise % 35.61 olarak hesaplanmıştır.

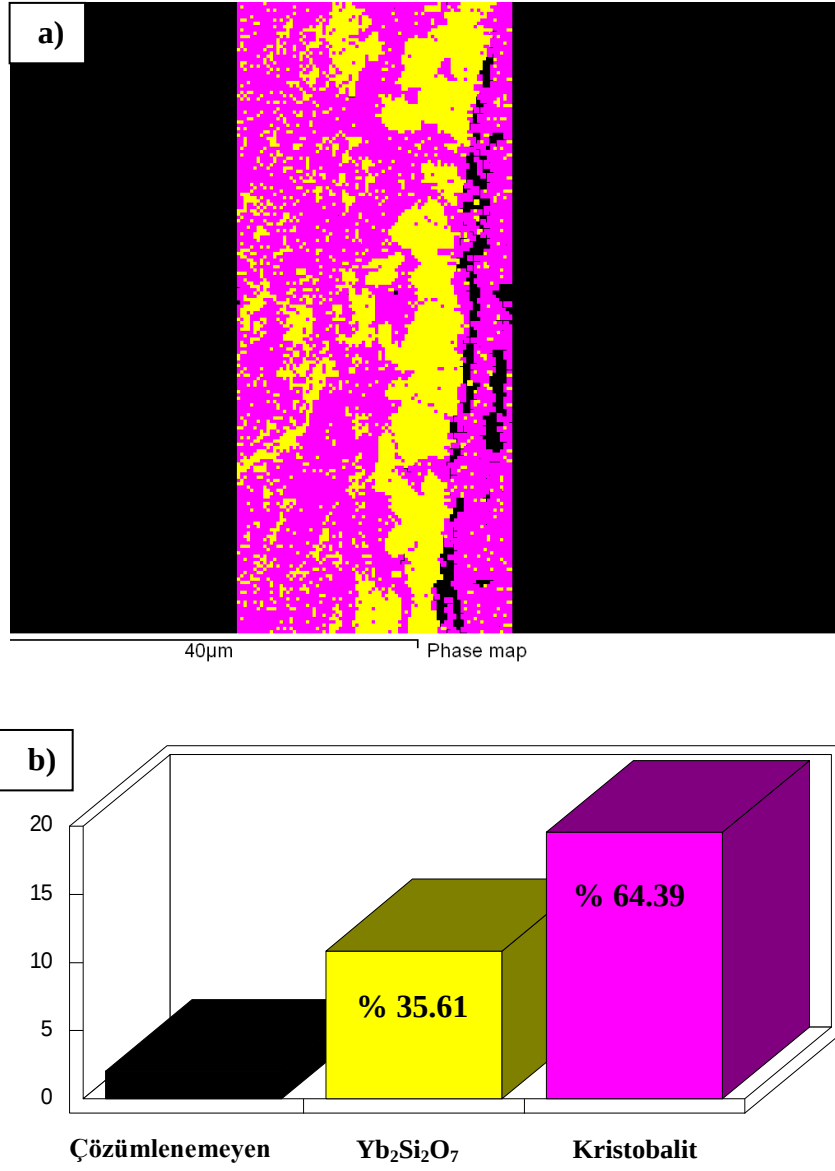
Şekil 5.66’de EBSD analizi ile oksit tabakasının yüzeyinden ve kesitinden elde edilmiş faz haritaları ve desen kalite haritalarının birlikte kullanıldığı haritalar yer almaktadır. Haritalar EBSD tarafından çözünmüş tanelerde renklerin dağılımını gösterdiği için sonuçların değerlendirilmesi açısından yararlıdır.



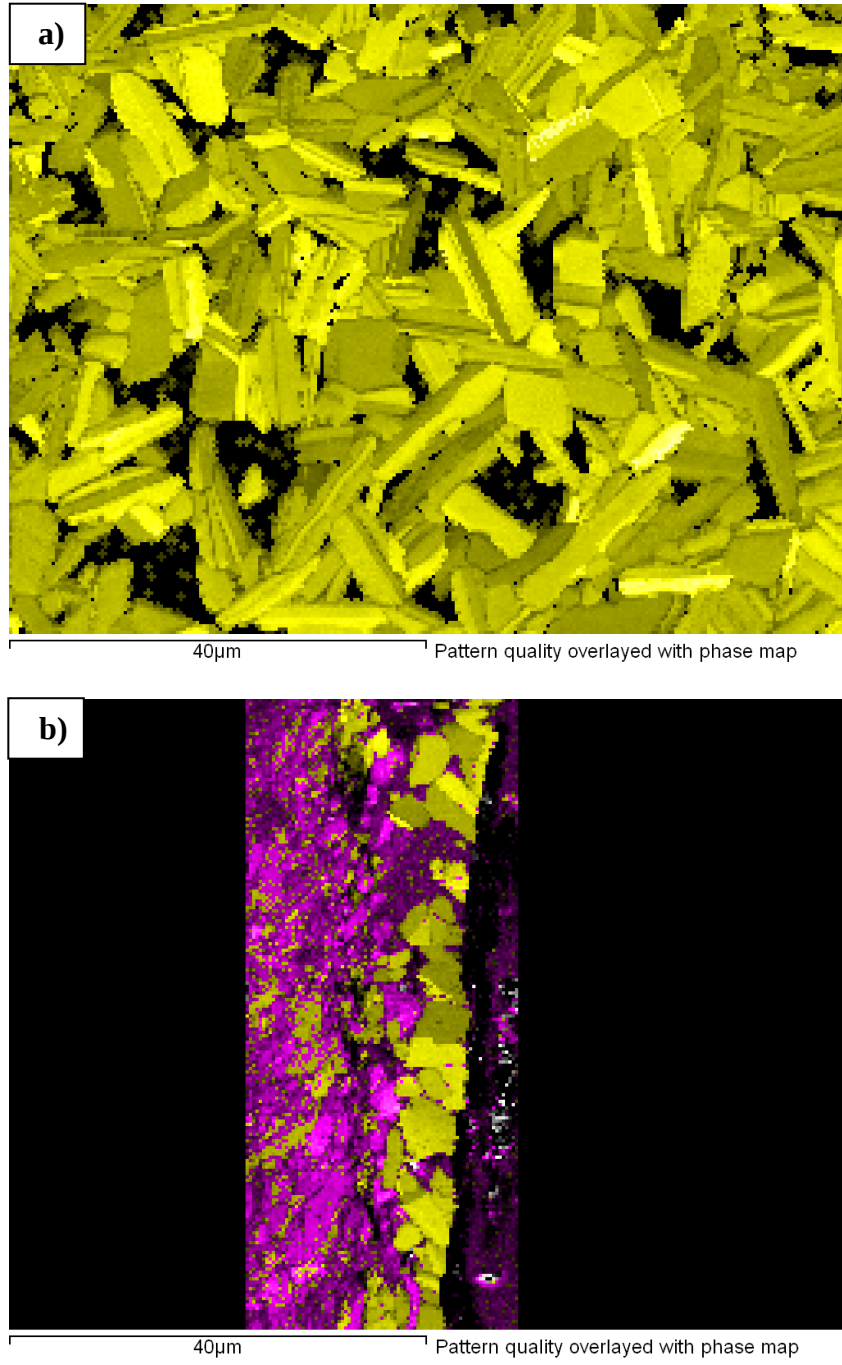
Şekil 5.63. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca sürünme testine tabi tutulmuş ısıtılmış işlem uygulanan $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasına yapılan EBSD analizi için (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan desen kalite haritaları



