

**α -SiAlON SERAMİKLERİNİN
OKSİDASYON DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ**

Gülcan ÇORAPCIOĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Ağustos-2008

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gülcan Çorapcıoğlu'nun "α-SiAlON Seramiklerinin Oksidasyon Davranışının İncelenmesi" başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki Yüksek Lisans Tezi 22.07.2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilip kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Yard. Doç. Dr. SEMRA KURAMA
Üye :	Prof. Dr. HASAN MANDAL
Üye :	Doç. Dr. ADNAN ÖZCAN

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

α -SiAlON SERAMİKLERİNİN OKSİDASYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Gülcan ÇORAPCIOĞLU

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

**Danışman : Yard Doç. Dr. Semra KURAMA
2008, 81 sayfa**

SiAlON seramikleri, sahip oldukları mekanik, ısı ve kimyasal açıdan üstün özellikleri nedeni ile gerek mühendislik alanlarında gerekse fonksiyonel amaçlı olarak çeşitli endüstri kollarında tercih edilen önemli seramik malzeme çeşitidir.

SiAlON seramiklerinde diğer seramik malzemelerde olduğu gibi kullanım verimliliği ve kullanım süresi malzemenin sahip olduğu özellikler (oksidasyon ve korozyon direnci, sertlik, tokluk, ısı şok direnci v.b.) ile doğrudan ilişkilidir

Bu çalışmada, α -SiAlON seramiğinin oksidasyon davranışı incelenmiştir. Y, Sm ve Y/Sm sisteminde farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan oksidasyon çalışmalarından elde edilen ağırlık kazanımı verilerine bağlı olarak reaksiyon kinetiği incelenmiş, Er, Sm, Y ve Y/Sm, Er/Sm sistemlerinde ise katkı maddesinin oksidasyon davranışına etkisi araştırılmıştır. Ayrıca bu numuneler, 1400°C de 6 saat ısı işleme tabii tutulup ısı işlemin oksidasyon davranışı üzerine etkisi incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler : SiAlON, oksidasyon, kinetik, difüzyon, ısı işlem

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF THE OXIDATION BEHAVIOUR OF α SiAlON CERAMICS

Gülcan ÇORAPCIOĞLU

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program

Supervisor : Assist Prof. Dr. Semra Kurama
2008, 81 pages

SiAlON ceramics are well known with their excellent high temperature mechanical, thermal and chemical properties. SiAlON ceramics have many application fields because of their high strength, high toughness, high hardness, high wear, oxidation and corrosion resistance properties.

Like all other ceramic materials, at SiAlON ceramics the working efficiency and life time of the materials are related with the properties (oxidation and corrosion resistance, hardness, toughness, thermal shock resistance...) of the materials.

In this study, the oxidation behaviour of α SiAlON ceramics are investigated. In Y, Sm ve Y/Sm systems, oxidation experiments were done at different temperatures and periods to investigate the oxidation kinetics of the samples depending on the weight changes per unit mass. In Er, Sm,Y ve Y/Sm, Er/Sm systems the effect of additives on the oxidation behaviour is investigated. Additionally, the samples are heat treated at 1400°C for 6 hours to find out the effect of heat treatment on the oxidation behaviour.

Keywords : SiAlON, oxidation, kinetics, diffusion, heat treatment

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamda desteğini benden esirgemeyen Sayın Hocam Yard. Doç.Dr. Semra KURAMA'ya teşekkür ederim.

Çalıőmam boyunca bana destek olan Araő. Gör. arkadaşlarıma, Doktora ve Yüksek Lisanslarını yapmakta olan arkadaşlarıma, çalıőmaların düzenli bir şekilde ilerlemesinde katkıları olan teknik personele teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca bana destek olan aileme sonsuz teőekkürler.

Gülcan ORAPCIOğLU

Ağustos, 2008

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. SİLİSYUM NİTRÜR SERAMİKLERİ	3
2.1. Silisyum Nitrürün Kristal Yapısı	3
2.2. Silisyum Nitrürün Sinterlenmesi	5
2.3. Sıvı Faz Sinterlemesi	5
2.4. Nitrür Seramiklerin Sıvı Faz Sinterlemesi	6
2.5. SiAlON Seramikleri	7
2.5.1. β - SiAlON seramikleri	8
2.5.2. α - SiAlON seramikleri	9
2.6. Katkı Malzeme Türünün Etkileri	11
2.7. $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON Faz Dönüşümü	12
2.8. Tane Sınır Fazları ve Kristallenme Çeşitleri	13

3. OKSİDASYON DAVRANIŞI	16
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	21
4.1. Başlangıç Malzemeleri.....	21
4.2. Toz hazırlama.....	21
4.3. Şekillendirme	22
4.4. Sinterleme	22
4.5. Isıl İşlem.....	23
4.6. Malzemelerin Karakterizasyonu	24
4.6.1. Yoğunluk ölçümü.....	24
4.6.2. Faz karakterizasyonu	24
4.6.3. Mikroyapısal karakterizasyon	25
4.6.4. Mekanik özellikler	25
4.7. Oksidasyon	26
5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	28
5.1. Sinterlenmiş Numunelerin Analizleri	28
5.1.1. Sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları.....	28
5.1.2. Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri.....	29
5.1.3. Sinterlenmiş numunelerin mikroyapı analizleri.....	30

5.2. Isıl İşlem Görmüş Numunelerin Analizleri.....	35
5.2.1. Isıl işlem görmüş numunelerin faz karakterizasyonu.....	35
5.2.2. Isıl işlem görmüş numunelerin mikroyarı görüntüleri	35
5.3.Oksidasyon Numunelerinin Analizleri	38
5.3.1. Oksidasyon numunelerinin faz analizleri.....	38
5.3.2. Oksidasyon numunelerinin mikroyapı analizleri	46
5.3.3. Oksidasyon kinetiğinin incelenmesi	68
5.3.4. Isıl işlemin oksidasyon üzerine etkisi	74
5.3.5 Sinterlenmiş ve ısıl işlem görmüş numunelerin mekanik özellikleri.....	74
6.SONUÇLAR VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Trigonal α -Si ₃ N ₄ ve hekzagonal β -Si ₃ N ₄ 'ün kristal yapıları	4
2.1. SiAlON'un 1400°C'deki faz diyagramı	9
2.2. Film kalınlığının (nm) Ca miktarına (ppm) göre değişimi.....	11
2.3. Katyon tipi ve miktarının tane sınır fazına etkisi.....	12
4.1. Seçilen α -SiAlON kompozisyonun (m=1,25 ve n=1,6) faz diyagramındaki gösterimi.....	22
4.2. 1900°C'de, 22 bar azot basıncında 2 saat sinterleme sürecinin şematik gösterimi.....	23
4.3. 1990°C'de 100 bar azot basıncında 2 saat sinterleme sürecinin şematik gösterimi.....	23
4.4. Vickers indentinin şematik gösterimi.....	26
5.1. 1900°C'de 2 saat 22 bar basınçta sinterlenen numunelerin geri yansıyan elektron görüntüleri (a) Y, (b) SY ve (c) S	30
5.2. 1990°C'de 2 saat 100 bar basınçta sinterlenen numunelerin geri yansıyan elektron görüntüleri (a)Y,(b)S, (c)R, d)SY, (e)RS.....	32
5.3. 1400°C'de 6 saat ısı işlem gören numunelerin geri yansıyan elektron görüntüleri (a) Y ve (b) S (c) R, (d) SY ve (e) RS 1990°C'de 100 bar N ₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)	36
5.4. 1300°C'de oksidasyona yapılan numunelerin birim yüzey alana düşen ağırlık değişimleri.....	44
5.5. 1400°C'de oksidasyona yapılan numunelerin birim yüzey alana düşen ağırlık değişimleri.....	44

5.6. 1450°C’de oksidasyona yapılan numunelerin birim yüzey alana düşen ağırlık değişimleri.....	45
5.4. 1300° C de oksidasyon yapılan numune yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	41
5.5. 1400, C de oksidasyon yapılan numune yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	43
5.6. 1450 C de oksidasyon yapılan numune yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	44
5.7. 1300°C’de oksidasyon işlemine tabi tutulan Y numunesi yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) 24 saat ve (b) 72 saat (1900°C’de 22 bar N ₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası).....	47
5.8. 1300°C’de oksidasyon işlemine tabi tutulan S numunesi yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) 24 saat ve (b) 72 saat (1900°C’de 22 bar N ₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası).....	48
5.9. 1300°C’de oksidasyon işlemine tabi tutulan SY numunesi yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) 24 saat ve (b) 72 saat (1900°C’de 22 bar N ₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası).....	49
5.10. 1400°C’de oksidasyon işlemine tabi tutulan Y numunesi yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) 24 saat ve (b) 72 saat (1900°C’de 22 bar N ₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası).....	50
5.11. 1400°C’de oksidasyon işlemine tabi tutulan S numunesi yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) 24 saat ve (b) 72 saat (1900°C’de 22 bar N ₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası).....	51

5.12. 1300°C’de oksidasyon işlemine tabi tutulan S numunesi yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) 24 saat ve (b) 72 saat (1900°C’de 22 bar N ₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası).....	52
5.13. 1450°C’de oksidasyon işlemine tabi tutulan Y numunesi yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) 24 saat ve (b) 72 saat (1900°C’de 22 bar N ₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası).....	53
5.14. 1450°C’de oksidasyon işlemine tabi tutulan S numunesi yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) 24 saat ve (b) 72 saat (1900°C’de 22 bar N ₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası).....	54
5.15. 1450°C’de oksidasyon işlemine tabi tutulan SY numunesi yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) 24 saat ve (b) 72 saat (1900°C’de 22 bar N ₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)	55
5.16. 1450°C’de 72 saat oksidasyon işlemine tabi tutulan SY numunesinin yüzey EDX analizi (a) geri yansıyan elektron görüntüsü ve (b) 1 numara kristobalit (c) 2 numara müllit ve (d) 3 numara camsı faz (1900°C’de 22 bar N ₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)	56
5.17. 1300°C de 72 saat oksidasyon işlemine tabi tutulan numune kesitlerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a)Y, (b) S ve (c) SY (1900°C’de 22 bar N ₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)	58
5.18. 1400°C de 72 saat oksidasyon işlemine tabi tutulan numune kesitlerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a)Y, (b) S ve (c) SY (1900°C’de 22 bar N ₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)	59
5.19. 1450°C de 72 saat oksidasyon işlemine tabi tutulan numune kesitlerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a)Y, (b) S ve (c) SY (1900°C’de 22 bar N ₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)	60

5.20. Numunelerin sıcaklığa bağlı olarak değişen oksidasyon tabaka kalınlıkları (1900°C’de 22 bar N ₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)	61
5.21. 1990°C de 2 saat 100 bar basınçta sinterlenen R numunesinin (a) 1400°C de 24 saat (b) 1400°C de 72 saat (c) 1450°C de 72 saat oksidasyon işlemi sonucu yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	63
5.22. 1990°C de 2 saat 100 bar basınçta sinterlenen Y numunesinin (a) 1400°C de 24 saat (b) 1400°C de 72 saat (c) 1450°C de 72 saat oksidasyon işlemi sonucu yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	64
5.23. 1990°C de 2 saat 100 bar basınçta sinterlenen S numunesinin (a) 1400°C de 24 saat (b) 1400°C de 72 saat (c) 1450°C de 72 saat oksidasyon işlemi sonucu yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	65
5.24. 1990°C de 2 saat 100 bar basınçta sinterlenen RS numunesinin (a) 1400°C de 24 saat (b) 1400°C de 72 saat (c) 1450°C de 72 saat oksidasyon işlemi sonucu yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	66
5.25. 1990°C de 2 saat 100 bar basınçta sinterlenen SY numunesinin (a) 1400°C de 24 saat (b) 1400°C de 72 saat (c) 1450°C de 72 saat oksidasyon işlemi sonucu yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	67
5.26. 1400°C ve 1450°C’lerde 72 saat oksidasyon sonucu elde edilen birim yüzey alana düşen ağırlık değişimleri (1990°C de 2 saat 100 bar basınçta sinterlenen numuneler).....	68
5.27. 1300°C’de 72 saat oksidasyon yapılan SY numunesinin EDX çizgi analizi.....	69
5.28. 1400°C’de 72 saat oksidasyon yapılan SY numunesinin EDX çizgi analizi.....	69
5.29. Y numunesinin ağırlık değişim grafiği (1900°C’de 2 saat, 22 bar basınçta sinterlenen).....	70
5.30. S numunesinin ağırlık değişim grafiği (1900°C’de 2 saat, 22 bar basınçta sinterlenen).....	70

5.31. SY numunesinin ağırlık değişim grafiği (1900°C’de 2 saat, 22 bar basınçta sinterlenen).....	71
5.32. Y numunesinin parabolik hız kanununa göre elde edilen eğim grafiği (1900°C’de 2 saat 22 bar basınçta sinterlenen).....	72
5.33. S numunesinin parabolik hız kanununa göre elde edilen eğim grafiği (1900°C’de 2 saat 22 bar basınçta sinterlenen).....	72
5.34. SY numunesinin parabolik hız kanununa göre elde edilen eğim grafiği (1900°C’de 2 saat 22 bar basınçta sinterlenen).....	73
5 35. Y numunesinin Arrhenius denkleminde elde edilen aktivasyon enerjileri (1900°C de 2 saat 22 bar basınçta sinterlenen).....	74
5 36. S numunesinin Arrhenius denkleminde elde edilen aktivasyon enerjileri (1900°C de 2 saat 22 bar basınçta sinterlenen).....	74
5 37. SY numunesinin Arrhenius denkleminde elde edilen aktivasyon enerjileri (1900°C de 2 saat 22 bar basınçta sinterlenen).....	74
5.38. Sinterlenmiş ve ısı işlem görmüş numunelerin 1400°C 72 saat oksidasyon sonrası ağırlık kazanımları (1900°C de 2 saat, 22 bar basınçta sinterlenen)	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. α ve β - Si_3N_4 'ün birim hücre parametrelerinin karşılaştırılması	4
1.2. Si_3N_4 seramiklerinin sinterlenme yöntemleri ile karşılaştırılması	6
4.1. Hammaddenin özellikleri	20
4.2. α - SiAlON kompozisyonları	21
5.1. 1900°C 'de 2 saat ve 22 bar basınçta sinterlenen numunelerin yoğunlukları.....	28
5.2. 1990°C 'de 2 saat ve 100 bar basınçta sinterlenen numunelerin yoğunlukları.....	28
5.3. 1900°C 'de 2 saat ve 22 bar basınçta sinterlenen numunelerin faz analizleri.....	30
5.4. 1990°C 'de 2 saat ve 100 bar basınçta sinterlenen numunelerin faz analizleri	30
5.5. 1900°C 'de 22 bar basınçta sinterlenen numunelerin tane sınırı fazı miktarları.....	32
5.6. 1990°C 'de 2 saat ve 100 barda sinterlenmiş numunelerin tane sınır fazı miktarları.....	34
5.7. Isıl işlem görmüş numunelerin faz analizleri	35
5.8. 1300°C de oksidasyon yapılan numunelerin yüzey XRD analizleri.....	39
5.9. 1400°C de oksidasyon yapılan numunelerin yüzey XRD analizleri.....	40
5.10. 1450°C de oksidasyon yapılan numunelerin yüzey XRD analizleri	40
5.11. 1300°C 'de oksidasyon yapılan numunelerin kesit XRD analizleri	41
5.12. 1400°C 'de oksidasyon yapılan numunelerin kesit XRD analizleri	41
5.13. 1450°C 'de oksidasyon yapılan numunelerin kesit XRD analizleri	42
5.14. 1990°C 'de 100 bar basınçta 2 saat sinterlenen numunelerin oksidasyon sonrası yüzey XRD analizleri	43
5.15. 1990°C 'de 2 saat, 100 bar basınçta sinterlenen numunelerin oksidasyon sonrası kesit XRD analizleri	44
5.16. Numunelerin reaksiyon hız sabitleri (K_p) ve aktivasyon enerjileri (E_a).....	73

5.17 .1990°C 2 saat 100 barda sinterlenmiş numunelerin sertlik ve tokluk değerleri	76
5.18. 1400°C de 6 saat ısıl işlem görmüş numunelerin sertlik ve tokluk değerleri	76

1. GİRİŞ

Oksit olmayan teknolojik seramikler içerisinde önemli bir yere sahip olan inorganik nitrür seramikler genel olarak iyonik nitrürler, kovalent nitrürler ve arayer nitrürler olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Periyodik tablodaki birinci ve ikinci grup elementler tarafından oluşturulan iyonik nitrürler düşük ergime sıcaklığına sahip olduklarından dolayı teknolojik olarak herhangi bir önemi yoktur [1].

Periyodik tablodaki üçüncü ve dördüncü grup elementlerce oluşturulan kovalent nitrürler Pauling'in elektronegatiflik prensibiyle ölçülenin %60 daha üstünde iyi bir kovalent karaktere sahiptir. Pek çok nitrürün genel kimyası ve temel termodinamik özellikleri çok iyi bilinmekte ve önemli bir araştırma alanı olarak görülmektedir. Seramik olarak nitrürlerin en önemli olanları; Si, Al, B ve Ti bileşikleridir. Nitrürlere ilave olarak silisyum ve alüminyumun oksinitrür bileşikleri de önemlidir.

Si_3N_4 bir mühendislik seramiği olarak önemi ilk defa 1957 yılında ortaya konmuş ve sahip olduğu mükemmel özelliklerden dolayı, (sertlik, aşınma direnci, $1800^{\circ}C$ 'ye kadar kararlılığını koruduğu için düşük ısıl genleşme katsayısı, iyi ısıl iletkenlik ve mükemmel ısıl şok direnci) geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ayrıca yüksek sertlik ve aşınma direncinden dolayı kesici uç ve öğütücü ortam olarak, yüksek sıcaklıklara, kimyasal reaksiyonlara direnç ve yüksek ısıl iletkenlik özelliklerinden dolayı yakıt hücrelerinde kullanılmaktadır. Bu özelliklerin kombinasyonu ile birlikte düşük yoğunluk ve uygun elektriksel özellikler nedeni ile de valflerde, gaz türbinlerinde, katalitik dönüştürücülerde ve bujilerde kullanılmaktadır. Ayrıca iyi ısıl şok direncinden dolayı refrakter olarak potalarda da kullanılmaktadır [1].