Şekil 5.64. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca sürünme testine tabi tutulmuş, ısıt işlem uygulanan Yb₂O₃+Sm₂O₃+CaO katkıli numunesinin oksit tabakasının yüzeyine yapılan EBSD analizi ile elde edilen (a) faz haritası ve (b) faz miktarları



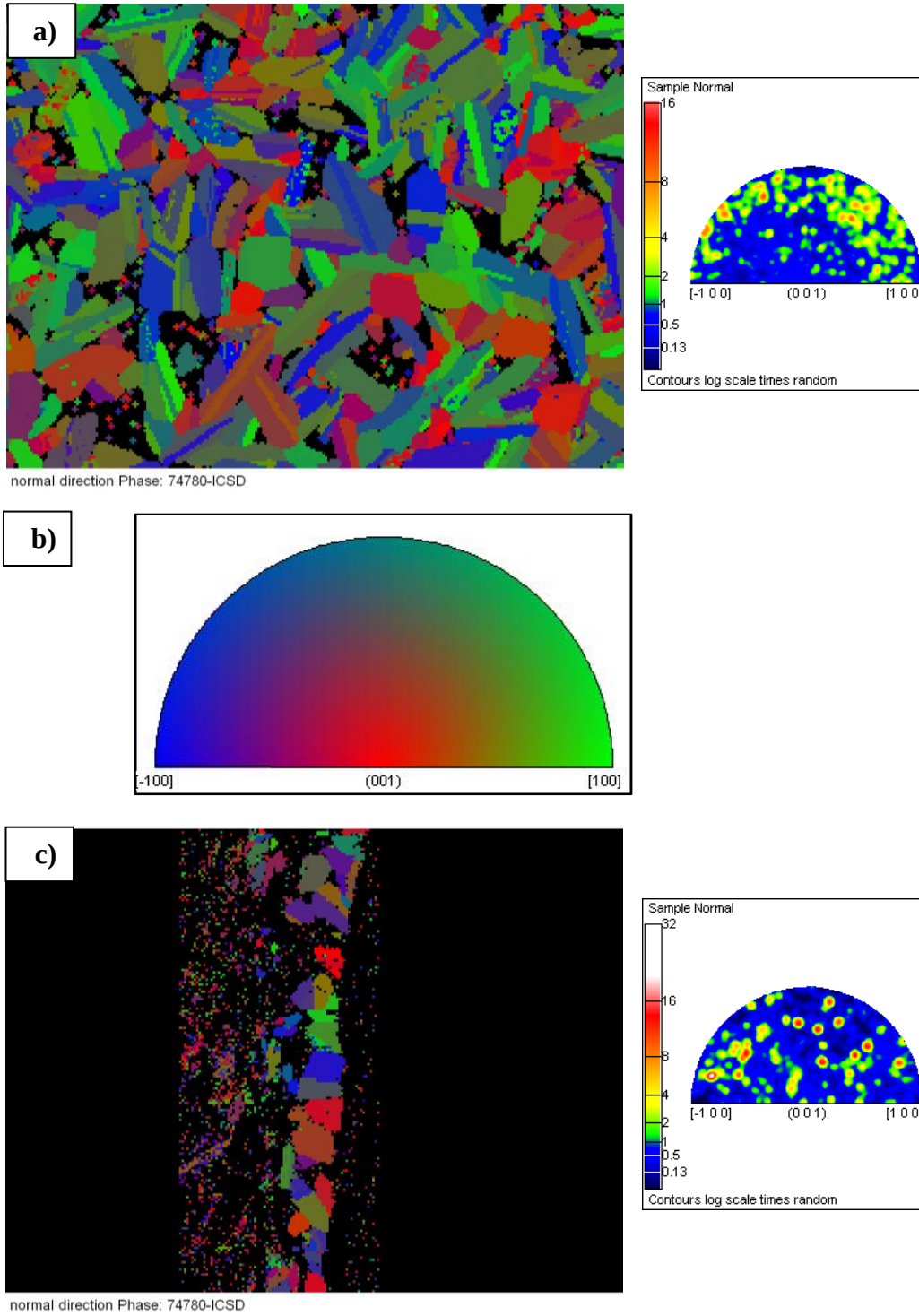
Şekil 5.65. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca sürünme testine tabi tutulmuş, ısıtıl işlem uygulanan Yb₂O₃+Sm₂O₃+CaO katkılı SiAlON numunesinin kesitinden yapılan EBSD analizi ile elde edilen (a) faz haritası ve (b) faz miktarları



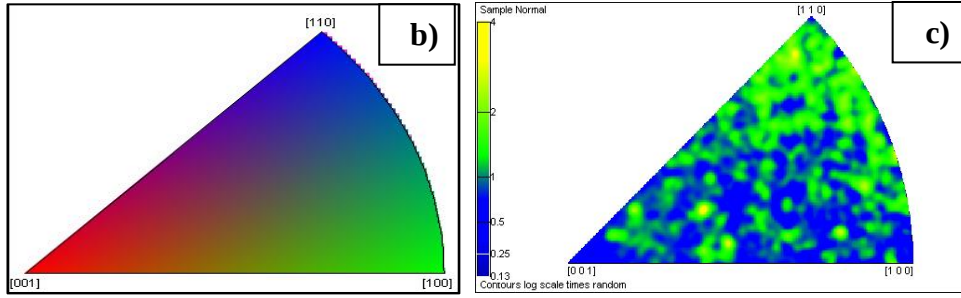
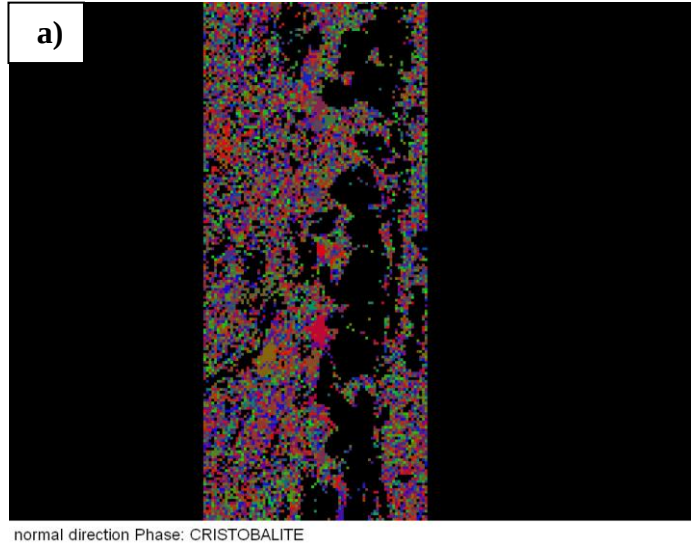
Şekil 5.66. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca sürünme testine tabi tutulmuş, ısıtıl işlem uygulanan $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin kesitinden yapılan EBSD analizi ile elde edilen (a) desen kalite haritası ve (b) faz haritasının birlikte kullanıldığı haritalar

Sürünme testine tabi tutulan ısıtıl işlem uygulanmış $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinden son olarak kristal yönlenme haritaları elde edilmiştir. Şekil 5.67’de oksit tabakasının yüzeyinden alınan ve $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazına ait normal yönde kristal yönlenme haritası mevcuttur. Kristal yönlenme haritasında yeşil, kırmızı ve mavi renk tonlarının bulunduğu görülse de yeşil rengin daha fazla hakim olduğu gözlemlenmektedir. Renk skalasına bakıldığında yeşil rengin [100] yönünü ifade ettiği görülmektedir. İnverse pole grafiğine bakıldığında ise [100] zone ekseninde daha fazla dağılım olduğu görülürken, [001] ve [100] zone eksenleri arasında dağılımın daha az yoğunlukta olduğu görülmektedir. XRD sonuçlarında da görülen [200], [400] ve [002] yönündeki düzlemlerin varlığı EBSD analizlerini desteklemektedir.

Sadece kesitten görülebilen kristobalit fazına ait normal yönde alınmış kristal yönlenme haritası da Şekil 5.68’de görülmektedir. Yönlenme haritasına bakıldığında kristobalit kristallerinin camsı faz içerisinde belirgin bir yönde yönlenmeye sahip olarak büyümedikleri anlaşılmaktadır.



Şekil 5.67. 2 saat süre boyunca ısıtıl işlem uygulandıktan sonra 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca sürünme testine tabi tutulmuş $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasının (a) yüzeyine yapılan EBSD analizi ile $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazından elde edilen normal yönde kristal yönlenme haritası ve inverse pole grafiği, (b) renk skalası ve (c) kesitten yapılan EBSD analizi ile elde edilen normal yönde kristal yönlenme haritası ile inverse pole grafiği



Şekil 5.68. 1400°C sıcaklık ve 72 saat boyunca sürünme testine tabi tutulmuş ısıtılmış $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON numunesinin oksit tabakasının kesitinden alınmış ve kristobalit fazına ait (a) normal yönde alınan kristal yönlenme haritası, (b) renk skalası ve (c) inverse pole grafiği

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada farklı sinterleme ilavelerinden oluşan tek katyonlu ve üç katyonlu SiAlON seramiklerinin oksidasyon davranışları incelenmiştir. CeO_2 ve Sm_2O_3 ilaveleri tek katyonlu, $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ ve $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ ilaveleri ise üç katyonlu SiAlON sistemlerini oluşturmaktadır. Tek katyonlu sistemlerden CeO_2 katkılı SiAlON seramiği hem 1300 °C sıcaklık 24 saat süre, hemde 1400 °C sıcaklık 72 saat koşullarında oksidasyona tabi tutularak süre ve sıcaklığın oksidasyona olan etkileri incelenmiştir. Tek katyonlu sistemlere sadece oksidasyon işlemi uygulanırken üç katyonlu sistemlerde oksidasyon çalışmaları biraz daha genişletilerek hem oksidasyon hem de sürünme testleri uygulanmıştır. Üç katyonlu sistemlerde ek olarak ısıtma işlemi de uygulanarak oksidasyon ve sürünme testleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çizelge 4.1’de daha önce tek katyonlu ve üç katyonlu farklı sinterleme ilavelerinden oluşan SiAlON seramiklerine uygulanan oksidasyon işlemleri belirtilmiştir.

Farklı nadir toprak element oksitlerinin eklendiği SiAlON seramiklerinin oksidasyon davranışlarının incelenmesi için çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Oksit tabakasında oluşan fazların tespiti için X-Işınımı Kırınımı (XRD), fazların oksit tabakalarında dağılımları ve oksidasyon mekanizmalarını inceleyebilmek için yüzeyden ve kesitten SEM-BSE görüntüleri, oksit tabakalarında oluşmuş olan farklı fazların kimyasal kompozisyonlarını belirleyebilmek ve oksidasyon sırasında ana malzemede oluşan farklı bölgelerin incelenmesi için SEM-EDX-WDX ve TEM tekniklerine başvurulmuştur. Bu çalışmada daha önce SiAlON seramiklerinin oksidasyon davranışlarının incelenmesinde kullanımına rastlanmayan EBSD tekniği ile oksit tabakasında oluşmuş olan kristallerin oksidasyon sırasında oluşum mekanizmaları ve dağılımları belirlenmiştir.