Si_3N_4 türevi olan SiAlON seramikleri sinterleme katkılarını yapıya almaları nedeniyle, sinterleme sırasında oluşabilecek ikincil fazların miktarını azaltmaktadır. Buna bağlı olarak malzemenin yüksek sıcaklık özellikleri iyileşmektedir [2].

Bilim ve teknolojiye paralel olarak SiAlON seramik malzemeleri her geçen gün daha çok önem kazanmaktadır. SiAlON malzemesinden yeni ürünler geliştirilmekte ve geliştirilen ürünlere yeni kullanım

alanları bulunmaktadır. Gerek yapısal, gerekse fonksiyonel amaçla kullanılan bu tür malzemeler yaşamın her alanında ihtiyaç duyulan önemli ileri teknolojik ürünlerin ve genel amaçlı ürünlerin oluşturulmasında kullanılmaktadır.

Bütün malzemelerde olduğu gibi SiAlON seramiklerinin de birçok faktöre bağlı olarak değişen belirli bir kullanım süreleri bulunmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda malzemenin kullanım süresini etkileyen en önemli faktörlerden bir tanesi oksidasyondur [3].

SiAlON, Si₃N₄, SiC gibi silisyum esaslı malzemeler yüksek sıcaklıklarda oksitleyici atmosfer altında termodinamik kararsızlıkları nedeniyle okside olurlar. Si₃N₄'ün oksidasyon davranışı üzerine yapılan çalışmalarda, ilave maddelerin oksit tabakası karakteristiğine ve tane sınır fazına olan etkisi üzerinde durulmuştur. Bu etki tane sınırlarındaki katyonların ve oksit tabakasındaki oksijenin taşınım hızını değiştirmektedir.

SiAlON seramikleri üzerine yapılan oksidasyon çalışmaları Si₃N₄ ile karşılaştırıldığında oldukça sınırlıdır. Genel olarak tane sınır fazının ve oksit tabakasının refrakterlik özelliği arttıkça SiAlON seramiklerinin oksidasyon direncinin arttığı gözlenmiştir [4].

Bu çalışmada α -SiAlON seramiklerinin oksidasyon davranışı incelenmiştir. Tekli ve ikili katyon sistemlerinde çalışılarak oksidasyon kinetiği belirlenmiş, ilave katyonların, oluşan oksit tabakasının ve tane sınır fazının oksidasyon üzerine etkileri araştırılmıştır.

2. SİLİSYUM NİTRÜR SERAMİKLERİ

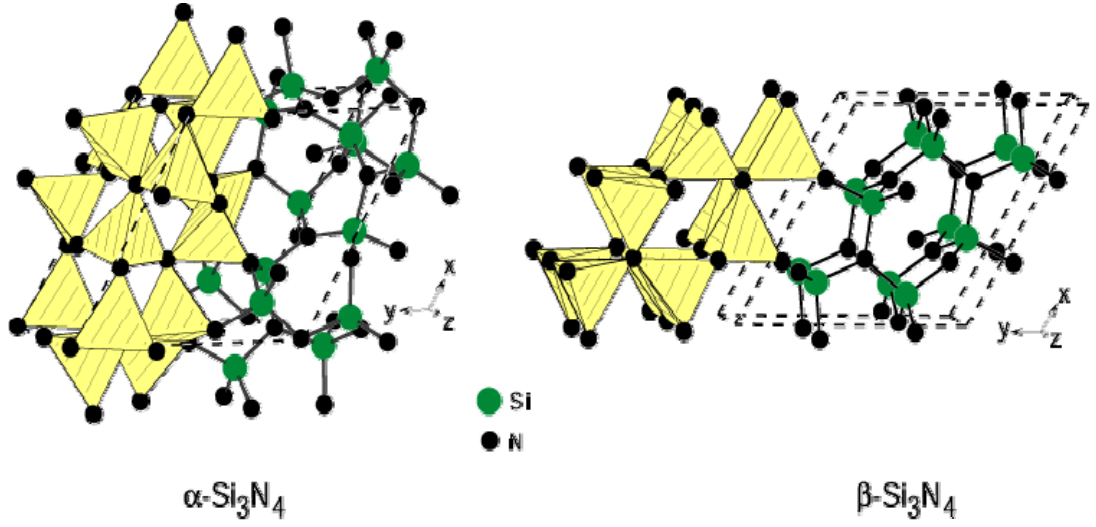
Nitrür seramikleri metallere göre daha iyi yüksek sıcaklık özelliklerine sahiptirler. Bu tür seramikler 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yüksek mukavemete, oksidasyon ve korozyon direncine sahiptirler.

Silisyum nitrür, nitrür seramik ailesi içerisinde yer alan temel malzemelerden bir tanesidir. Mühendislik uygulamaları için geliştirilen silisyum nitrürün gerek üretim süreçleri gerekse kompozisyon açısından birçok çeşidi bulunmaktadır. Silisyum nitrür, mükemmel yüksek sıcaklıktaki mekanik özelliklerini, oksidasyon ve ısı şok direnci özellikleri ile birleştirmesi nedeniyle ilgi çeken bir malzeme olmuştur [5].

2.1. Silisyum Nitrürün Kristal Yapısı

Silisyum nitrürün, α ve β olmak üzere iki farklı formu vardır. β -Si₃N₄'ün kristal yapısı hekzagonal olarak tanımlanırken α -Si₃N₄'ün kristal yapısı konusunda uzun bir süre kararsızlık yaşanmıştır. Hardie ve Jack (1957) β -Si₃N₄'ün kristal yapısını hekzagonal olarak tanımlarken Kato ve arkadaşları (1975) trigonal bir yapıda olduğunu savunmuştur. Öte yandan, β -Si₃N₄'ün gerçekte bir oksinitrür olduğuna inanılmış ve sadece Si₃N₄'ün bir polimorfu olarak kabul edilmiştir. Ancak Hiraga ve arkadaşları (1983) yapmış oldukları çalışmalar sonucunda α -Si₃N₄'ün HREM (yüksek ayırma güçlü elektron mikroskobu) görüntülerini Kato ve arkadaşlarının (1975) görüntüleri ile karşılaştırmışlar ve sonuç olarak gerçekte Si₃N₄'ün iki polimorfu olduğunu göstermişlerdir [6].

Her iki Si₃N₄ yapısı da SiN₄ tetrahedrallerinin köşelerinin paylaşılması ile oluşmaktadır. Yapıda silisyum ve azot atomları c-ekseni boyunca β ve α modifikasyonları için sırası ile ABAB... veya ABCDABCD... şeklinde sıralanmaktadır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Trigonal $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve hekzagonal $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün kristal yapıları [6].

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün birim hücrelerinde, SiN_4 tetrahedralleri c-eksenine paralel bir şekilde sürekli hekzagonal tüneller oluşturacak şekilde sırasıyla $2/3$ ve $1/3$, x ve y koordinatlarında birbirlerine bağlanmışlardır. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'deki CD tabakası AB tabakası ile aynı olup sadece c-ekseni ile 180° derecelik bir açı yapmaktadır. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün kristal yapısındaki sürekli tüneller burada $1/3$, $2/3$, $3/8$ ve $2/3$, $1/3$, $7/8$ koordinatlarındaki iki tabaka ile yer değiştirmektedir. Böylece, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ hekzagonal birim hücresi $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ olarak tanımlanmaktadır. Si-N tabakaları $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ kristal yapısında ideal dizilim olarak kabul edilmektedir. Her iki kristal yapı arasındaki en belirgin fark latis parametrelerinde görülmektedir. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün c-ekseni parametresi $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün c-ekseni parametresinin iki katı büyüklüğündedir (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1. α ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün birim hücre parametrelerinin karşılaştırılması [6].

Form	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	Yoğunluk (g/cm ³)
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	7,748	5,617	0,725	292,0	3,184
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	7,608	2,911	0,383	145,9	3,187

Her iki kristal yapının atomik dizilimleri farklı olmasına rağmen, a latis parametrelerinin benzer olmasından dolayı [0001] elektron difraksiyon paterni oldukça benzerdir [6].

2.2. Silisyum Nitrürün Sinterlenmesi

Silisyum nitrürde buharlaşma ve yüzey difüzyonunun, yoğunlaşmayı geciktirici etkilerini karşılayacak yeterli derecede hacimsel difüzyon olmaması nedeni ile sinterlenme zordur. Bu düşük hacimsel difüzyon yapının kovalent bağlı olması ile açıklanmaktadır. Bu sebeple yoğun silisyum nitrür bazlı malzemeler sadece sinterlemeye yardımcı olan katkı maddeleri ilavesi ile oluşturulmaktadır. Bu tür malzemelerin özellikleri yüksek sıcaklıklarda katkı maddesi ile kontrol edilmektedir [5].

Silisyum nitrür çeşitli yöntemlerle üretilebilmektedir. Bu yöntemler ve özellikleri Çizelge 1.2’de kısaca özetlenmektedir.

2.3. Sıvı Faz Sinterlemesi

Sıvı faz sinterlemesinin amacı, genellikle metal oksit formundaki akışkanlaştırıcıları ve yüzey silikasını kullanarak, başlangıçta bir oksinitrür sıvı fazı oluşturup sinterleme sıcaklığında yoğunlaşmayı ve madde alışverişini sağlamaktır [7].

Kingery 1959 yılında sıvı faz sinterlemesinin üç aşamadan oluştuğunu öne sürmüştür [8].

- 1) Tanelerin yeniden düzenlenmesi; kapiler kuvvetlerin hareketi ile katı partiküllerin yer değiştirmesi, sıvı faz oluşumunu takiben hemen gerçekleşir.
- 2) Çözülme ve çökmesi; sıvı faz ortamı sayesinde difüzyon ve atomik taşıma ve değişik yerlerde tekrar çökmeyi içermektedir.
- 3) Tane büyümesi; bu aşama birleşme, bütünleşme veya porların kapanması şeklinde tanımlanabilir.

Çizelge 1.2. Si₃N₄ seramiklerinin sinterlenme yöntemleri ile karşılaştırılması [6]

	Reaksiyon bağlamalı (RBSN)	Sıcak presleme (HPSN)	Sinterleme (SSN)	Sıcak izostatik presleme (HIPSN)
Başlangıç malzemesi	Si-tozu	Si ₃ N ₄ -tozu + katkı maddesi	Si ₃ N ₄ -tozu + katkı maddesi	Si ₃ N ₄ -tozu + katkı maddesi
Üretim basamakları	Kalıplama Nitrüleme ≤ 1420°C ≥ 72 saat	Sıcak presleme ≥ 1700°C ≥ 0,5 saat ≈ 30MPa	Sinterleme ≥ 1750°C ≥ 1 saat P _{N₂} ≥ 0,1 MPa GPS'te, P _{N₂} ≥ 30 MPa	HIP'de ≥ 1750°C ≥ 0,5 saat P _{Ar} ≥ 100 MPa
Son ürün	Sinterlendiği gibi	Son üründe işleme yapılmalı	Sinterlendiği gibi	Preslendiği gibi
Çekme (%)	0	≈10	≈15	≈15
Sinterleme sonrası işleme	Gerek yok	Gerek var	Az miktarda gerek var	Az miktarda gerek var
Porozite (%)	≥20	≈0	<3	≈0

2.4. Nitrür Seramiklerin Sıvı Faz Sinterlemesi

Si₃N₄'ün sıvı faz içerisinde sinterlenebildiği ilk olarak Si₃N₄'ün MgO ile sıcak preslenmesi sırasında tespit edilmiştir. Sıvı faz sinterlemesinde MgO gibi

uygun bir oksit yaklaşık % 4-8 oranında ilave edilmiş, ham olarak preslenmiş ve 1650°C üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Bu durumda Si_3N_4 'e ilave edilen oksit haldeki katkı elemanının Si_3N_4 taneleri üzerinde oluşan SiO_2 ile reaksiyona girerek bir silikat sıvısı oluşturduğu gözlenmiştir. Sıvı içerisinde çözünen nitrür bir oksinitrür sıvı oluşturmuş, bu oksinitrürün, yapı azotça tam doyduğunda elyaf yapıda β - Si_3N_4 olarak çökeldiği belirlenmiştir. Oluşan bu yapının malzemenin kırılma tokluğunu tayin ettiği gözlenmiştir [1].

Seramik malzeme sinterleme sonrası sıcaklıktan oda sıcaklığına soğurken oksinitrür silikat olarak bulunan sıvı faz cam yapıya dönüşmekte ve tane sınırlarında yer almaktadır. Camlar, yumuşama sıcaklıkları 1000°C'nin altında olduğundan malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini negatif olarak etkilemektedir. Seramik malzemelerde, sıcaklık karşısındaki bu yumuşama durumu malzemenin ısıl ve mekanik özellikleri üzerinde olumsuz bir etkiye neden olmaktadır [1].

Nitrür seramiklerin ısıl-mekanik özelliklerini iyileştirmek için sinterleme üzerine yapılan çalışmalar, doğru sinterleme katkısı seçimi ve uygulanacak bir ısıl işlem ile camsı yapının yok edilerek kristalize edilmesine yönelmiştir. Katkı maddesinin seçiminde temel kriter, nitrür yapıyı çözebilmesi ve yüksek sıcaklıkta yüksek viskoziteye sahip olmasıdır [1].

2.5. SiAlON Seramikleri

SiAlON seramikler, mükemmel yüksek sıcaklık, mekanik, ısıl ve kimyasal özellikleri ile bilinmektedirler. Sahip olduğu, yüksek mukavemet, düşük sürtünme katsayısı, yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci, yüksek sıcaklıkta iyi mukavemet ve oksidasyon-korozyon direnci gibi özellikler SiAlON'lara pek çok alanda uygulama alanı sağlamaktadır [9].

Si_3N_4 seramikleri oksitler ya da nitrürler kullanılarak sıvı hal sinterlemesi ile elde edilir. Birçok katkı, Si_3N_4 ile katı çözelti oluşturmadığı için soğuduktan sonra, malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini olumsuz yönde etkileyen amorf veya kısmi kristal faz olarak tane sınırlarını doldurur. Tanelerarası fazlar 1-2 nm kalınlığındadır ve genellikle oksit ve katyon içerirler. Tanelerarası fazı azaltmanın en etkili yolu, Al_2O_3 , nadir toprak ya da alkali toprak gibi sinterleme katkıları

kullanarak $RE_{m/v}Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ genel formülüne göre Si_3N_4 katı çözültisi olan α -SiAlON oluşturmaktır. Yapılan çalışmalarda taneler arası fazın azalması ile yüksek sıcaklık özellikleri gelişmiş, yoğun α -SiAlON seramikleri elde edilmiştir. Ancak, özellikle hafif nadir toprak elementleri kullanıldığında, hala tane sınırlarında, kalıntı camı faz ve ikincil fazlar görülmektedir [11].

SiAlON tek bir malzeme değil, değişik yapı ve özellikler gösteren bir malzeme grubunun genel adıdır. Bu ad altında toplanan değişik SiAlON'ların şu anda üzerinde en çok çalışılan türü, α ve β SiAlON'dur. Ayrıca, α ve β -SiAlON dan oluşan α/β kompozitleri ve O-SiAlON adı verilen diğer türleri de kullanılmaktadır [10].

SiAlON seramikler saf Si_3N_4 , AlN, SiO_2 ve/veya Al_2O_3 ve sinterleyici ve/veya modifiye edici saf metal oksitlerden basınçsız sinterleme, sıcak presleme veya sıcak izostatik presleme yöntemleriyle üretildiği gibi çeşitli safsızlıklar içeren doğal hammaddelerin veya oksit karışımlarının karbonla karıştırılarak azot altında 1400-1500°C sıcaklıklarda karbotermal redüksiyon ve nitrürleşmesi yöntemi ile de üretilmektedirler [10].

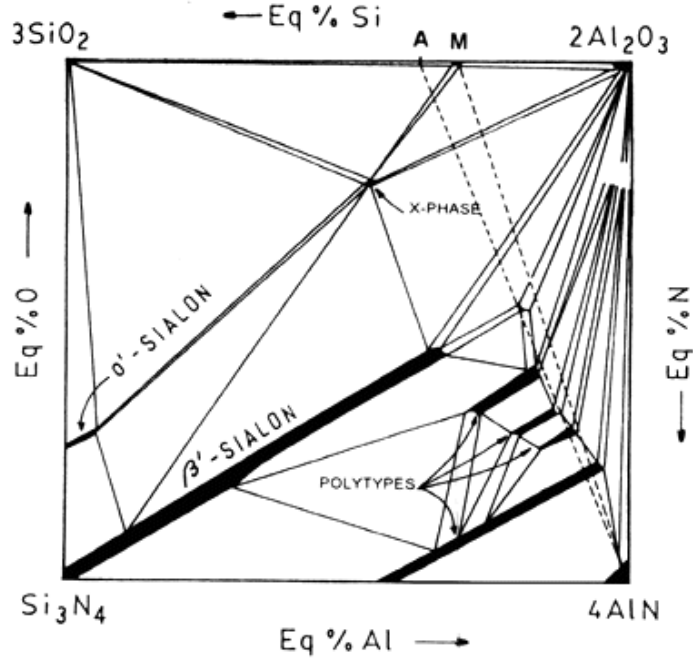
2.5.1. β -SiAlON seramikleri

β - Si_3N_4 yapısında eşit miktarda Al-O ile Si-N yer değiştirmesi sonucu oluşan katı-katı çözültiye β -SiAlON denmektedir. β -SiAlON bu yer değiştirme sonrası hegzagonal latisi korur ama birim hücre boyutu artar. Al ve O'nin Si_3N_4 'ün kristal yapısına girmesiyle kristal kafesi genişleyerek " β -SiAlON" yapısını oluşturur [10].