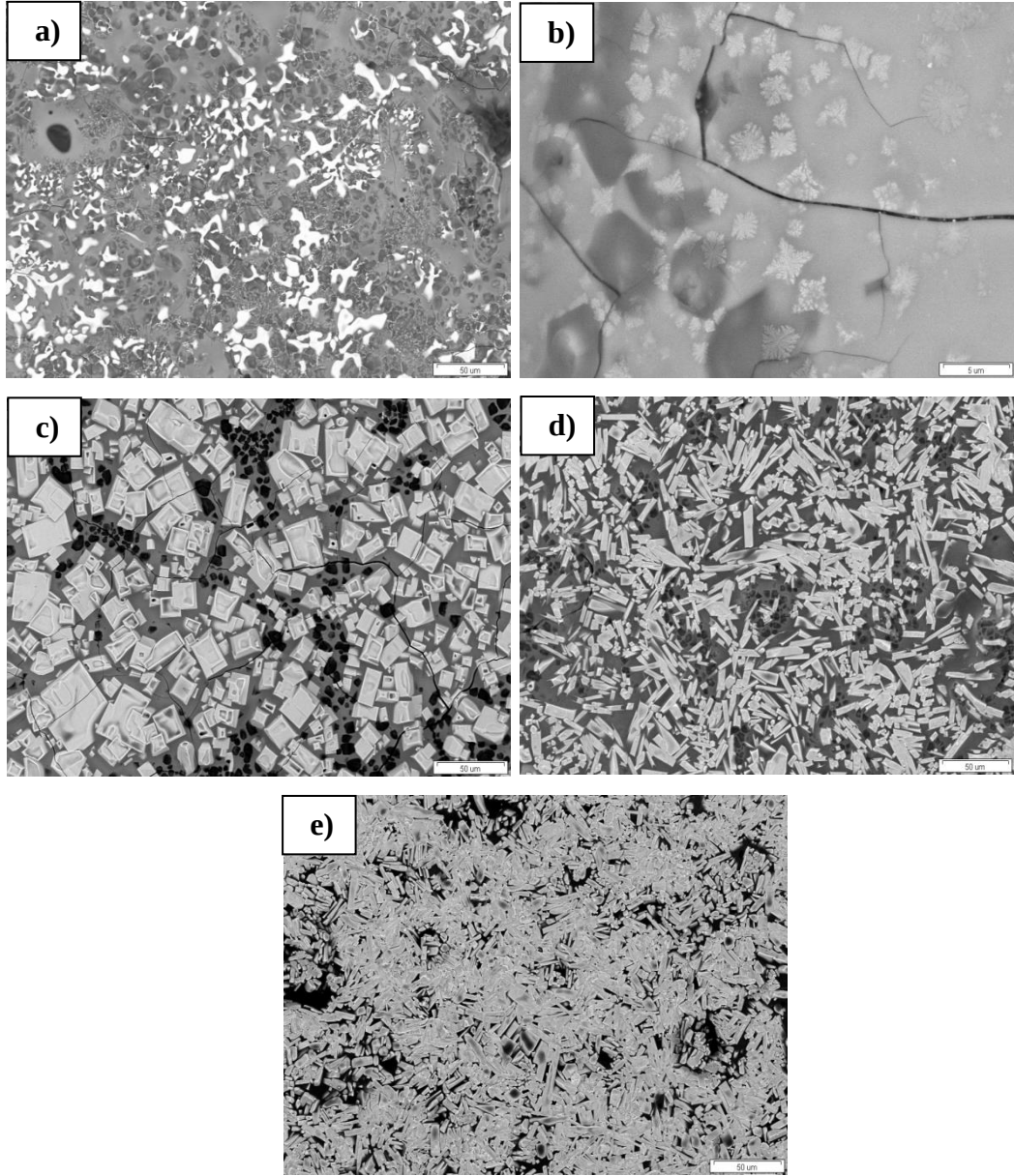
Yapılan XRD analizleri ile tüm oksidasyon sistemlerinde kristobalit fazının var olduğu belirlenmiştir. CeO_2 , Sm_2O_3 , $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ ve $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON sistemlerinde kristobalit haricinde sırasıyla CeO_2 , SmSiO_3 , $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ve $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazlarının olduğu görülmüştür. 1400 °C ve 72 saat oksitlenmiş üç katyonlu sistemlerde belirgin pike sahip olan ve tek katyonlu sistemlerde ise şiddeti neredeyse yok denilebilecek pike sahip olan β -

SiAlON fazı ise ana malzemeden gelmektedir. Üç katyonlu sistemlerin oksit tabakaları tek katyonlu sistemlerden daha ince olduğu için ana malzemeden de sinyal gelmesine olanak tanımıştır. Çizelge 6.1’de farklı oksidasyon sistemlerine ait XRD analizlerinin özeti yer almaktadır.

Çizelge 6.1. Farklı sinterleme ilaveleri içeren ve oksidasyona tabi tutulmuş SiAlON sistemlerinin XRD analiz sonuçları

Sinterleme İlaveleri	Sıcaklık ve Süre	Belirlenen Fazlar		
CeO ₂	1300 °C , 24 saat	<u>Cerianite</u> (CeO ₂)	<u>Kristobalit</u>	<u>β-SiAlON</u>
CeO ₂	1400 °C , 72 saat	<u>Cerianite</u> (CeO ₂)	<u>Kristobalit</u>	<u>β-SiAlON</u>
Sm ₂ O ₃	1400 °C , 72 saat	SmSiO ₃	<u>Kristobalit</u>	<u>β-SiAlON</u>
Er ₂ O ₃ +Sm ₂ O ₃ + <u>CaO</u>	1400 °C , 72 saat	Er ₂ Si ₂ O ₇	<u>Kristobalit</u>	<u>β-SiAlON</u>
Yb ₂ O ₃ +Sm ₂ O ₃ + <u>CaO</u>	1400 °C , 72 saat	<u>Keivite</u> (Yb ₂ Si ₂ O ₇)	<u>Kristobalit</u>	<u>β-SiAlON</u>

4 farklı oksidasyon sistemine ait oksit yüzeylerinden 1000X büyütmede alınan SEM-BSE görüntüleri Şekil 6.1’de yer almaktadır. Diğerlerinden farklı olarak 1400 °C sıcaklıkta 72 saat oksitlenmiş numunenin görüntüsü kristallerin küçüklüğünden dolayı 5000X büyütmede alınmıştır. SEM-BSE görüntülerine bakıldığında her bir sistemin oksit tabakasında sinterleme ilavelerine bağlı olarak farklı yapı ve şekillerde kristallerin olduğu görülmektedir. CeO₂ katkılı sistemde 1300 °C ve 24 saat oksidasyon ile düzensiz şekilde 1400 °C ve 72 saat oksidasyon ile daha küçük ve iğnemsî yapıda, Sm₂O₃ katkılı sistemde dikdörtgen şekilli, Er₂O₃+Sm₂O₃+CaO katkılı sistemde ince uzun köşeli, Yb₂O₃+Sm₂O₃+CaO katkılı sistemde ise ince uzun ve köşeleri biraz daha yuvarlak şekilde beyaz renkli kristaller oluşmuştur. Ayrıca, bu oluşan kristallerin gri renkli faz içerisinde gömülü oldukları da tespit edilmiştir. Bunun dışında, oksit tabakalarında siyah renkli taneler de görülmüştür.



Şekil 6.1. (a) CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinin 1300 °C ve 24 saat, (b) CeO_2 (c) Sm_2O_3 katkılı, (d) $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ ve (e) $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiklerinin 1400 °C ve 72 saat sıcaklık ve sürede oksidasyonları sonucunda oluşan oksit tabakalarının yüzeyden alınmış SEM-BSE görüntüleri

Oksit tabakalarının kesitlerinden yapılan SEM-EDX analizleriyle beyaz renkli kristallerin sırasıyla XRD analizleriyle de tespit edilmiş olan CeO_2 , SmSiO_3 , $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ve $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazları oldukları belirlenmiştir. Siyah renkli kristallerin kristobalit (SiO_2) ve gri renkli fazın da camı faz olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 6.2). EDX analizleri ile ayrıca beyaz renkli fazlarda Al

elementinin de yaklaşık atomca %1 miktarlarında varlığı saptanmıştır. Bu durumda hem EDX analizinin güvenilirliğini hem de Al elementinin varlığını sorgulamak amacıyla WDX tekniği kullanılmıştır. Hem EDX-WDX birlikte kullanımı hemde WDX-nicel analizleri ile Al elementinin beyaz kristallerde (CeO_2 , SmSiO_3 , $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) olmadığı, taramalı elektron mikroskopunda etkileşim hacminin kontrol edilememesinden dolayı sinyalin camsı fazdan geldiği anlaşılmıştır.

Kimyasal analizlere son olarak erbiyumlu sisteme diğer sistemleri de temsilen geçirimli elektron mikroskopunda STEM-EDX ve EELS teknikleri kullanılarak $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ kristallerinde Al elementinin varolup olmadığı araştırılmıştır. Sonuç olarak alüminyum elementinin beyaz renkli kristaller içerisinde yer almadığı TEM teknikleriyle de tespit edilmiştir.

Çizelge 6.2. SEM-EDX-WDX ve TEM-EDX teknikleriyle 4 farklı oksidasyon sisteminin oksit tabakalarında oluşmuş olan fazların tespiti

Sinterleme İlavesi	Beyaz Kristaller	Siyah Kristaller	Gri faz
CeO_2	CeO_2	Kristobalit	Camsı Faz
Sm_2O_3	SmSiO_3		
$\text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$	$\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$		
$\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$		

Oksit tabakalarında oluşmuş olan beyaz renkli kristallere yapılan SEM-EDX-WDX ve TEM-EDX nicel sonuçları tam olarak birbirini tutmasa da destekler nitelikte oldukları görülmüştür.

Üç katyonlu sistemlere tek katyonlu sistemlerden farklı olarak ısı işlem ve sürünme testleri de uygulanarak oksidasyon oluşum mekanizmalarına olan etkileri incelenmiştir. Erbiyumlu sistemde 1700°C ve 6 saat uygulanan ısı işlem ile oksit tabakasında oluşmuş olan kristallerin direk oksidasyon ve sürünme testlerine göre yüzeyde ya da daha yüzeye yakın bölgelerde oluştuğu görülmüştür. Ayrıca

sürünme testi sırasında uygulanan çekme gerilmesinin kristallerin tane boyutlarının büyümesine yol açtıkları belirlenmiştir. İterbiyumlu sistemlerde ise sürünme testinin tane boyutuna olan etkileri kesin anlaşılmassa da erbiyumlu sistem gibi ısı işlem ile kristallerin oksit tabakasının yüzeyinde ve yüzeye yakın yerlerinde oluştuğu saptanmıştır.

Yapılan çalışmalarda ve literatür araştırmalarında SiAlON seramiklerinin sinterlenmeleri sırasında yoğun bir yapıya sahip olmalarını sağlayan sıvı fazın oksidasyon mekanizması üzerinde çok önemli bir role sahip olduğu görülmüştür. Oksidasyon sırasında oksijenin hava ortamından malzemeye olan difüzyonu ile katyonların dışarı difüzyonu sıvı faz yoluyla gerçekleşmektedir. Sıvı fazın viskozitesinin ise katyonların difüzyonları üzerinde büyük etkisi vardır. Sıvı fazın viskozitesi ne kadar yüksek ise sinterleme ilavelerinin yüzeye olan difüzyonları o kadar yavaş olur. Bu durum da SiAlON seramiğinin oksidasyonunu yavaşlatarak oksidasyon direncinin artmasını sağlar. Sıvı fazın viskozitesi ise sinterleme sırasında kullanılan katyonların katyon alan mukavemetleri ile direkt alakalıdır [1].