β -SiAlON hegzagonal yapıda, β - Si_3N_4 kristal yapısına sahiptir. β -SiAlON'lar genel olarak $Si_{(6-z)}Al_zO_zN_{(8-z)}$ ($0 \leq z \leq 4,2$) formülü ile gösterilmektedirler. Formülde $z=0$ olduğunda formül β - Si_3N_4 olmaktadır. z değerinin artmasıyla katı çözültide daha fazla Al ve O olur, bu da latiste genişlemeye ve yoğunlukta düşüşe neden olmaktadır [12].

Şekil 2.1'de ise 1400°C de SiAlON sisteminin eşdeğer miktara göre çizilen faz diyagramı görülmektedir [1].

Faz diyagramının sol alt köşesinden sağ köşeye doğru gidildikçe, 3Si^{+4} dereceli olarak 4Al^{+3} ile yer değiştirirken, aşağıdan yukarıya çıktıkça da 4N^{-3} atomu 6O^{-2} atomuyla yer değiştirmektedir [1].



Şekil 2.1. SiAlON'un 1400°C'deki faz diyagramı [12].

β -SiAlON katı çözüldür ve bütün çözümler gibi buhar basıncı her zaman için çözünenenden yani Si_3N_4 'den daha düşüktür. Bu nedenle sistemde düşük sıcaklıklarda eriyebilen cam oluşturma eğilimleri daha fazladır, böylece sıvı faz sinterlemeleri Si_3N_4 'e göre daha kolay olmaktadır.

2.5.2. α -SiAlON seramikleri

α -SiAlON seramikleri α - Si_3N_4 'ün Si-N tabakalarının ABCDABCD sırasında $1/3$, $2/3$, $3/8$ ve $2/3$, $1/3$, $7/8$ kordinatlarında dizilmeleri ile oluşmaktadır. α -SiAlON'da Si^{+4} 'un Al^{+3} ile yer değiştirmesi sonucunda oluşan yük dengesizliğinden dolayı Li, Ca, Y veya nadir toprak elementlerinden biri birim hücreler arası oluşan boşlukta yer alır. Yapılan X-ışınları analizleri α - Si_3N_4 ve α -SiAlON 'un difraksiyon paternleri arasında α -SiAlON'un yapısında ara boşluğa giren katyondan dolayı belirgin bir fark olduğunu göstermiştir.

α -SiAlON seramikler, β -SiAlON'lardan çok kısa bir süre sonra bulunmuş olup $M_{(m/v)}Si_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{(16-n)}$ formülü ile ifade edilirler. Burada M; Li, Mg, Ca, Y gibi katyonları ve nadir toprak elementlerinin birçoğunun ifade etmektedir. (m/v) , m değerinin M katyonunun değerliğine (v) bölünmesi ile elde edilir ve minimum x değeri 0,3-0,5 arasında olup 2'den büyük olamaz. α -SiAlON'larda m (Si-N) bağları (1,74Å), daha uzun olan (Al-N) bağları (1,87 Å) ile ve n (Si-N) bağları da benzer boyuttaki Al-O bağları (1,75 Å) ile yer değiştirmektedir.

α -SiAlON seramikler de, β -SiAlON'lar gibi sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaşmaktadırlar. Ancak α -SiAlON'u basınçsız sinterleme ile yoğunlaştırmak, β -SiAlON'dan daha zordur ve çoğu kez sıcak presleme gerektirir. α -SiAlON'un oluşumu sırasında metal katyonlar yapıya girdiğinden sıvı faz miktarında azalma görülmektedir. Yoğunlaşmayı zorlaştıran da bu özelliktir. Ancak tane sınır fazını hemen hemen ortadan kaldıran bu özellik yüksek sıcaklık mekaniksel özellikler açısından da oldukça avantajlıdır [13].

α -SiAlON eş eksenli tanelerden oluşması nedeni ile, β -SiAlON'lardan daha düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Aynı zamanda birbirinden çok farklı boyutta tanelerden oluşması nedeni ile de ısı iletkenlikleri düşük, dolayısıyla da ısı sok dirençleri, β -SiAlON'lara göre daha kötüdür [6].

α -SiAlON ve β -SiAlON fazları birbirleriyle ideal olarak uyumludurlar ve değişik α -SiAlON: β -SiAlON oranlarında, gerekli nitrür ve oksit tozları karıştırılıp, tek basamaklı süreçte basınçsız sinterlenip, kompozitler hazırlanabilmektedir. Kompozisyonun değişimine ve sinterleme koşullarındaki reaksiyona bağlı olarak α ve β -SiAlON yapılarını değiştirmek ve kontrol etmek mümkün olsa da, bu durum tek fazlı SiAlON için mümkün değildir. Bu kompozitler kesici uç uygulamalarında kullanılmaktadırlar, çünkü, artan α -SiAlON miktarıyla birlikte sertlik artmakta, ancak mukavemet çok değişmemektedir. Diğer değerler azalmasına rağmen, sertlik değeri sıcaklık arttıkça sabit kalmaktadır ve 1000°C'de 50 α -SiAlON:50 β -SiAlON olarak hazırlanmış kompozitin sertliği saf β -SiAlON'un sertliğinin yaklaşık iki katıdır [14].

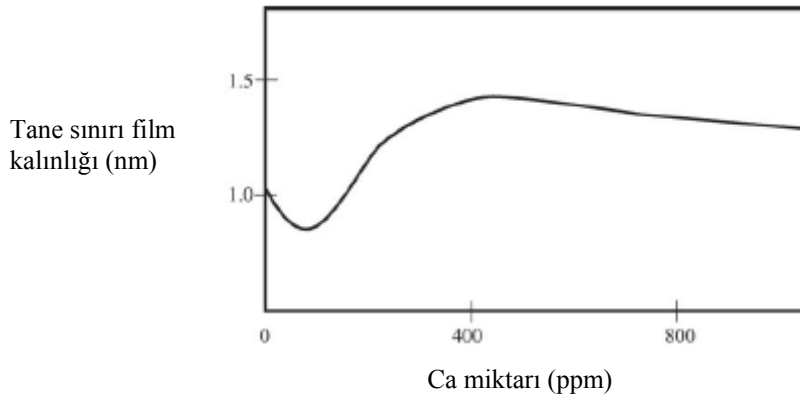
2.6. Katkı Malzeme Türünün Etkileri

Sinterleme katkısının türü ve miktarı, yoğunlaşma sıcaklığı ve oranını . aynı zamanda β - tanelerinin morfolojisini ve fazın karakteristiklerini belirlemektedir. Tane sınırı fazı seramik malzemenin yüksek sıcaklıklardaki özelliklerini kontrol etmektedir. Aynı zamanda katkı-SiO₂ bileşiminin yumuşama sıcaklığı, sinterleme sıcaklığındaki sıvı fazın viskozitesi ve miktarı, azotun çözünebilirliği ve Si₃N₄'ün sıvı faz tarafından ıslatılabilirliği üzerine de etkilidir.

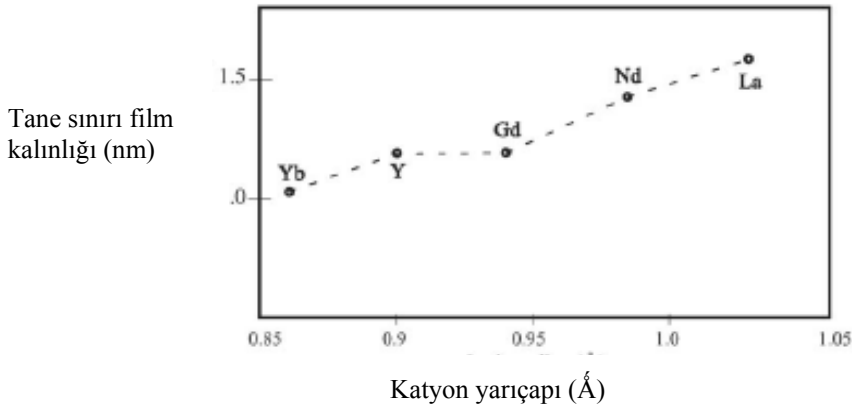
Taneler arası faz kalınlığının, katkı konsantrasyonuna ve miktarına bağlı olduğu bulunmuştur. Şekil 2.2'da Si₃N₄'e ilave edilen Ca katkısının artan miktara göre taneler arası faz kalınlığı önce azalmakta sonra artmaktadır [15].

Yapılan bir başka çalışmada, Si₃N₄, Y₂O₃ ve çeşitli lantanit oksitler (La₂O₃, Nd₂O₃, Gd₂O₃ ve Yb₂O₃) kullanılarak yoğunlaştırılmıştır ve artan lantanit iyon çapı ile film kalınlığının arttığı belirlenmiştir [15].

Şekil 2.3'de artan iyon çapına bağlı olarak tane sınırı fazının kalınlığının değişimi görülmektedir.



Şekil 2.2. Film kalınlığının (nm) Ca miktarına (ppm) göre değişimi



Şekil 2.3. Katyon tipi ve miktarının tane sınır fazına etkisi

Kullanılan sinterleme katkısının türüne ve miktarına bağlı olarak mekaniksel özellikler ve mikroyapı da bundan etkilenmektedir. Özellikle yüksek kırılma tokluğu elde etmek için çubuksu β -Si₃N₄ ve β -SiAlON tanelerinin geliştirilmesi önemli olmaktadır [9].

Sinterleme amaçlı oksitlerin kullanımı sinterlenmiş malzemenin α/β oranı gibi değer özelliklerini de etkilemektedir. Değişik sinterleme katkı maddelerini kullanarak elde edilen α -SiAlON faz oranlarına bakıldığında Y₂O₃ yerine Nd₂O₃ ve La₂O₃ gibi diğer nadir toprak elementleri kullanıldığında α oranının azaldığı görülmektedir [9].

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

Si₃N₄ esaslı seramiklerin karakteristik özelliği, sinterleme sırasında gerçekleşen $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümüdür. Bu dönüşüm, yoğunlaşmayı artırırken, iğnemi, seramik malzemelerin toklaşmasını ve yüksek dayanımını sağlayan β -tanelerinin gelişmesini desteklemektedir. $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümünün, α ile β Si₃N₄ tanelerinin arasındaki, 1450°C'nin üzerinde β -Si₃N₄'ün daha kararlı olmasından kaynaklanan, yeniden yapılanmalı polimorfik dönüşümün aksine, tamamen kimyasal olarak kontrol edilebilen (çünkü, α -SiAlON'un yapısında ilave metal katyonu bulunmalıdır), bir dönüşümün olduğu belirlenmiştir. Bundan dolayı, başlangıç kompozisyonunu seçerken tek önemli parametre, ürünün α ve β -SiAlON olmasının, mutlaka sıcaklığa ve diğer proses parametrelerine bağlı olarak belirlenmesidir. Ancak, bu konu üzerinde yapılan son çalışmalar, yüksek

sıcaklıklarda α -SiAlON ürünü veren, belirli bir α -SiAlON kompozisyonunun, sinterleme sonrası düşük sıcaklıklardaki ısıtma işlemleriyle β -SiAlON'a dönüştürülebileceğini göstermiştir. Örneğin; 1800°C'de sinterlendikten sonra oda sıcaklığına kadar hızlı soğutulmuş $\text{Yb}_{0,053}\text{Al}_{0,185}\text{O}_{0,185}\text{N}_{2,486}$ kompozisyonuna sahip bir numune, %90'ın üzerinde eş eksenli α -SiAlON ürünü vermiştir. Yaklaşık olarak 1000°C üzerinde yapılan ısıtma işlemleriyle, α -SiAlON taneleri, β -SiAlON tanelerine ve Yb^{+3} katyonunca zengin camsı faza veya tane büyüklüğü oldukça küçük kristal fazlara dönüşmektedir. β -SiAlON ürününe sahip aynı numune tekrar 1580°C ısıtma işlemine tabi tutulduğunda, tersinir dönüşümle ($\beta \rightarrow \alpha$) beraber α -SiAlON tanelerinin yeniden oluşumu gözlenmektedir. Böylece $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümünün tersinin de mümkün olduğu açıkça gözlenmiştir. Bu dönüşümler ısıtma işlem sıcaklığının değişimiyle kontrol edilebilmektedir [16, 17].

Bu dönüşüm, SiAlON seramiklerinde, faz içeriğinin ve mikroyapının optimizasyonu için mükemmel bir mekanizma sağlar. Bu yolla, tek başlangıç kompozisyonuyla, daha önceden belirlenmiş sertlik, mukavemet ve tokluk değerlerine ulaşmak mümkündür.

2.8. Tane Sınır Fazları ve Kristallenme Çeşitleri

Sinterleme sırasında sinterleme katkısının, Si_3N_4 'ün yüzeyinde bulunan SiO_2 tabakası ile reaksiyona girerek sıvı faz oluşturduğu bilinmektedir. α - Si_3N_4 taneleri oluşan sıvı fazda çözünür ve β - Si_3N_4 tanelerinin çökelmelerine sebep olur. Farklı sinterleme katkıları farklı sıvı faz kompozisyonları oluşturur. Sıvı faz viskozitesi azaldıkça Si^{+4} ve N^{+3} iyonlarının difüzyon hızı ve β - Si_3N_4 dönüşümü artar. β - Si_3N_4 dönüşümü sırasında Al^{+3} ve O^{-2} iyonları ile yer değiştirerek β - Si_3N_4 yapısını ve β SiAlON katı çözeltisini oluştururlar [18].

β -SiAlON faz kompozisyonu, sinterleme katkısı olarak nadir toprak elementleri kullanıldığı durumlarda ısıtma işlemi ile önemli ölçüde değişmektedir. [19].

Malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini geliştiren iki yöntem bulunmaktadır. Bunlar;

1) Refrakter özelliği yüksek sinterleme katkısı kullanarak camsı fazın yumuşama sıcaklığını, malzemenin etkisinde kalacağı sıcaklığın üzerine çıkartmak,

2) Isıl işlem ile camsı fazı kristallendirerek, yumuşama noktasını tamamen ortadan kaldırmak [20].

Ancak kristallendirme işlemi oldukça zordur ve Si_3N_4 seramiklerinin tane sınırları ince amorf yapıda film içermektedirler. Viskozite, kalınlık gibi taneler arası film özellikleri malzemenin yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini etkilemektedir. Bu sebeple araştırmacılar son yıllarda Si_3N_4 tane sınır fazı karakterizasyonuna büyük ilgi göstermektedir [21].

Bir malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerin iyileştirmenin en yaygın yolu 1100-1350°C lerde ısıl işlem uygulayarak camsı fazın daha yüksek ergime noktalı kristal faza dönüştürülmesidir [22].

Sıvı hal sinterlemesi uygulanan Si_3N_4 bazlı seramikler sinterleme katkılarından gelen N_2 içeren metal silikat taneler arası fazlara sahiptir. Bu faz genel kompozisyona ve soğutma şartları gibi faktörlere bağlı olarak camsı ya da kristal halde olabilir [22].

$SiAlON$ sistemlerinde ötektik üstü sıcaklıkta α - $SiAlON$ kararlılığının önemli ölçüde katyon çapına bağlı olduğu bilinmektedir. Küçük çaplı katyonlar daha kararlı α - $SiAlON$ malzemeleri oluşturmaktadır [22].

Nadir toprak elementleri kullanılarak yoğunlaştırılan tane sınırlarında 1400°C nin altında alüminatlar $LnAlO_3$ ($Ln= Nd, Sm$) veya $Ln_3Al_5O_{12}$ ($Ln= Dy$) kararlı halde bulunmaktadır. Ötektik üstü ısıl işlem sonucunda ($>1400^\circ C$) ise melilite fazı gözlenmiştir [22].

Bir çok $SiAlON$ seramiği için tane sınır devitrifikasyonu ötektik sıcaklığın altındaki 1200-1400°C ler arasında gerçekleşir (cam seramik oluşur). Bu süreç çoğunlukla düşük yoğunluklu camdan yüksek yoğunlukta kristale doğru faz dönüşümünü içerir ve devitrifikasyon sonucu oluşan hacim küçülmesi sebebi nedeniyle arayüzeylerde akış olur. BET (ötektik altı ısıl işlem) ısıl işlemi için bir kısıtlama da birçok uygun kristal faz tane sınırının dışında tutulmaktadır. Çünkü kompozisyonları camsı bölgenin dışındadır. Devitrifikasyon sıcaklığına bağlı olmasına rağmen sistem hangi kristal fazların kararlı olacağını kendi belirler ve birçok son ürün seçeneği vardır [8].

Genel olarak, oluşan fazlar saf oksitler veya yüksek O:N oranına sahip oksinitrrler olabilir.

Kristal tane sınırları üzerine birçok çalışma yapılmasına rağmen, önemli bir sıcaklık olan 1350°C'nin üzerinde, kimyasal ve çevresel bir kararlılık ve gerekli refrakterlik ihtiyacı karşılanamamıştır. Birçok eşitlilik arasında $Y_3Al_5O_{12}$, β -SiAlON ve α/β -SiAlON için tane sınırı olarak kabul edilen uygun bir alternatiftir [8].

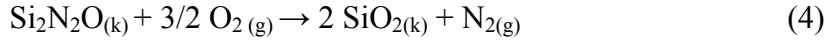
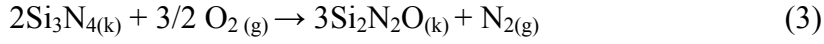
Si_3N_4 seramiklerinin yüksek sıcaklıklarda kullanımı için katkı olarak genellikle refrakter nadir toprak elementleri (Re_2O_3) seçilmekte ve ışıl işlem ile $Re_2Si_2O_7$ fazı kristallendirilmektedir [23].