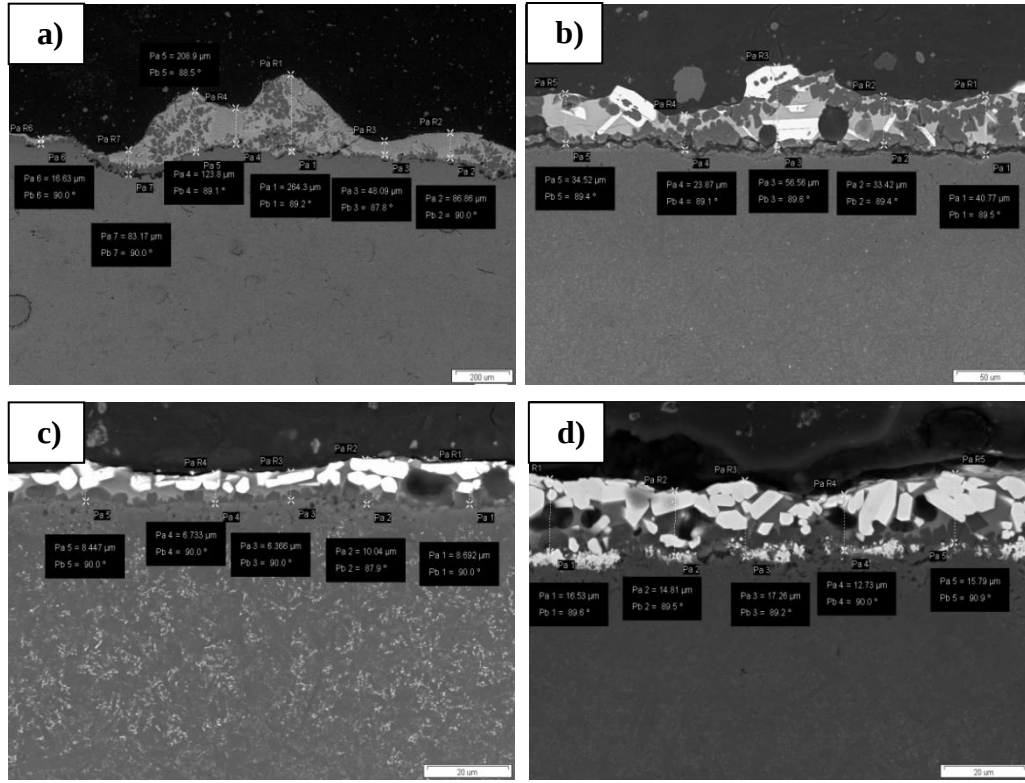
Katyon alan mukavemeti katyonun komşu iyonlarla bağlanma etkileşiminin ölçümüdür. Yüksek iyon alan mukavemeti güçlü atomik bağlanma mukavemeti anlamına gelmektedir. Bu durum düşük atomik harekete yani yüksek sıcaklık kimyasal ve mekanik özelliklerinin korunması anlamına gelmektedir. Dolayısıyla katyon alan mukavemeti arttığı zaman katyonların yüzeye olan difüzyonları azalır ve oksidasyon direnci artar [1].

Katyon alan mukavemeti eşitlik 5.1’de yer alan formülle hesaplanmaktadır.

$$\text{Katyon alan mukavemeti} = \frac{Z}{r^2} \quad (6.1)$$

Formülde geçen Z katyonun değerlik sayısını ve r ise yarıçapını ifade etmektedir. Bu çalışmada kullanılan katyonların da katyon alan mukavemetleri hesaplanarak SiAlON’un oksidasyon direncine olan etkileri incelendiğinde; Ce^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} ve Yb^{3+} nadir toprak elementlerinin katyon yarıçapları sırayla 1.034, 0.964, 0.881 ve 0.74 Angstrom ve eşitlik 5.1’e göre katyon alan mukavemetleri de sırasıyla 2.803, 3.22, 3.84 ve 4.05 $1/\text{\AA}^2$ olarak hesaplanmıştır [1]. Bu

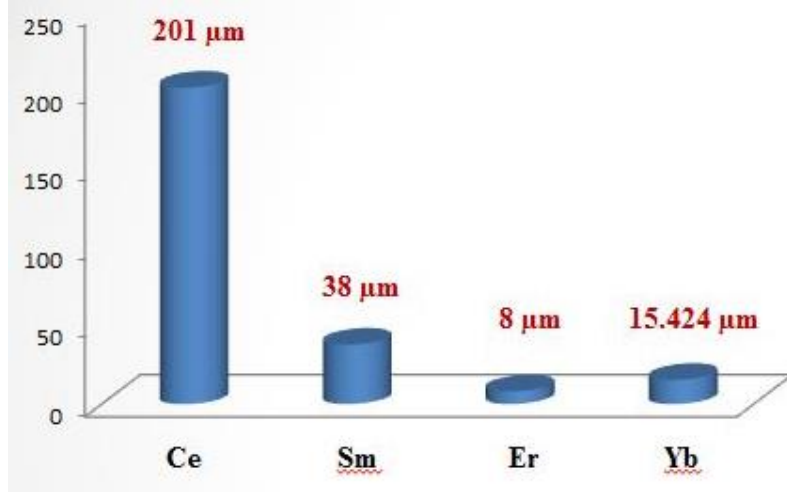
hesaplamalara göre CeO_2 katkılı SiAlON seramiğinden $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı seramiğe doğru gidildikçe oksidasyon direncinin artması yani oksit tabakasının kalınlığının azalması beklenmektedir. Oksit tabakalarının kesitten alınan SEM-BSE görüntüleri Şekil 6.2’de gösterilmiştir.



Şekil 6.2. 1400 °C ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş (a) CeO_2 , (b) Sm_2O_3 , (c) $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ ve (d) $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON sistemlerinin kesitlerinden alınan SEM-BSE görüntüleri