Si_3N_4 seramiklerinin tane sınır fazının kristallenmesi ile yüksek sıcaklık mekanik özelliklerinde iyileşme görülmektedir.

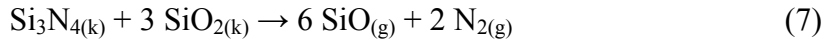
Si_3N_4 seramiklerinin kullanım verimliliğini belirleyen bir diğer özellik oksidasyon direncidir. Ancak literatürde ışıl işlemin oksidasyon direnci üzerine etkisini açıklayan bir kaynak bulunamamıştır.

3. OKSİDASYON DAVRANIŞI

Si_3N_4 , tek kristal Si ve SiC gibi termodinamik kararsızlığından dolayı oda sıcaklığında bile oksijenle reaksiyona girme eğilimindedir. Oksijen ortamında kinetik kararlılık, oksijenin malzemenin içine difüzyonunu engelleyen silika (SiO_2) tabakasının oluşmasıyla sağlanabilir. Aşağıdaki oksijen ortamında silika yapıcı seramiklerde meydana gelen reaksiyonları gösterilmektedir.



SiO_2 , bilinen oksitler arasında oksijene karşı en az geçirgenliği olan oksit olup [13] koruyucu bir tabaka oluşturmaktadır. Genellikle, Si_3N_4 'ün oksidasyon kinetiği, oksijenin kısmi basıncı ve sıcaklıkla doğrudan ilişkilidir. Yukarıdaki direk reaksiyonlara ek olarak, oksit ve malzeme arasında arayüzey reaksiyonları meydana gelebilmektedir.



Silisyum nitrürlerde aktif ve pasif olmak üzere iki çeşit oksidasyon görülmektedir. Eğer $P_{\text{O}_2} > P_{\text{SiO}} + P_{\text{N}_2}$ ise ve koruyucu bir silika tabakası oluşuyorsa pasif oksidasyon gerçekleşir ve ağırlık kazanımı meydana gelir. O'Brien'in savına göre malzemenin oksidasyondan sonraki mukavemet değeri yüzeyde oluşan oksit tabakasının karakteristiğine bağlıdır [15]. Eğer $P_{\text{O}_2} < P_{\text{SiO}} + P_{\text{N}_2}$ ise ve uçucu bir $\text{SiO}_{(g)}$ oluşuyorsa aktif oksidasyon

gerçekleşir ve ağırlık kaybına neden olur. Bu da, genellikle mukavemetin azalmasına sebep olmaktadır.

Silisyum nitrürlerin oksidasyon kinetiği genellikle Deal-Grove teorisine [15] dayanan doğrusal – parabolik bağıntıyla modellenmektedir. Bu modelde, oksidasyonun başlarında yani oksit tabakasının çok ince olduğu aşamada, oksidasyon prosesi, oksidasyon reaksiyonlarıyla kontrol edilir. Arayüzey reaksiyonlarıyla kontrol edilen bölgede, oksidasyon doğrusal hız kanununa göre hareket eder. Oksidasyon ilerledikçe yani oksit tabakası kalınlaştıkça oksijenin malzemeye difüzyonu da azalacaktır. Dolayısıyla lineerden parabolik oksidasyona geçiş meydana gelecektir. Genel oksidasyonun kinetik kanunu Deal-Grove tarafından tanımlanmıştır.

$$x^2 + Ax = B(t + r) \quad (\text{Eşitlik 3.1})$$

burada x , oksit tabakasının kalınlığını [μm], t , süreyi [saat], A ve B , sıcaklık/basınç bağlantılı sabitleri ve r ise var olan ilk oksit tabakasına bağlı bir sabiti ifade etmektedir. Yüksek sıcaklıklardaki uzun süreli oksidasyonlarda, silika yapıcı seramiklerin çoğunda meydana gelen oksidasyon aşağıda verilen parabolik büyüme kanunundaki gibidir.

$$x^2 = B * t \quad (\text{Eşitlik 3.2})$$

burada B , parabolik hız sabitidir (veya K_p).

Başlangıç kompozisyonu, Si_3N_4 'ün pasif oksidasyonu sonucunda oluşan koruyucu tabakanın (SiO_2) yapısını, kimyasal ve faz karakteristiğini değiştireceğinden dolayı etkilemektedir. Kimyasal saflığından dolayı CVD silisyum nitrürlerin diğer Si_3N_4 'lerden daha iyi oksidasyon direncine sahip olduğu bilinmektedir [27].

Silisyum nitrür bazlı seramikler çok güçlü kovalent bağlara sahip olduklarından dolayı ancak çok yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Bu nedenle sinterlemeye yardımcı katkı maddeleri katmadan yoğunlaştırmak çok zordur. Ticari amaçla üretilen Si_3N_4 seramiklerinde yoğunlaştırma, metal oksit ilavesi ile sıvı faz sinterlemesi şeklinde gerçekleştirilir. Bu ilaveler her zaman silisyum

nitür parçacıklarının üzerinde bulunan silikalarla reaksiyona girerek oksit eriyiği oluşturur ve sıcaklığın artmasıyla birlikte oksinitür oluştururlar. Ancak bu ilavelerin sisteme girmesiyle her ne kadar malzemenin mekanik özelliklerinde bir iyileşme görülse de tane sınırlarında oluşan camsı fazlar, malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerinde ciddi kayıplara yol açmaktadır, dolayısıyla bu kayıpların artmasını veya azalmasını sağlayan birçok etken vardır.

Kleem ve arkadaşlarının gaz türbinleri üzerine yaptıkları çalışmada [31], sisteme eklenen katkı maddeleriyle silika arasında oluşan ikili sistemin ($RE_2O_3-SiO_2$), ötektik sıcaklığının da, uzun süreli uygulamalarda oksidasyon üzerine büyük etkisinin olduğu görülmüştür. Ötektik sıcaklığın üzerine çıktığında, daha fazla sıvı oluşacağından dolayı bozulma hızlanmaktadır. Örneğin, Y_2O_3/Al_2O_3 ilaveli silisyum nitürlerde oksidasyon $1350^\circ C$ 'de artmaya başlarken, sadece Y_2O_3 ilave edilenler $1500-1550^\circ C$ 'ye kadar kararlı kalabilmektedirler.

Silisyum nitür seramiklerinin oksidasyon davranışı, bulunduğu atmosferdeki safsızlıklarla doğrudan orantılıdır. Alkali veya toprak alkali metalleri, SO_2 ve vanadyum gibi safsızlıklar oksidasyonu azaltırlar [18]. Safsızlıkların önemi, viskoziteyi değiştirmeleri veya oksit tabakasını yok etmeleri dolayısıyla da oksijenin seramiğe difüzyonunu artırmaları noktasında ortaya çıkmaktadır. Örneğin; su buharı içeren bir atmosferde meydana gelen oksidasyon, su buharı içermeyen atmosferdekine oranla 2-10 kat daha fazladır. Çünkü, su buharı yüzeyde koruyucu tabaka görevi yapan silikadaki kafes yapısını kırarak, oksijenin seramiğe hızlı bir şekilde difüze olmasını sağlar [30].

Eğer malzeme nispeten az bir yoğunluğa sahipse (%98 gibi), varolan porozite ve dolayısıyla yüksek yüzey alanı sebebiyle, oksidasyonun ilk anda suni olarak yüksek olması beklenir, ama oksidasyon ilerledikçe ve oksidasyon sonucu meydana gelen ürün sayesinde porların kapanmasıyla oksidasyon hızı düşer [31].

Ekström ve Nygren'in [32] yaptıkları çalışmada katkı maddesi eklemeyen sinterlenen β -SiAlON'un $1400^\circ C$ 'deki oksidasyon direncinin oldukça iyi olduğu fakat formüldeki ($Si_{(6-z)}Al_zO_zN_{(8-z)}$) "z" değerinin artırılmasıyla oluşan SiAlON'un oksidasyon direncinin düştüğü gözlenmiştir. Oksit tabakasında kristobalit ve müllit vardır. Kristobalit 0,25 gibi düşük değerlerde bulunurken,

müllit 1,9 gibi yüksek “z” değerlerinde oluşmaktadır, ara kompozisyonlar da ise her ikisinde bulunmaktadır. Yüksek “z” değerlerinde meydana gelen yüksek oksidasyonun, alüminyum içeren camsı fazın silika içeren camsı faza göre daha hızlı oksijen difüzyonuna olanak vermesinden kaynaklandığına inanılmaktadır.

Bu çalışmada, α -SiAlON seramiklerinin oksidasyon davranışının incelenmesi hedeflenmiştir. Oksidasyonun gerçekleşme şekli, mekanizması, katkı maddelerinin oksidasyon üzerine etkileri ve tane sınır fazının kristallenmesi amacıyla uygulanan ısıtma işleminin oksidasyon üzerine etkileri incelenmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

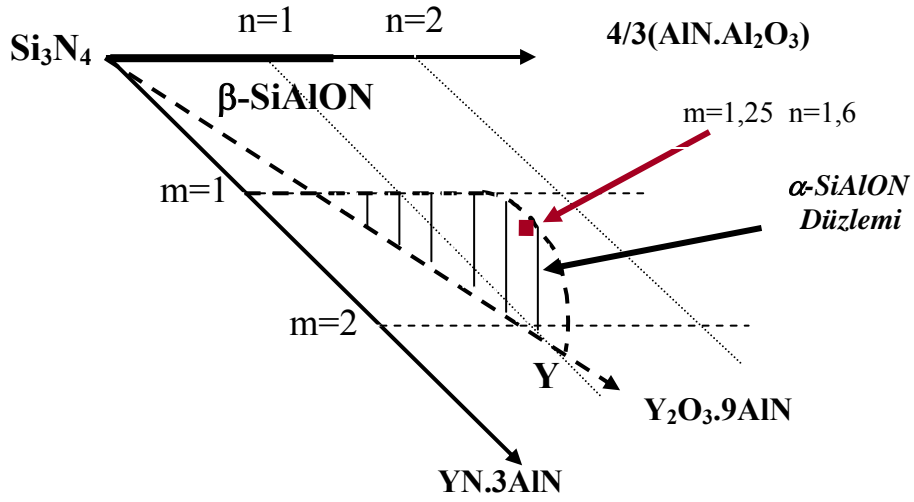
4.1. Başlangıç Malzemeleri

Bu tez süresince kullanılmış olan tozların genel spesifikasyonları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Hammaddenin özellikleri

Toz	Ticari İsim ve Kaynak	İçerdikleri Safsızlıklar ve Yüzey Oksitleri	İçerdikleri Fazlar
Si ₃ N ₄	UBE (E-10)	Ağ. %1,4 O	%95 α- Si ₃ N ₄ %5 β- Si ₃ N ₄
AlN	H.C. Starck Berlin (Grade C)	Ağ. %1,6 O	%100 AlN
Al ₂ O ₃	Alcoa (A17)	Ağ. %0,08 Na ₂ O Ağ. %0,03 SiO ₂ Ağ. %0,03 CaO	%100 Al ₂ O ₃
Y ₂ O ₃	Aldrich Chemical Co.	%99,9 saflıkta	%100 Y ₂ O ₃
Sm ₂ O ₃	Aldrich Chemical Co.	%99,9 saflıkta	%100 Sm ₂ O ₃
Er ₂ O ₃	Aldrich Chemical Co.	%99,9 saflıkta	%100 Er ₂ O ₃

Çizelge 4.1’de özellikleri verilen tozlar kullanılarak genel formülü $M_{(m/v)}Si_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{(16-n)}$ olarak gösterilen α-SiAlON kompozisyonları hazırlanmıştır. Burada M; Y ve Sm katyonlarını, v ise katyonun değerlik elektron sayısını göstermektedir. Bu çalışma için seçilmiş kompozisyonun faz diyagramındaki yeri Şekil 4.1’de, bileşimleri ise Çizelge 4.2’de verilmektedir. Ayrıca, çalışmada Y₂O₃ ilaveli α-SiAlON numuneleri Y, Sm₂O₃ ilaveli numuneler S, Er₂O₃ ilaveli numuneler R, molce %50 Y₂O₃ ve %50 Sm₂O₃ ilaveli numuneler SY, molce %50 Er₂O₃ ve %50 Sm₂O₃ ilaveli numuneler RS, şeklinde ifade edilmiştir.



Şekil 4.1. Seçilen α -SiAlON kompozisyonunun ($m=1,25$ ve $n=1,6$) faz diyagramındaki gösterimi

Çizelge 4.2. α -SiAlON kompozisyonları

Kod	Hammadde (ağ. %)					
	Si_3N_4	AlN	Al_2O_3	Y_2O_3	Sm_2O_3	Er_2O_3
Y	71,896	17,417	2,813	7,875	----	---
S	68,941	16,702	2,696	----	11,661	---
R	68,171	16,515	2,666	----	---	12,647
SY	70,389	17,053	2,752	3,855	5,953	---
RS	68,555	4,982	0,804	---	5,798	6,359

4.2. Toz hazırlama

Tozlar, 50 gramlık karışımlar halinde hazırlanmış ve yaş öğütme tekniğiyle, izopropil alkol ortamında, Si_3N_4 değirmende ve Si_3N_4 bilyalarla öğütülmüşlerdir. Öğütme için düzlemsel bilyalı değirmen (Fritsch) kullanılmıştır. 50 gram hazırlanan toz karışımına, 75 gram bilya ve 110 ml alkol eklenerek 300 dev/dk.'da 1,5 saat öğütme işlemine tabi tutulmuştur.

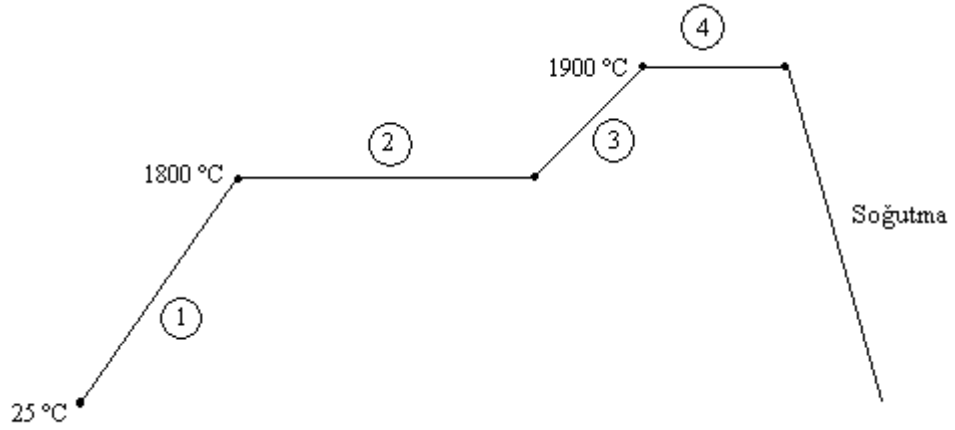
Hazırlanan karışım, alkolden arındırmak amacıyla, sıcaklık ve dönme hızı kontrol edilerek, döner kurutucuda (Heidolph, WB2000) 55°C 'de 80 dev/dk dönme hızında kurutulmuştur. Daha sonra kurutulan karışım, $250\ \mu$ 'luk elekten geçirilerek preslenmeye hazır hale getirilmiştir.

4.3. Şekillendirme

Numuneler, oksidasyon testleri için 1 cm çapında 0,5 cm kalınlığında, tek eksenli el presinde (Carver) yaklaşık 20 MPa basınç altında şekillendirilmiştir. Daha sonra yaş yoğunluğu arttırmak ve homojen bir basınç dağılımı sağlamak için soğuk izostatik pres (CIP Stansted Fluid Power FPG2568/2569) ile 250 MPa basınçta preslenmiştir. Burada sıvının basınç iletim sistemi, Pascal kanununa göre çalışmakta ve buna göre sıvı, uygulanan basıncı numuneye aynen ve homojen olarak iletmektedir.

4.4. Sinterleme

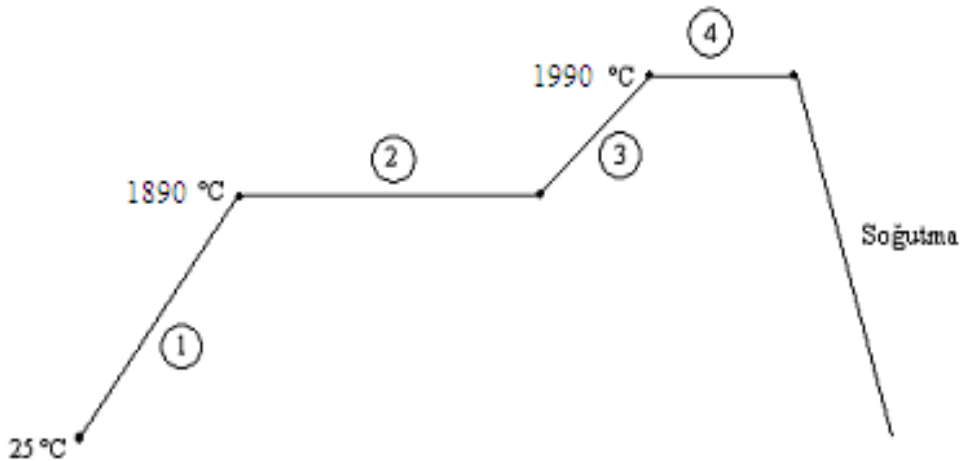
Şekillendirilmiş olan numunelerin sinterlenmesi gaz basınçlı sinterleme (GPS) ile 1900°C 'de 2 saat süre ile 22 bar basınçta gerçekleştirilmiştir. Sinterleme süreci Şekil 4.2'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.2. 1900°C'de, 22 bar azot basıncında 2 saat sinterleme sürecinin şematik gösterimi

Numuneler 1800°C'de 5 bar'lık gaz basıncında 30 dakika bekletilerek açık gözeneklerin kapanması prosesi gerçekleştirilmiştir. Şekilde 2 numara ile gösterilen aşamanın ardından basınç 22 bara, sıcaklık 1900°C'ye yükseltilmiştir. Tüm sıcaklık artış basamaklarında ısıtma hızı 10°C/dk tutulmuştur. Soğutma kontrolsüz olarak maksimum hızda gerçekleşmiştir.

Er_2O_3 içeren numuneler yukarıda belirtilen şartlarda sinterlenemedikleri için tüm numuneler ayrıca, 1890°C'de 5 bar basınçta 1 saat bekletilerek, 1990°C'de 2 saat süre ile 100 barda sinterlenmişlerdir. Sinterleme süreci Şekil 4.3'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.3. 1990°C'de 100 bar azot basıncında 2 saat sinterleme sürecinin şematik gösterimi

4.5. Isıl İşlem

1990°C’de 2 saat sinterlenen numuneler 1400°C’de 6 saat N₂ atmosferinde Protherm marka alümina tüp fırın kullanılarak ısıl işleme tabii tutulmuştur. Bu ısıl işlem ile sinterleme sonrasında malzeme yapısında oluşan amorf tane sınırlarının kristallenmesi hedeflenmiştir.

4.6. Malzemelerin Karakterizasyonu

4.6.1. Yoğunluk ölçümü

Sinterlenen numunelerin yığmsal yoğunluk ölçümü Arşimet, prensibine göre yapılmıştır. Bir maddenin bir sıvı içindeki ağırlığının, maddenin kuru ağırlığı ile batmaya karşı gösterdiği direnç kuvvetinin farkına (ya da yer değiştiren sıvı miktarına) eşit olduğu prensibine dayanır. Numuneler öncelikle 1 saat süreyle saf su içerisinde bekletilerek, porların içerisindeki havanın atılıp yerine suyun dolması sağlanmıştır. Daha sonra havası giderilen suyun içerisinde numuneler Arşimet terazisi kullanılarak tartılmışlar (W₁), sudan çıkarılan numuneler üzerlerindeki su silindikten sonra tekrar ağırlıkları alınmıştır (W₂). Daha sonra numuneler tamamen kurutulduktan sonra kuru tartımları alınarak (W₃), yoğunlukları Eşitlik 4.1.yardımları ile hesaplanmıştır:

$$\text{Yığmsal yoğunluk (g/cm}^3\text{)} = W_3 \times \rho_{\text{su}} / W_2 - W_1 \quad (\text{Eşitlik 4.1})$$

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

4.6.2. Faz karakterizasyonu

X-ışınları difraktometresi (Rigaku Rint 2000) yardımıyla yapılan faz analizinde CuK_{α1} ışınması kullanılmıştır (λ=1,5056 Å). Bragg kanununa göre işleyen bu sistemde, açı sapmalarına ve dolayısıyla hatalı sonuçlara engel olmak için numune yüzeyinin düzgün olmasına dikkat edilmiştir. Bunun için numuneler analiz öncesinde elle kaba parlatmaya tabii tutulmuşlardır. Analiz 20-45° arasında yapılmış ve sonuçlar JCPDS kartları yardımı ile incelenmiştir. Oluşan

α -SiAlON ve β -SiAlON fazlarının kalitatif analizleri α -SiAlON'un (102) ve (210) yansımalarının şiddetleri ile β -SiAlON'un (101) ve (210) yansımalarının şiddetlerinin Eşitlik 4.2'de yerine konulmasıyla belirlenmiştir:

$$\frac{I_{\beta}}{I_{\alpha} + I_{\beta}} = \frac{1}{1 + K \times [(1/W) - 1]} \quad (\text{Eşitlik 4.2})$$

I_{α} ve I_{β} sırasıyla elde edilmiş olan α ve β -SiAlON piklerinin şiddetlerini göstermektedir. W_{β} , β -SiAlON'un sistemdeki ağırlıkça oranını ifade etmektedir. K , β (101) – α (102) yansımaları için 0,518, β (210) – α (210) yansımaları için ise 0,544 değerinde eşitlik sabitleridir.

4.6.3. Mikroyapısal karakterizasyon

Sinterlenen, ısıtıl işlem uygulanan ve oksidasyon denemeleri yapılan numunelerin mikroyapı analizleri taramalı elektron mikroskobu (Zeiss Evo 50) kullanılarak yapılmıştır. Sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış numuneler kalıba alınarak yüzeyleri parlatma cihazı (Struers) ile Piano, Largo, Dac ve Nap diskleri ile birlikte ilgili çözeltiler kullanılarak parlatılmış, geri yansıyan elektron görüntüleri alınmıştır. Oksidasyon sonrasında ise numunelerin yüzeyleri doğrudan ve kesit yüzeyleri parlatıldıktan sonra geri yansıyan elektron görüntüleri alınmıştır. Tüm numuneler mikroskopta incelenmeden önce yüzey iletkenliğinin sağlanması amacıyla Au/Pd ile kaplanmıştır.

4.6.4. Mekanik özellikler

Tablet şeklinde sinterlenmiş numuneler, kesme cihazı ile yaklaşık olarak dört eşit parçaya bölündükten sonra kırık yüzeyleri parlatılmış daha sonra da düzgün yüzeylere sahip olan numunelerin sertlik ölçümleri, piramit şeklinde elmas uç kullanılarak yapılmıştır. Oda sıcaklığında, 10 kg yük altında 10 s yük uygulanarak yapılan ölçümlerde oluşan çatlak boylarının tespit edilmesiyle sertlik (H_V) ve tokluk (K_{1C}) değerleri hesaplanmıştır. Her bir numune için 5 ayrı ölçüm alınmış ve ortalama değerler kullanılmıştır. Sinterlendikten sonra sertlik ve tokluk değerlerinin tespiti için yapılan bütün bu işlemler 1400°C'de 6 saatlik ısıtıl işlem

yapılan numunelere de uygulanmıştır. Vickers sertlik değeri; H_V , Eşitlik 4.3. ile hesaplanmıştır.

$$H_V (\text{GPa}) = (0,47 \times P) / a^2 \quad (\text{Eşitlik 4.3})$$

P: Uygulanan yük (kg)

a: Diyagonalin yatay uzunluğunun yarısı (μ) (Şekil 4.3)

Sertlik ölçümünde ortalama c değeri hesaplandıktan sonra Eşitlik 4.4 kullanılarak tokluk değeri hesaplanmıştır.

$$K_{IC} \times \Phi = 0,15 \times k \times (c/a)^{-3/2} \times H_V \times a^{1/2} \quad (\text{Eşitlik 4.4})$$

K_{IC} : Kırılma tokluğu ($\text{MPam}^{1/2}$)

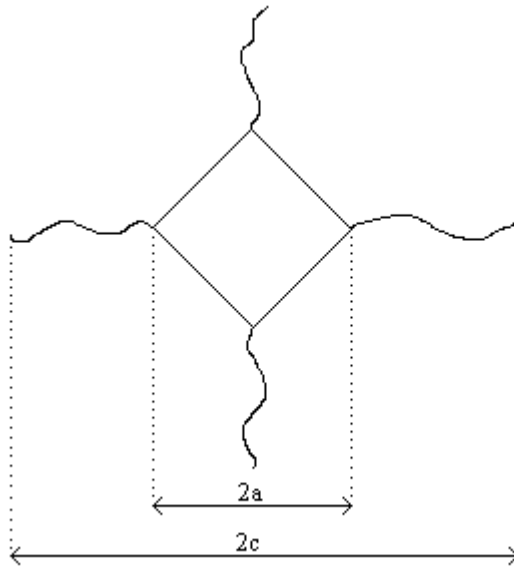
Φ : sabit (≈ 3)

H_V : Vickers sertliği (GPa)

k : Düzeltme faktörü (yüksek c/a değerleri için $\approx 3,2$)

c : Çatlağın ortama uzunluğu (μ)

a : Diyagonalin yatay uzunluğunun yarısıdır (μ) (Şekil 4.2)



Şekil 4.4. Vickers indentinin şematik gösterimi

4.7. Oksidasyon

Oksidasyon denemeleri için numuneler dört parçaya bölünerek kesit yüzeyleri soğuk kalıba alınmış, Struers marka parlatma cihazı kullanılarak parlatılmıştır. Parlatılan numuneler kalıptan çıkartılmış, diğer kesit yüzeyleri parlatılmak üzere tekrar kalıba alınmış ve aynı parlatma işlemi uygulanmıştır. Her iki kesit yüzeyi de parlatılan ve kalıptan çıkartılan numuneler yüzey safsızlıklarından arındırılmak üzere alkol içerisinde konularak titreşime tabii tutulmuştur. Ardından kurutulan numunelerin ağırlıkları tartılmış ve kumpas yardımı ile boyutları ölçülmüştür. Oksidasyon deneyleri Protherm marka PTF 16/50/450 model tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan bütün numuneler alümina altlık üzerine yerleştirilmiş; 1300, 1400 ve 1450°C’de 24, 48 ve 72 saat süreyle kuru oksidasyona tabii tutulmuşlardır. Gerekli görülen durumlarda 6 ve 12 saatlik oksidasyon denemeleri de yapılmıştır. Oksidasyon işlemi tamamlanan numunelerin ağırlıkları tartılmış, kumpas ile boyutları ölçülmüş ve yüzey alanı hesabında kullanılmak üzere fotoğrafları çekilmiştir. UTHSCSA Image Analysis programı kullanılarak çekilen fotoğraflardan yüzey alanları hesaplanmıştır. Numunelerin zamana karşı birim yüzey alanı başına düşen ağırlık artışları grafikleri çizilmiş, bu grafiklerden yararlanılarak reaksiyon sabitleri (K_p) hesaplanarak ve Arrhenius eşitliği ile de aktivasyon enerjileri (E_a) elde edilmiştir.

1990°C’de, 2 saat ve 100 barlık basınç altında sinterlenen numuneler ise 1400 ve 1450°C’lerde 72 saat süre ile oksidasyona tabii tutulmuştur. Bu numuneler ayrıca 1400°C’de, 6 saat N_2 ortamında ısıl işlem uygulanmış vesonra 1400°C’de 72 saatlik oksidasyon denemeleri yapılmıştır

5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1.Sinterlenmiş Numunelerin Analizleri

5.1.1.Sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları

1900°C’de 2 saat 22 bar basınçta ve 1990°C’de 2 saat ve 100 bar basınçta sinterlenen numunelerin Arşimet yöntemiyle hesaplanan yoğunluk değerleri sırasıyla Çizelge 5.1. ve Çizelge 5.2. de gösterilmektedir.

Çizelge 5.1. 1900°C’de 2 saat 22 bar basınçta sinterlenen numunelerin yoğunlukları

Kompozisyon	Yoğunluk (g/cm ³)	Teorik yoğunluk (%)	Gözenek (%)
Y	3,23	98,47	0,37
S	3,36	99,11	0,6
SY	3,30	98,79	0,62

Çizelge 5.2. 1990°C’de 2 saat ve 100 bar basınçta sinterlenen numunelerin yoğunlukları

Kompozisyon	Yoğunluk (g/cm ³)	Teorik yoğunluk (%)
Y	3,28	100
S	3,38	100
R	3,43	100
SY	3,33	100
RS	3,41	100

Numunelerin sinterleme basıncına bağı olarak yoğunluklarında farklılıklar gözlenmiştir. 1990°C’de 2 saat 100 bar azot basıncında sinterlenen numunelerde %100 teorik yoğunluk elde edilmiştir.

5.1.2. Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri

Sinterlenen numunelerin kesit yüzeylerinden yapılan X-ışınları analizleri sonucunda (Çizelge 5.3. ve 5.4.), bütün numunelerde seçilen başlangıç kompozisyonuna bağı olarak sadece α -SiAlON’dan oluştuğı tespit edilmiştir ve çok az miktarlarda AlN politiplerine rastlanmıştır. Herhangi başka kristalin faza rastlanılmamıştır. Bu durum tane sınırı fazının amorf olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.3. 1900°C’de 2 saat 22 bar basınçta sinterlenen numunelerin faz analizleri

Numune	Ana faz	İkincil fazlar
Y	α - SiAlON	AlN politip (ççz)
S	α - SiAlON	AlN politip (ççz)
SY	α - SiAlON	AlN politip (ççz)

z: zayıf, k: kuvvetli, ç: çok

Çizelge 5.4. 1990°C’de 2 saat 100 bar basınçta sinterlenen numunelerin faz analizleri

Numune	Ana faz	İkincil fazlar
Y	α - SiAlON	AlN politip (ççz), Y ₂ Si ₂ O ₇ (k)
S	α - SiAlON	AlN politip (ççz), Sm silikat(k)
R	α - SiAlON	AlN politip (ççz)
SY	α - SiAlON	AlN politip(çz)
RS	α - SiAlON	AlN politip (ççz), Sm silikat(ççz)

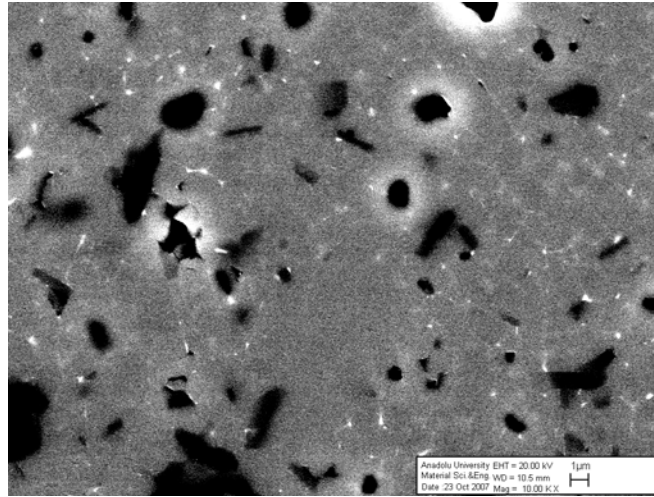
z: zayıf, k: kuvvetli, ç: çok

5.1.3. Sinterlenmiş numunelerin mikroyapı analizleri

1900°C’de 2 saat ve 22 bar basınçta sinterlenen numunelerin kesik yüzeylerinin parlatılmasından sonra elektron mikroskopunda çekilen geri yansımali elektron görüntüleri Şekil 5.1’de verilmektedir.

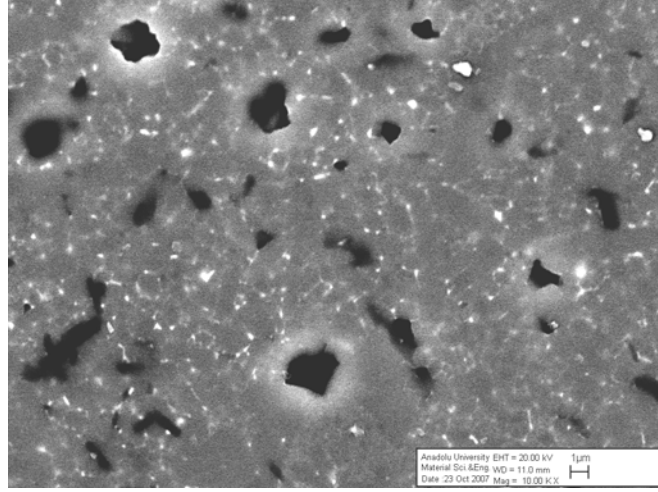
Numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde S numunesindeki gözenek miktarının Y numunesine göre daha az olduğu, tane sınır fazı miktarının ise daha fazla olduğu görülmektedir. Numunelerin hacimsel tane sınır fazı miktarları da bu gözlemi doğrulamaktadır (Çizelge 5.5).

Küçük iyon çapına sahip itriyum katyonunun α -SiAlON yapısındaki kararlılığı daha yüksek olması nedeniyle tane sınır fazı miktarı daha azdır. Yapıda yeterli miktarda tane sınır fazı bulunmaması porozitelerin kapanmasını engellemiş ve yapıda bulunan gözenekler numune yoğunluğunu düşürmüştür. Büyük iyon çapına sahip Sm katyonunun ise α -SiAlON yapısındaki kararlılığı düşüktür. Sm katyonu kullanıldığında numunede oluşan tane sınır fazı miktarı, itriyum katyonu kullanıldığında olduğundan daha fazladır. Buna bağlı olarak S numunesindeki gözenek miktarının daha az olduğu görülmektedir.

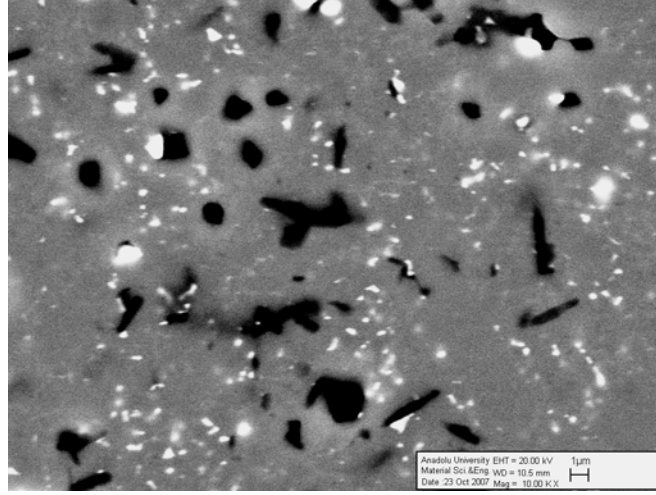


(a)

Şekil 5.1. 1900°C’de 2 saat 22 bar basınçta sinterlenen numunelerin geri yansıyan elektron görüntüleri (a) Y, (b) SY ve (c) S



(b)



(c)

Şekil 5.1. (Devam)1900°C’de 2 saat 22 bar basınçta sinterlenen numunelerin geri yansıyan elektron görüntüleri (a) Y, (b) SY ve (c) S

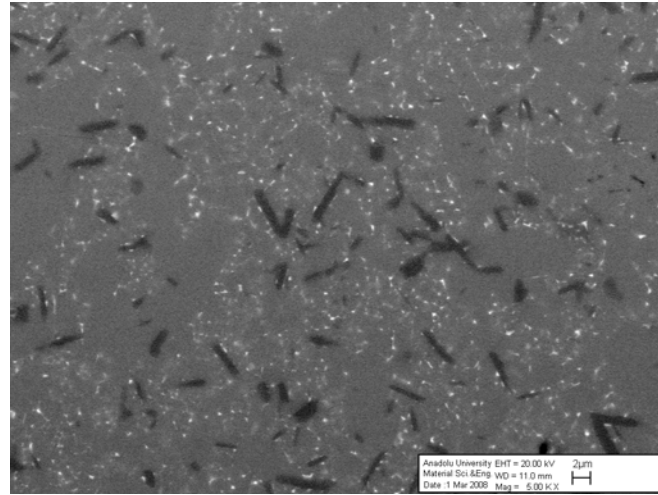
Numunelerde görülen gri taneler α SiAlON taneleri, siyah çubuksu taneler AlN politipleri ve beyaz bölgeler tane sınır fazıdır.

Numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri kullanılarak Scandium Görüntü Analiz Programı ile hacimsel olarak tane sınır fazı miktarları hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 5.5’de görülmektedir.

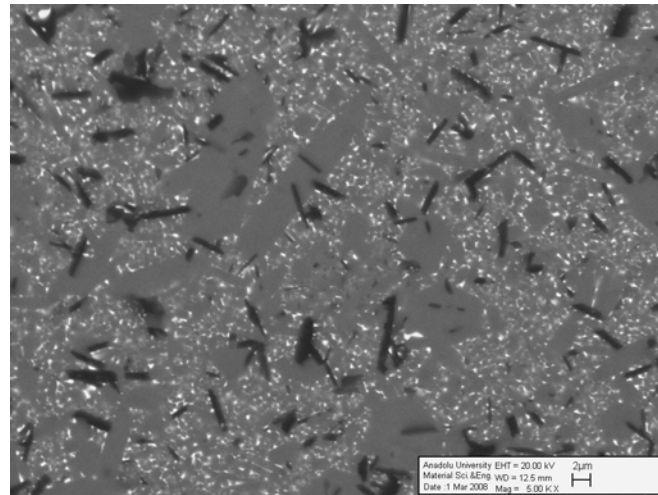
Çizelge 5.5. 1900°C'de 22 bar basınçta sinterlenen numunelerin tane sınırı fazı miktarları

Numuneler	Tane sınır fazı miktarları (hacimce %)
Y	1,78±0,16
SY	2,14±0,25
S	2,50±0,22

Farklı katyonların oksidasyon direnci üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla numuneler 1990°C'de, 2 saat ve 100 bar basınçta sinterlenmiştir. Numunelerin geri yansıyan elektron görüntüleri de Şekil 5.2.'de görülmektedir.

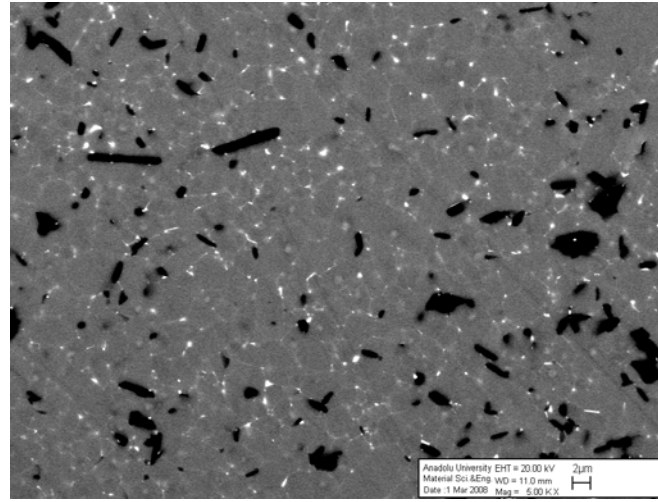


a)

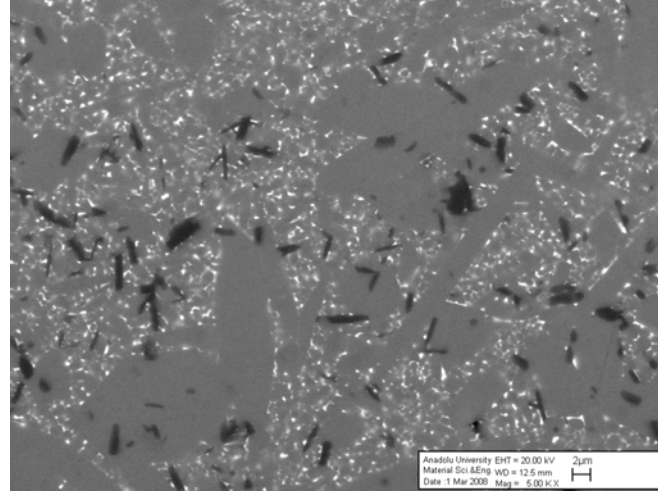


b)

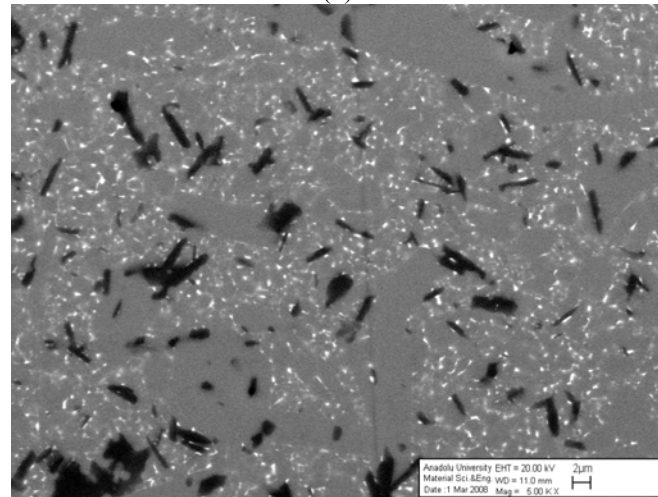
Şekil 5.2. 1990°C'de 100 bar basınçta 2 saat sinterlenen numunelerin geri yansıyan elektron görüntüleri (a) Y, (b) S, (c) R, (d) SY ve (e) RS



(c)



(d)



(e)

Şekil 5.2. (Devam) 1990°C’de 100 bar basınçta 2 saat sinterlenen numunelerin geri yansıyan elektron görüntüleri (a) Y, (b) S, (c) R, (d) SY ve (e) RS

1990°C’de, 2 saat ve 100 bar basınçta sinterlenmiş numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri kullanılarak Scandium Görüntü Analiz Programı ile hacimsel olarak tane sınır fazı miktarları hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelde 5.6. de görülmektedir.

Çizelge 5.6. 1990°C’de 2 saat ve 100 barda sinterlenmiş numunelerin tane sınır fazı miktarları

Numuneler	Tane sınır fazı miktarları (Hacimce%)
Y	1,64±0,10
S	2,43±0,13
R	1,29±0,08
SY	2,08±0,12
RS	1,98±0,11

Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve hacimsel olarak hesaplanan tane sınır fazı miktarlarından görüldüğü gibi en az tane sınır fazı Er katkılı R numunesinde tespit edilmiştir. Bu numuneyi Y, RS, SY ve S numuneleri izlemektedir. Katkı maddelerinin iyon çapları dikkate alındığında numunelerin tane sınır fazı miktarları kullanılan katkı maddesinin artan iyon çapı ile artmaktadır. Kullanılan Er^{+3} (0,881 Å), Y^{+3} (0,893 Å) ve Sm^{+3} (0,964 Å) katyonları, katyon yarıçapları farklı olması nedeni ile α -SiAlON yapısında farklı kararlılık göstermektedir. Büyük iyon çapına sahip Sm^{+3} katyonunun α -SiAlON yapısındaki kararlılığı daha düşük olduğu için tane sınır fazı miktarı daha fazla olmaktadır. İkili katkı maddesi kullanılan sistemlerde ise amaç küçük katyon yardımı ile büyük katyonun α -SiAlON yapısındaki kararlılığını arttırmaktır. Buna bağlı olarak SY numunesinin tane sınır fazı RS numunesinden daha fazladır.

5.2. Isıl İşlem Görmüş Numunelerin Analizleri

5.2.1. Isıl işlem görmüş numunelerin faz karakterizasyonu

1400°C de 6 saat ısıtılma işlemi gören numunelerde ana faz α -SiAlON olarak sabit kalmış, çok az miktarlarda silikat fazlarının oluştuğu gözlemlenmiştir

Çizelge 5.7. Isıl işlem görmüş numunelerin faz analizleri

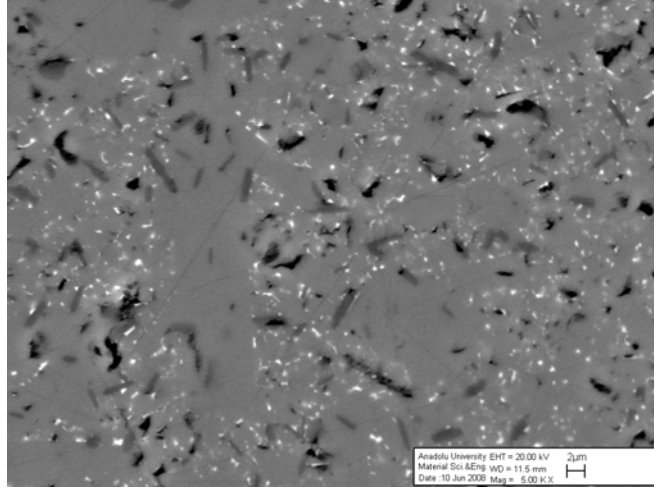
Numuneler	Ana faz	İkincil fazlar
Y	α -SiAlON	AlN politip _(çz) , Y ₂ Si ₂ O _{7(çz)}
S	α -SiAlON	AlN politip _(ççz) , Sm silikat _(çz)
R	α -SiAlON	AlN politip _(ççz) , Er ₂ Si ₂ O _{7(çz)}
RS	α -SiAlON	AlN politip _(ççz) ,
SY	α -SiAlON	AlN politip _(çz) , Y ₂ Si ₂ O _{7(ççz)}

z: zayıf, k: kuvvetli, ç: çok

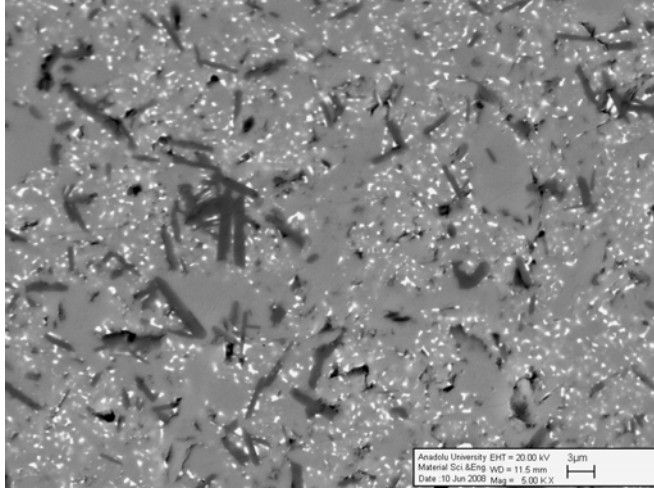
5.2.2. Isıl işlem görmüş numunelerin mikroyapı görüntüleri

1990°C’de, 2 saat ve 100 bar basınçta sinterlenmiş numunelere 1400°C’de 6 saat N₂ atmosferinde ısıtılma uygulanmış, elde edilen numunelerin kesit yüzeyleri parlatılarak taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir. Numunelerin taramalı elektron mikroskopu görüntüleri Şekil 5.3.’te görülmektedir.

Görüntüler incelendiğinde, sinterlenmiş numunelere göre tane boyutlarının ve tane sınır fazı miktarlarının arttığı görülmektedir.

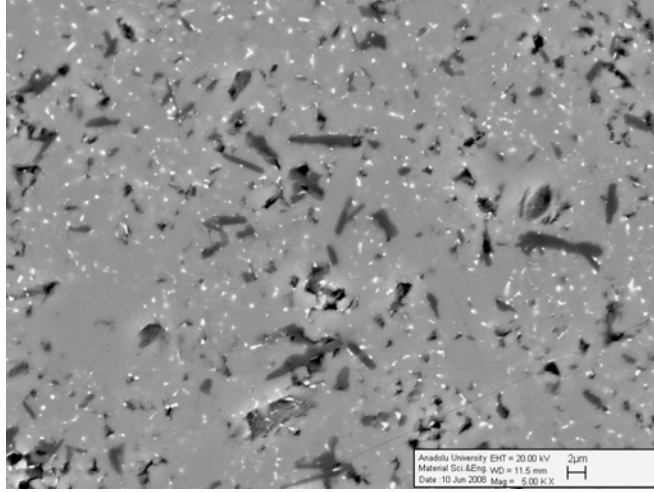


(a)

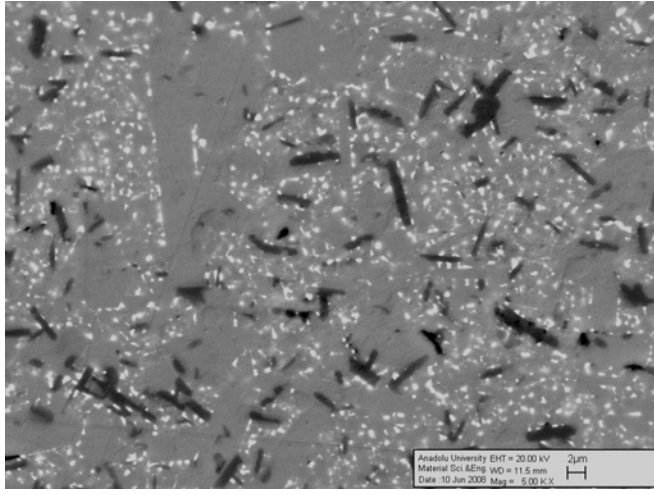


(b)

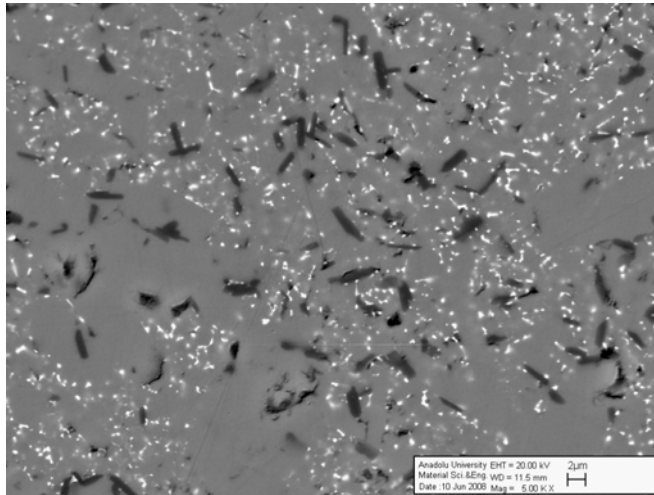
Şekil 5.3. 1400°C’de 6 saat ısıtılma gören numunelerin geri yansıyan elektron görüntüleri (a) Y, (b) S, (c) R, (d) SY ve (e) RS (1990°C’de 100 bar N₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)



(c)



(d)



(e)

Şekil 5.3. (Devam)1400°C'de 6 saat ısıl işlem gören numunelerin geri yansıyan elektron görüntüleri (a) Y, (b) S, (c) R, (d) SY ve (e) RS (1990°C'de 100 bar N₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)

5.3. Oksidasyon Numunelerinin Analizleri

5.3.1. Oksidasyon numunelerinin faz analizleri

Bütün numunelerin 1300, 1400, 1450°C'lerde 24, 48 ve 72 saatlik sürelerde gerçekleştirilen oksidasyon testleri sonucunda yüzeylerinde oluşan kristalin fazlar X-ışınları yöntemiyle tespit edilmiştir (Çizelge 5.8.-5.10.).

1900°C'de, 2 saat ve 22 bar basınçta sinterlenen numunelere 1300°C'de yapılan oksidasyon testlerinde, Y numune yüzeyinde kristobalitin yanında az miktarda silikat fazı oluşmuştur. Ancak SY numunesindeki itriyum silikat fazının miktarının, diğer fazlara göre daha kuvvetli olduğu görülmüştür. Ayrıca az miktarda müllit ($Al_6Si_2O_{13}$) oluşumu da gözlenmiştir. S numunesinde ise zamanla artan miktarlarda müllit fazının oluştuğu ve kristobalitin baskın faz haline geldiği görülmüştür (Çizelge 5.8).

X-ışınları analizleri sonuçlarına göre oksidasyona tabii tutulan bütün numunelerin yüzeylerinde kristobalit ve müllit fazları gözlenmiştir. Sadece 1300°C'de oksidasyon işlemi yapılan Y ve SY numunelerinde artan süreyle azalan miktarlarda silikat fazına rastlanmıştır. Bu faz sıcaklık 1400°C'ye yükseldiğinde SY numunesinde tamamen Y numunesinde ise kısmen ortadan kaybolmaktadır (Çizelge 5.9.).

Oksidasyon işlemi oldukça uzun sürelerde gerçekleştirildiği için, bu süreç aynı zamanda numunelerin tane sınır fazı kristalizasyonunu sağlayan ısı işlem görevi görmektedir. Bu nedenle numunelerin oksidasyon sonrasında yapılarındaki değişiklikleri belirlemek amacıyla kesit yüzeylerinin de X-ışınları analizleri yapılmıştır (Çizelge 5.11.-5.13.).Yapılan analizler sonucunda 1300°C'de 48 saat oksidasyon yapılan bütün numunelerde yapıdaki silikat fazının arttığı belirlenmiştir

1990°C'de, 2 saat ve 100 bar basınçta sinterlenen ve 1400°C'de, 24 ve 72 saat, 1450°C'de 72 saat oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin yüzeyine ve kesitine yapılan X-ışınları analizi sonuçlarına göre numunelerin yüzeylerinde kristobalit ve müllit fazları belirlenmiş, silikat fazı ise sadece R numunesinde gözlenmiştir. S numunesinde ise yüksek oranda müllit fazının oluştuğu gözlenmiştir (Çizelge 5.14).