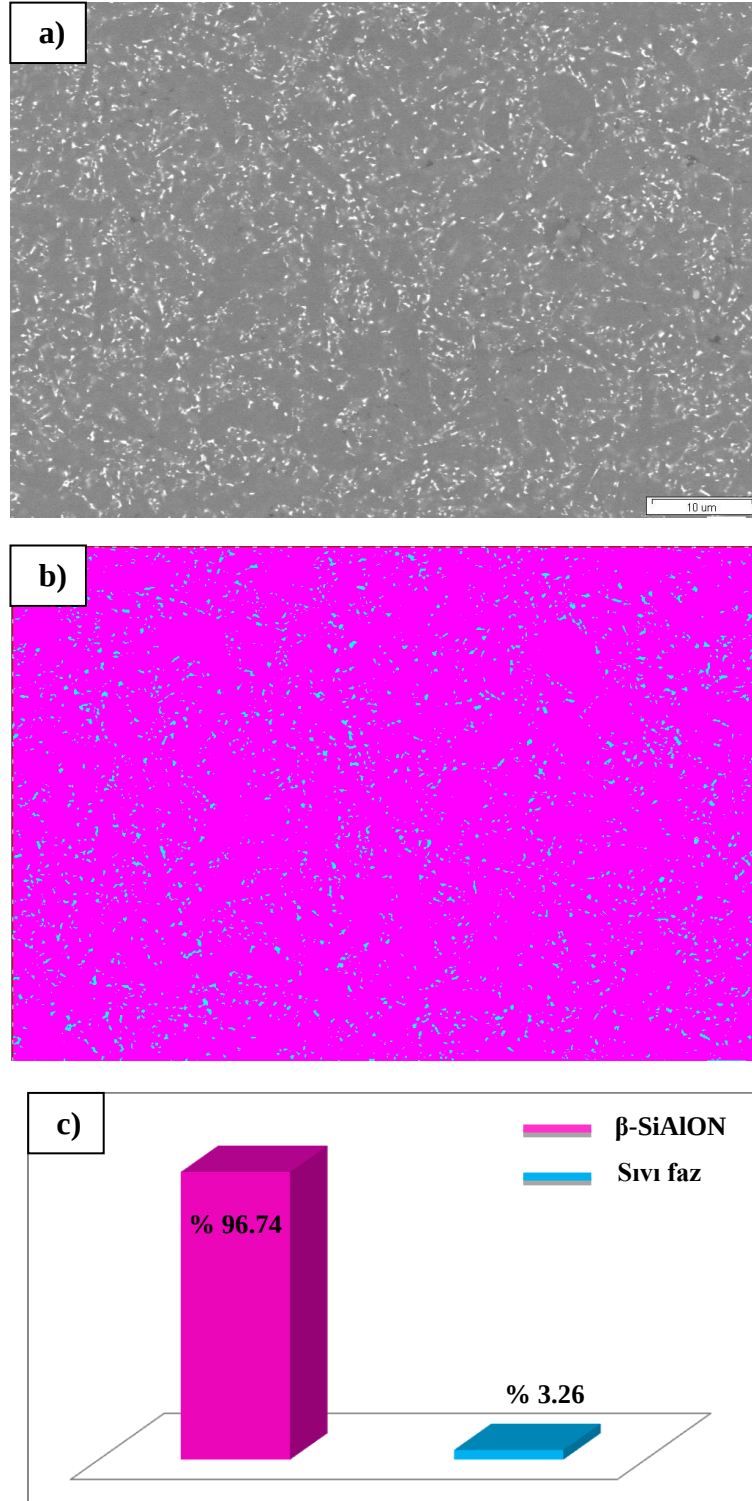
CeO_2 , Sm_2O_3 , $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$, $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON sistemlerinin oksit tabakalarının farklı yerlerinden alınan ölçümlere göre kalınlıkları yaklaşık olarak sırasıyla 201, 38, 8 ve 15 μm olarak hesaplanmıştır (Şekil 6.3). CeO_2 katkılı sistemden $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı sisteme kadar olan sonuçlar katyon alan mukavemetine göre değerlendirildiğinde beklenildiği gibi çıkarken iterbiumlu sistemin oksit tabakasının kalınlık ölçümleri beklenilenin aksine erbiyumlu sistemden daha yüksek çıkmıştır. Yani elde edilen sonuçlardan

erbiyumlu sistemin oksidasyon direncinin itterbiyumlu sistemden daha fazla olduğu söylenebilir.

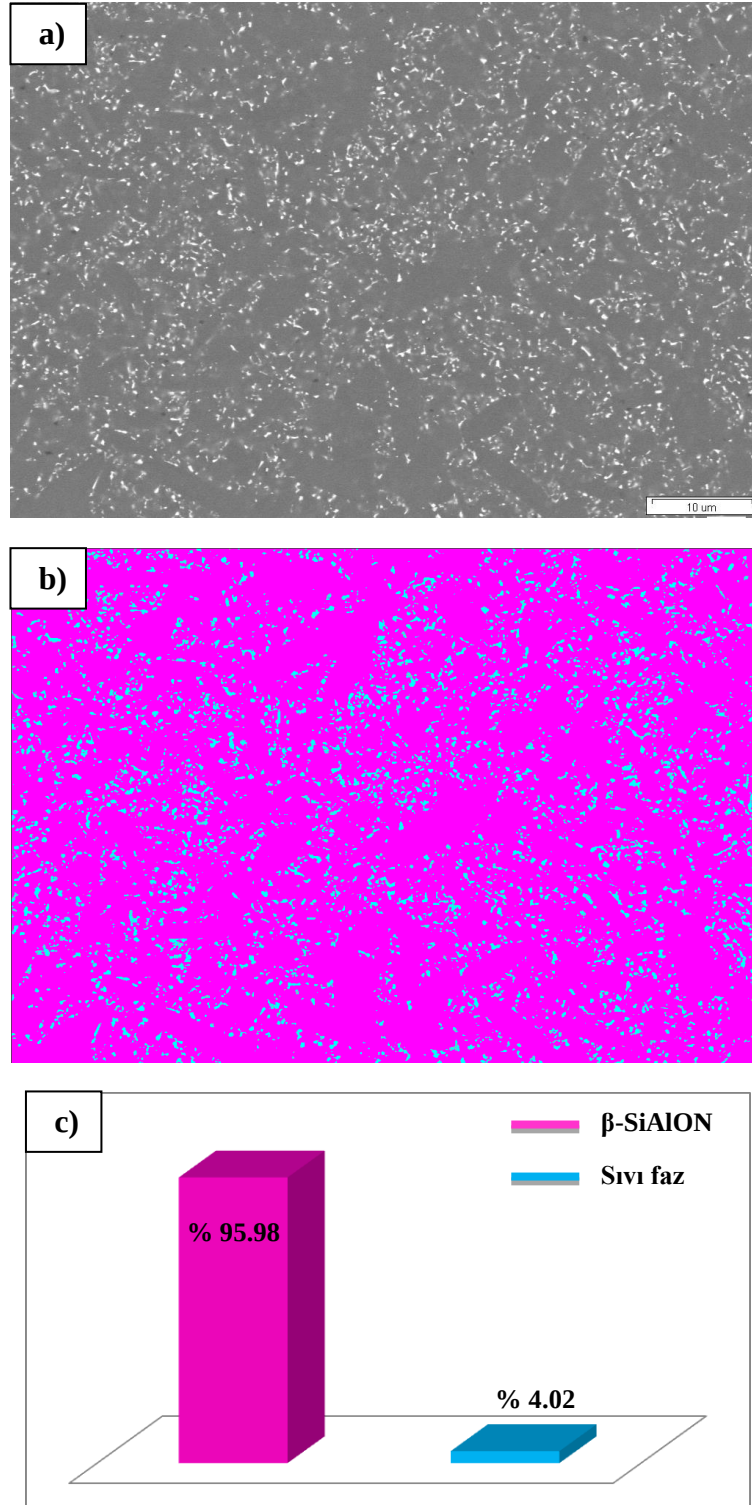


Şekil 6.3. 1400 °C ve 72 saat süre boyunca oksidasyona tabi tutulmuş (a) CeO₂, (b) Sm₂O₃, (c) Er₂O₃+Sm₂O₃+CaO ve (d) Yb₂O₃+Sm₂O₃+CaO katkılı SiAlON sistemlerinin yaklaşık olarak hesaplanmış oksit tabakası kalınlıkları