Bu numunelerin kesitleri incelendiğinde ise sinterlenmiş numunelere göre 1400°C’de, 24 oksidasyon sonrasında silikat miktarlarının arttığı belirlenmiştir. Oksidasyon süresinin 72 saate çıkartılması ile, 24 saat sonunda oluşan silikat fazının azaldığı , 1450°C’de 72 saat oksidasyon sonrasında ise R numunesi hariç yapıda silikat fazının kalmadığı tespit edilmiştir (Çizelge 5.15).

Çizelge 5.8. 1300°C’de oksidasyon yapılan numunelerin yüzey XRD analizleri (1900°C’de 2 saat, 22 bar basınçta sinterlenen numuneler)

Numuneler (Kod- oksidasyon süresi)	Ana faz	İkincil fazlar
Y-24	α -SiAlON	kristobalit (çz), silikat (çz)
Y-48	α -SiAlON	kristobalit (çz), silikat (çz)
Y-72	α -SiAlON	kristobalit (ççz), silikat (çz)
S-24	α -SiAlON	kristobalit (k), müllit (z)
S-48	α -SiAlON	kristobalit (k), müllit (z)
S-72	α -SiAlON	kristobalit (k), müllit (k)
SY-24	α -SiAlON	kristobalit (çk), silikat (çk)
SY-48	α -SiAlON	kristobalit (çk), silikat (çk)
SY-72	α -SiAlON	kristobalit (k), silikat (k)

z: zayıf, k: kuvvetli, ç: çok

Çizelge 5.9. 1400°C’de oksidasyon yapılan numunelerin yüzey XRD analizleri (1900°C’de 2 saat, 22 bar basınçta sinterlenen numunelerin)

Numuneler (Kod- oksidasyon süresi)	Ana faz	İkincil fazlar
Y-24	α -SiAlON	kristobalit (ççk), müllit (k)
Y-48	α -SiAlON	kristobalit (ççk), müllit (k)
Y-72	α -SiAlON	kristobalit (k), müllit (k)
S-24	α -SiAlON	kristobalit (k), müllit (çz)
S-48	α -SiAlON	kristobalit (k), müllit (çz)
S-72	α -SiAlON	kristobalit (k), müllit (çz)
SY-24	α -SiAlON	kristobalit (çk), müllit (k)
SY-48	α -SiAlON	kristobalit (çk), müllit (k)
SY-72	α -SiAlON	kristobalit (k), müllit (k)

z: zayıf, k: kuvvetli, ç: çok

Çizelge 5.10. 1450°C’de oksidasyon yapılan numunelerin yüzey XRD analizleri (1990°C’de 2 saat, 22 bar basınçta sinterlenen numuneler)

Numuneler (Kod- oksidasyon süresi)	Ana faz	İkincil fazlar
Y-24	α -SiAlON	kristobalit (çk), müllit (k)
Y-48	α -SiAlON	kristobalit (k), müllit (z)
Y-72	α -SiAlON	kristobalit (k), müllit (z)
S-24	α -SiAlON	kristobalit (k), müllit (z)
S-48	α -SiAlON	kristobalit (k), müllit (z)
S-72	α -SiAlON	kristobalit (z), müllit (z)
SY-24	α -SiAlON	kristobalit (çk), müllit (ççz)
SY-48	α -SiAlON	kristobalit (çk), müllit (ççz)
SY-72	α -SiAlON	kristobalit (k), müllit (ççz)

z: zayıf, k: kuvvetli, ç: çok

Çizelge 5.11 1300°C’de oksidasyon yapılan numunelerin kesit XRD analizleri (1900°C’de 2 saat 22 bar basınçta sinterlenen numuneler)

Numuneler (Kod- oksidasyon süresi)	Ana faz	İkincil fazlar
Y-24	α -SiAlON	silikat _(k) , AlN
Y-48	α -SiAlON	silikat _(ççk) , AlN
Y-72	α -SiAlON	silikat _(ççz) , AlN
S-24	α -SiAlON	silikat _(ççz) , AlN
S-48	α -SiAlON	silikat _(ççk) , AlN
S-72	α -SiAlON	AlN
SY-24	α -SiAlON	silikat _(k) , AlN
SY-48	α -SiAlON	silikat _(k) , AlN
SY-72	α -SiAlON	AlN

z: zayıf, k: kuvvetli, ç: çok

Çizelge 5.12 1400°C’de oksidasyon yapılan numunelerin kesit XRD analizleri (1900°C’de 2 saat 22 bar basınçta sinterlenen numuneler)

Numuneler (Kod- oksidasyon süresi)	Ana faz	İkincil fazlar
Y-24	α -SiAlON	AlN
Y-48	α -SiAlON	silikat _(k) , AlN
Y-72	α -SiAlON	AlN
S-24	α -SiAlON	silikat _(ççz) , AlN
S-48	α -SiAlON	silikat _(k) , AlN
S-72	α -SiAlON	silikat _(z) , AlN
SY-24	α -SiAlON	silikat _(k) , AlN
SY-48	α -SiAlON	silikat _(ççz) , AlN
SY-72	α -SiAlON	AlN

z: zayıf, k: kuvvetli, ç: çok

Çizelge 5.13 1450°C’de oksidasyon işlemine tabi tutulan numunelerin kesit XRD analizleri
(1900°C’de 2 saat 100 bar basınçta sinterlenen numuneler)

Numuneler (Kod- oksidasyon süresi)	Ana faz	İkincil fazlar
Y-24	α -SiAlON	silikat _(k) , AlN
Y-48	α -SiAlON	silikat _(ççz) , AlN
Y-72	α -SiAlON	silikat _(ççz) , AlN
S-24	α -SiAlON	silikat _(k) , AlN
S-48	α -SiAlON	silikat _(çk) , AlN
S-72	α -SiAlON	AlN
SY-24	α -SiAlON	AlN
SY-48	α -SiAlON	silikat _(k) , AlN
SY-72	α -SiAlON	silikat _(z) , AlN

z: zayıf, k: kuvvetli, ç: çok

Çizelge 5.14 1990°C’de 100 bar basınçta 2 saat sinterlenen numunelerin oksidasyon sonrası yüzey XRD analizleri

Numuneler (Kod- oksidasyon sıcaklığı-oksidasyon süresi)	Ana faz	İkincil fazlar
Y-1400-24	α -SiAlON	kristobalit (çk), müllit (k)
Y-1400-72	α -SiAlON	kristobalit (çk), müllit (k)
Y-1450-72	α -SiAlON	kristobalit (ççk), müllit (k)
S-1400-24	α -SiAlON	kristobalit (z), müllit (z)
S-1400-72	α -SiAlON	kristobalit (z), müllit (k)
S-1450-72	α -SiAlON	kristobalit (çz), müllit (z)
R-1400-24	α -SiAlON	kristobalit (çk), müllit (z)
R-1400-72	α -SiAlON	kristobalit (çk), müllit (k)
R-1450-72	α -SiAlON	kristobalit (k), müllit (k)
RS-1400-24	α -SiAlON	kristobalit (çk), müllit (k)
RS-1400-72	α -SiAlON	kristobalit (k), müllit (z)
RS-1450-72	α -SiAlON	kristobalit (k), müllit (z)
SY-1400-24	α -SiAlON	kristobalit (çk), müllit (z)
SY-1400-72	α -SiAlON	kristobalit (çk), müllit (k)
SY-1450-72	α -SiAlON	kristobalit (k), müllit (z)

z: zayıf, k: kuvvetli, ç: çok

Çizelge 5.15 1990°C’de 2 saat, 100 bar basınçta sinterlenen numunelerin oksidasyon sonrası kesit XRD analizleri

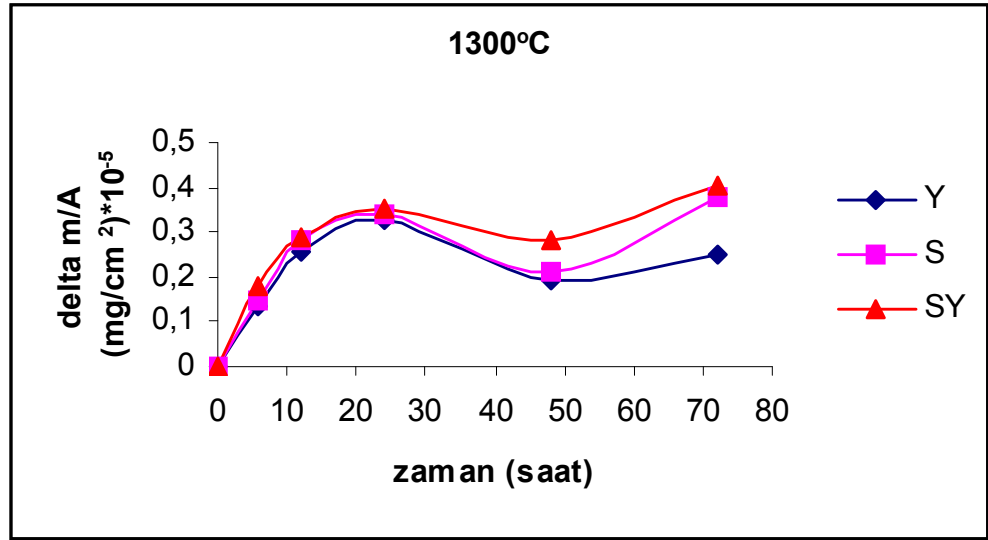
Numuneler (Kod- oksidasyon sıcaklığı-oksidasyon süresi)	AnaFaz	İkincil Fazlar
Y-1400-24	α -SiAlON	AlN _(ççz)
Y-1400-72	α -SiAlON	AlN _(ççz)
Y-1450-72	α -SiAlON	AlN _(ççz)
S-1400-24	α -SiAlON	silikat _(ççk) , AlN _(ççz)
S-1400-72	α -SiAlON	silikat _(k) , AlN _(ççz)
S-1450-72	α -SiAlON	AlN _(ççz)
R-1400-24	α -SiAlON	silikat _(çz) , AlN _(ççz)
R-1400-72	α -SiAlON	AlN _(ççz)
R-1450-72	α -SiAlON	silikat _(z) , AlN _(ççz)
RS-1400-24	α -SiAlON	silikat _(k) , AlN _(ççz)
RS-1400-72	α -SiAlON	silikat _(çz) , AlN _(ççz)
RS-1450-72	α -SiAlON	AlN _(ççz)
SY-1400-24	α -SiAlON	silikat _(k) , AlN _(ççz)
SY-1400-72	α -SiAlON	silikat _(çz) , AlN _(ççz)
SY-1450-72	α -SiAlON	AlN _(ççz)

Numunelerin ağırlık değişim grafikleri incelendiğinde artan sıcaklıkla tüm numunelerde oksidasyonun arttığı görülmektedir (Şekil 5.4.-5.6.). 1300°C’de numuneler birbirlerine yakın ağırlık artışı değerlerine sahiptir. 48 saat oksidasyon sonrasında ağırlık artışlarında azalma görülmektedir. Numunelerin kesit XRD analizleri incelendiğinde 48 saat oksidasyon sonrasında silikat fazında artış olduğu artan süre ile ise azaldığı belirlenmiştir. Silikat fazındaki bu artış, yapıdaki camsı fazın kristallenmesi ile oluşmaktadır. Buna bağlı olarak, camsı

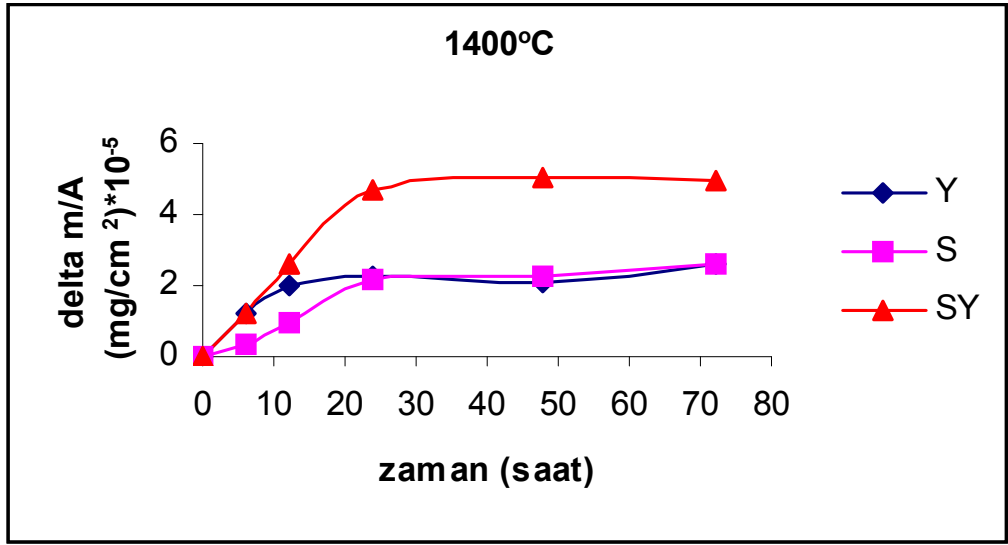
fazda daha hızlı gerçekleşen katyon difüzyonu yapıdaki kristallenme ile yavaşlamakta ve oksidasyon azalmaktadır.

1400°C'de ağırlık değişimlerdeki en büyük artış SY numunesinde gözlenmiştir. Sıcaklığın sistemin ötektik sıcaklığına yakın bir sıcaklık olan 1400°C'ye ulaşması ile yüzeyde tespit edilen silikat fazının çözünerek camsı faz yapısına karışması nedeni ile oksidasyon artmıştır.

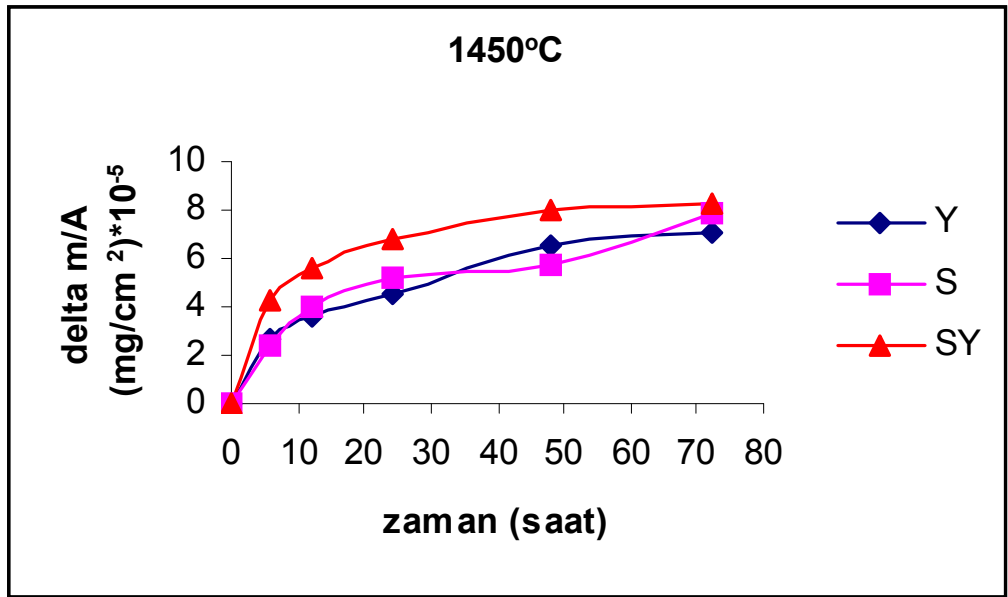
1450°C'de ise tüm numunelerin yüzeylerindeki kristal fazların ve kesitlerindeki silikat fazının azalmasına bağlı olarak oksidasyon dirençleri azalmıştır.



Şekil 5.4. 1300°C'de oksidasyona yapılan numunelerin birim yüzey alana düşen ağırlık değişimleri



Şekil 5.5. 1400°C’de oksidasyon yapılan numunelerin birim yüzey alana düşen ağırlık değişimleri



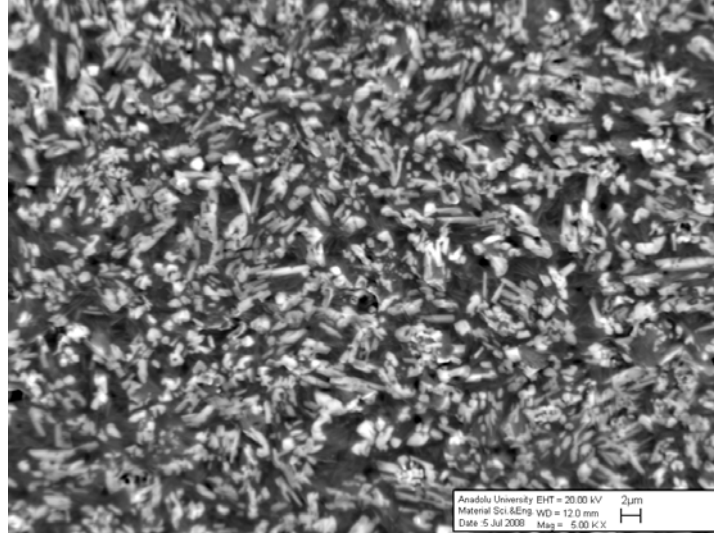
Şekil 5.6. 1450°C’de oksidasyon yapılan numunelerin birim yüzey alana düşen ağırlık değişimleri

5.3.2. Oksidasyon numunelerinin mikroyapı analizleri

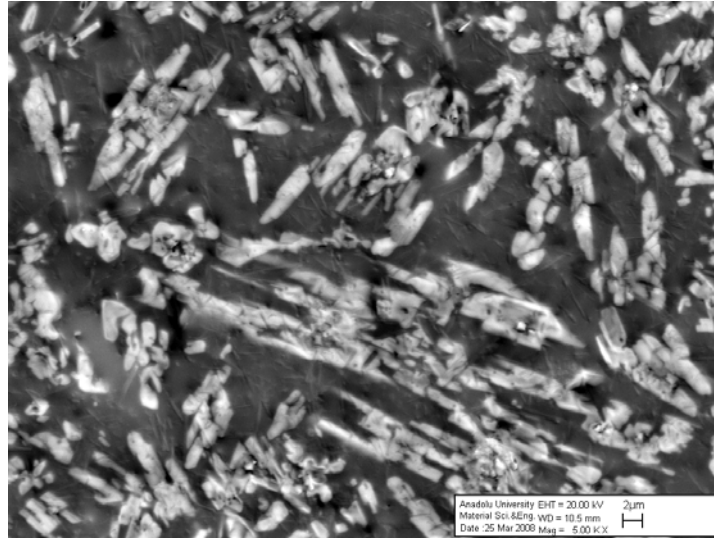
Numune yüzeylerinden yapılan mikroyapı incelemesi sonucunda X-ışınları ile elde edilen sonuçlara paralel olarak kristobalit, müllit ve silikat fazlarının camsı faz üzerinde yer aldığı belirlenmiştir.