Kasyon alan mukavemeti en yüksek olan Yb katyonunun eklendiği sistemin oksidasyon direncinin beklenilenden düşük çıkması ana malzemede sinterleme sırasında oluşan sıvı faz miktarının araştırılmasına yol açmıştır. Erbiyumlu sistemin 4 saat itterbiyumlu sistemin ise 2 saat sinterlenmesi tane sınırlarında yer alan sıvı faz miktarlarını etkilemiş olabileceği gözönünde bulundurulmuştur. Bu sebeple hem Er₂O₃+Sm₂O₃+CaO katkılı hem de Yb₂O₃+Sm₂O₃+CaO katkılı SiAlON sistemlerinin 5000X büyütmede SEM-BSE görüntüleri alınarak Scandium programı ile görüntü analizi yapılmıştır. Scandium programı ile BSE görüntüsünde renk farkından yararlanarak sıvı faz miktarları hesaplanmıştır. Şekil 6.4-6.5 alınan SEM-BSE görüntülerini ve Scandium programı ile alınmış sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 6.4. $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) Scandium programı ile elde edilen görüntü analizi ve (c) nicel sonuçları



Şekil 6.5. $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ katkılı SiAlON seramiğinin (a) SEM-BSE görüntüsü, (b) Scandium programı ile elde edilen görüntü analizi ve (c) nicel sonuçları

Şekil 6.4 ve 6.5’de yer alan Scandium sonuçlarına göre sıvı faz miktarları İterbiyumlu sistemde % 4.02 erbiyumlu sistemde ise % 3.26 çıkmıştır. İterbiyumlu sistemde % sıvı faz miktarının daha fazla olmasının oksidasyon oluşumunu arttırarak oksit tabakasının daha kalın olmasına yol açmış olabileceği düşünülmektedir.

Bu çalışma için, sinterleme ilavelerinin SiAlON seramiklerinin oksidasyon oluşum mekanizmalarına olan etkilerinin daha güvenilir bir şekilde değerlendirilebilmesi için aynı sürede sinterlenmiş numunelerin incelenmesi önerilmektedir.

Kesitten alınan SEM-BSE görüntülerinde oksit tabakasının altında yer alan ana malzemede oksidasyon sonucunda 3 farklı bölgenin olduğu gözlemlenmiştir. Bu bölgelerden en altta olanı oksidasyondan etkilenmeyen ana malzeme, ortadaki tabaka oksidasyon sırasında sinterleme ilavelerinin yüzeye difüzyonları sonucu oluşmuş geçiş bölgesi, en üstte kalan bölge ise sinterleme ilavelerinin yüzeyde toplanması sonucu sıvı fazda miktarlarının artarak üçlü noktalarda yoğunlaştığı ve ayrıca silika tabakasını da içeren tabakadır. Yapılan EDX analizleriyle de bu yorumlar desteklenmiştir.

EBSD tekniği ile XRD analizleriyle tespit edilen fazların oksit tabakalarındaki dağılımları ve miktarları belirlenmiştir. Ayrıca EBSD ile kristal yönlenme haritaları elde edilerek kristallerin oksit tabakası içerisinde kontrollü bir şekilde büyüyüp büyümedikleri araştırılmıştır. Yönlenme haritalarında tek bir rengin diğerlerinden sadece biraz fazla olduğu ancak hiçbir rengin tam olarak baskın olmadığı görülmüştür. Bu durum oksidasyon sırasında oluşan kristallerin hepsinin aynı yönde yönlenmedikleri ve kontrolsüz bir şekilde büyüdüklerini göstermiştir.

Ayrıca kesitten yapılan EBSD analizleri ile oksit tabakasında bulunan fazların kesitten tayini yapılırken oksit-nitrür arayüzeyde bulunan silika tabakası da çözümlenerek varlığı kanıtlanmıştır.

Yüzeyden yapılan EBSD analizleri değişken basınç modunda yapılmıştır. Kesitten yapılan analizler için ise 1µm’lik elmas parlatma solüsyonu ile parlatılan numuneler altınla kaplanarak son olarak kolloidal silika ile parlatılmışlardır. Bu şekilde yüzeyde bulunan çatlak ve poroziteler altınla dolarak EBSD analizi

sırasında iletkenlik sağlamıştır. Ancak yine de yavaş taramalar için yeterli iletkenlik sağlanamadığından dolayı analizler hızlı taramada gerçekleştirilmiştir.

Literatür araştırmalarından, EBSD analizi yapılacak olan yüzeyin altınla 2-5 nm kaplanması hem iletkenlik sağlayacağı hem de kırınım deseni elde edilmesi konusunda problem olmayacağı sonucu çıksa da bu çalışmada yaklaşık olarak 2 nm civarında altınla kaplanmış oksit tabakası yüzeylerinden kırınım deseni elde edilememiştir. Kaplama süresi daha da azaltıldığında kaplama tabakası yüzey analizleri sırasında şarjlanmayı engelleyecek kadar iletkenlik sağlayamamıştır. Yüksek vakumda şarjlanma sorunu olmadan oksit tabakalarından kaliteli kırınım deseni elde edebilmek için buharlaştırma yöntemiyle karbon kaplama yapılması önerilebilir.

Ayrıca kesitten hazırlanmış numuneler için otomatik parlatma tekniği dışında Cross Section Polisher (Kesit Parlatma Cihazı) cihazında iyon demeti ile malzeme kaldırılması yoluyla parlatma yapılması kırınım desen kalitesini artırabilir.