Y, S ve SY numunelerinin 1300°C, 1400°C ve 1450°C'deki 24 ve 72 saat oksidasyon işlemleri sonucu yüzeylerinin mikroyapı görüntüleri Şekil 5.7-5.15 arasında görülmektedir.

Mikroskop görüntüleri incelendiğinde artan oksidasyon süresi ile numune yüzeylerinde oluşan kristal fazların boyutlarının büyüdüğü görülmektedir. Sıcaklık 1300°C'de iken Y ve SY numunelerinde silikat fazı tespit edilmiş, S numunesinde ise Sm katyonunca zengin camsı fazın olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu sıcaklıkta kristallenmenin en fazla olduğu numune SY numunesidir. Y numunesinde ise kristallenme yeni başlamıştır ve katyonca zengin camsı faz henüz oluşmamıştır. 1400°C'de yüzeyde silikat fazı görülmezken kristobalit ve müllit tane boyutlarının 1300°C'ye göre daha çok arttığı görülmektedir. Y ve SY numunelerinde 1300°C'de oluşan silikat fazı sıcaklık artışı ile ergiyerek camsı faz yapısına karışmıştır. 1450°C'de ise tüm numunelerin camsı faz miktarlarında artış gözlenmiştir. Camsı fazdaki en büyük artışın S numunesinde 1450°C'de 72 saat oksidasyon sonunda olduğu görülmüştür. Camsı fazda meydana gelen bu ani artış S numunesinde 1450°C'de 72 saat oksidasyon sonunda görülen ani ağırlık artışı ile ilişkilidir.

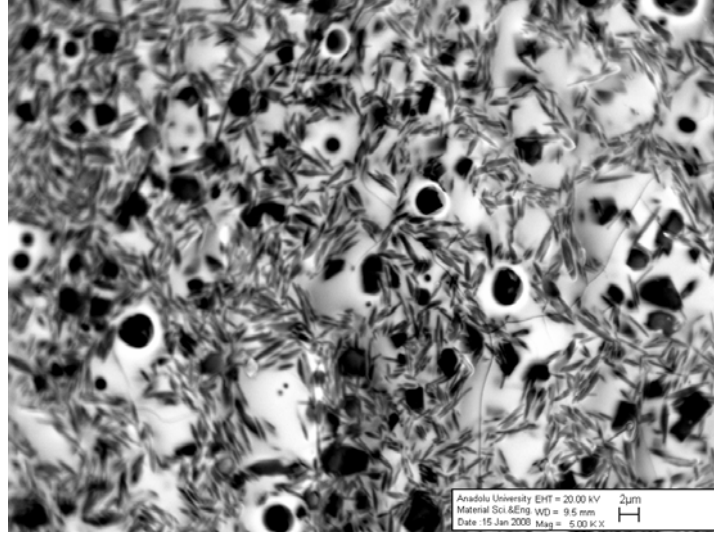


(a)

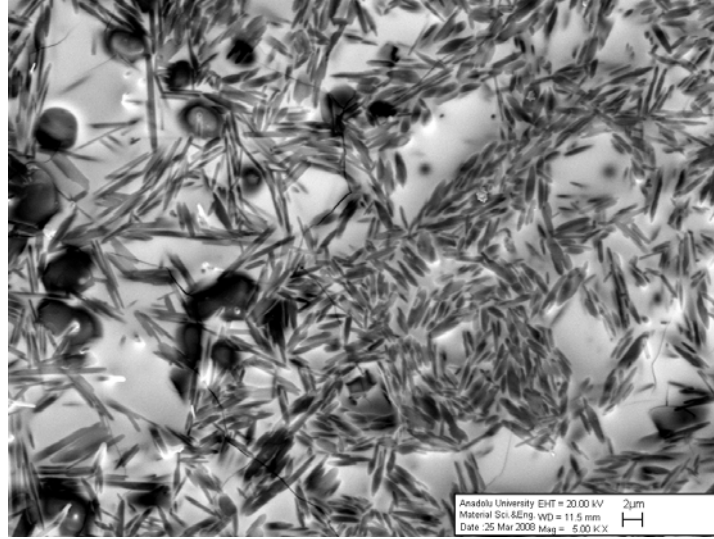


(b)

Şekil 5.7. 1300°C'de oksidasyon işlemine tabi tutulan Y numunesi yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) 24 saat ve (b) 72 saat (1900°C'de 22 bar N₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)

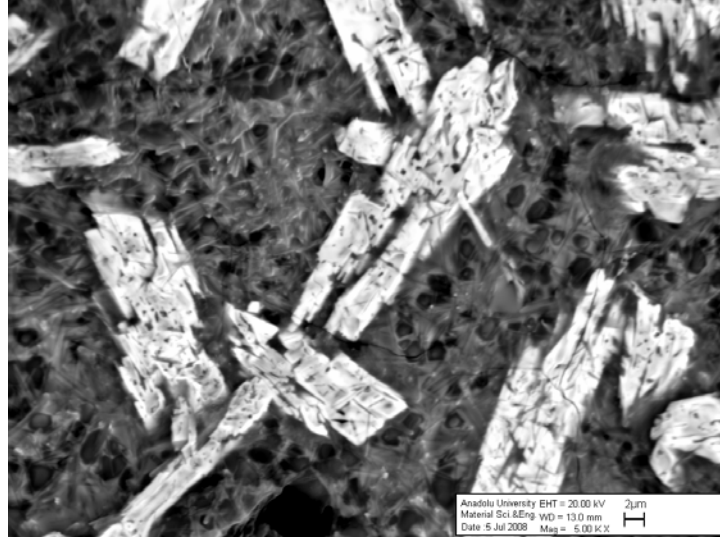


(a)

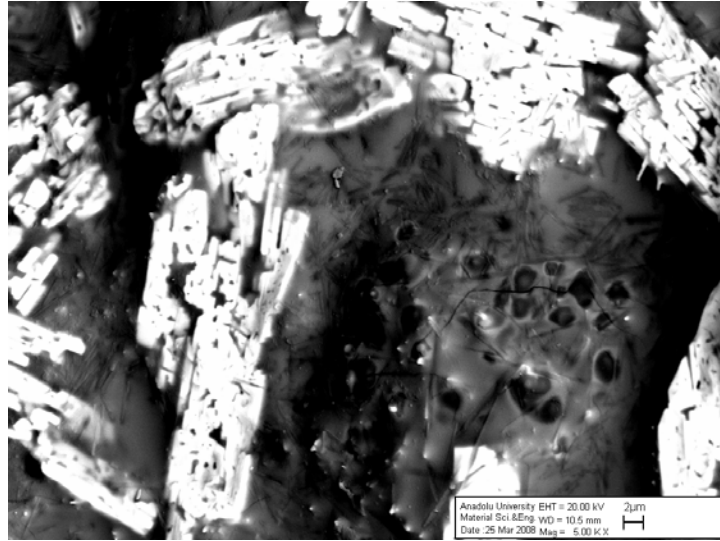


(b)

Şekil 5.8. 1300°C’de oksidasyon işlemine tabi tutulan S numunesi yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) 24 saat ve (b) 72 saat (1900°C’de 22 bar N₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)

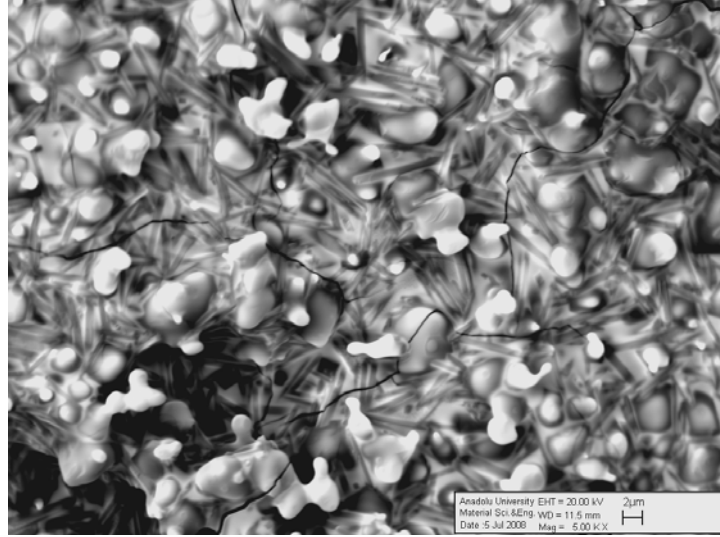


(a)

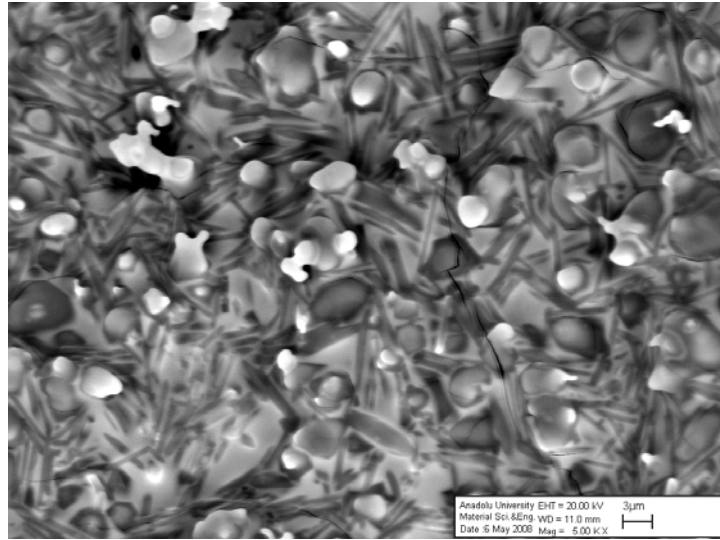


(b)

Şekil 5.9. 1300°C’de oksidasyon işlemine tabi tutulan SY numune yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) 24 saat ve (b) 72 saat (1900°C’de 22 bar N₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)

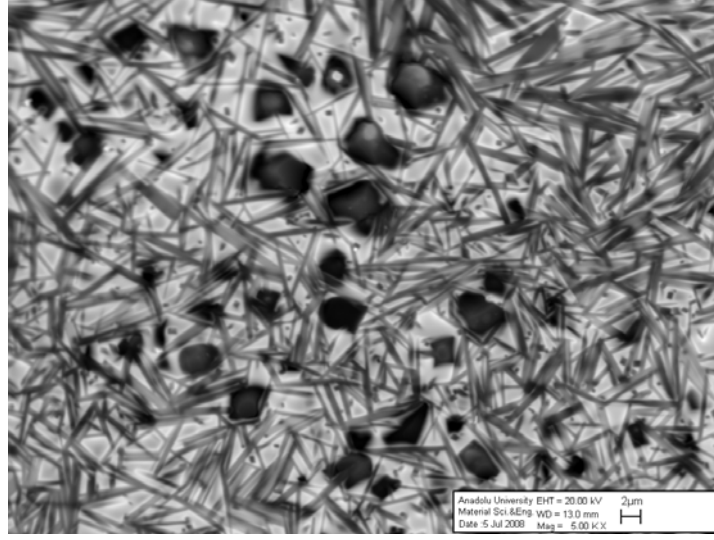


(a)

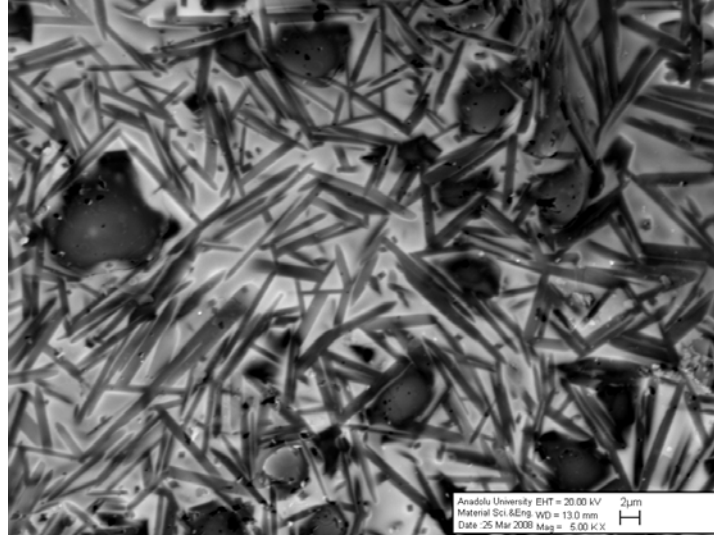


(b)

Şekil 5.10. 1400°C’de oksidasyon işlemine tabi tutulan Y numune yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) 24 saat ve (b) 72 saat (1900°C’de 22 bar N₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)

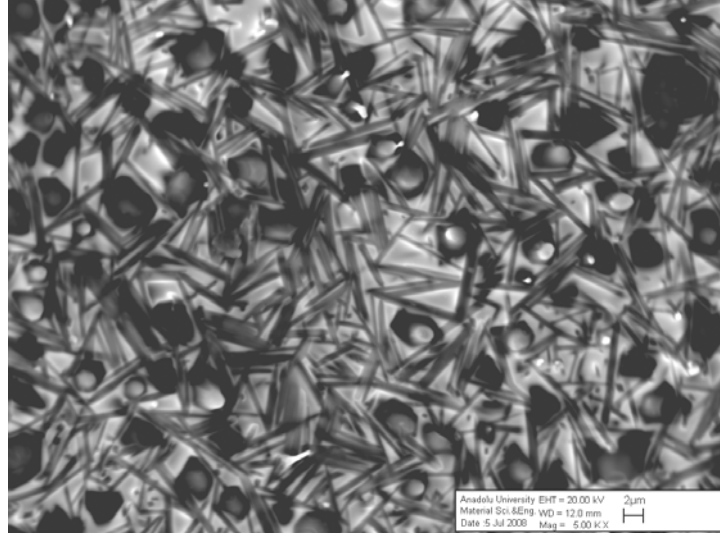


(a)

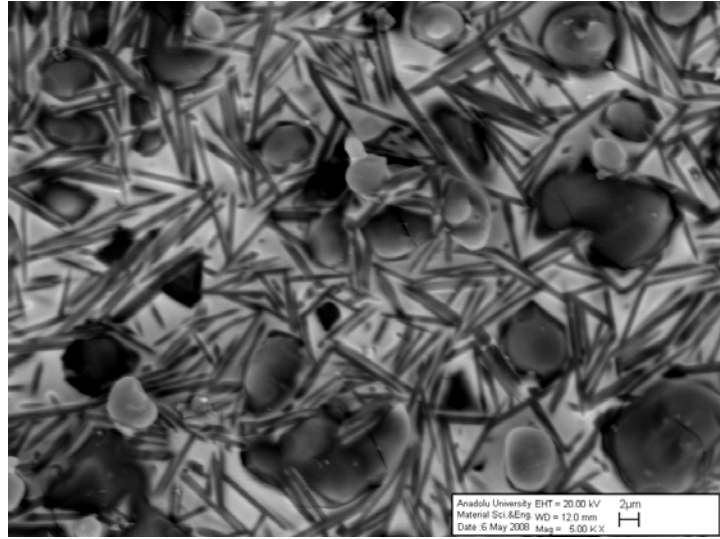


(b)

Şekil 5.11. 1400°C’de oksidasyon işlemine tabi tutulan S numune yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) 24 saat ve (b) 72 saat (1900°C’de 22 bar N₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)

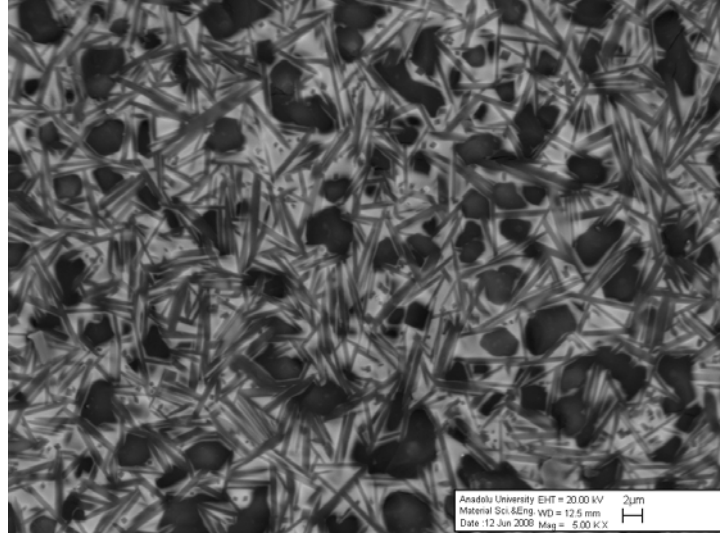


(a)

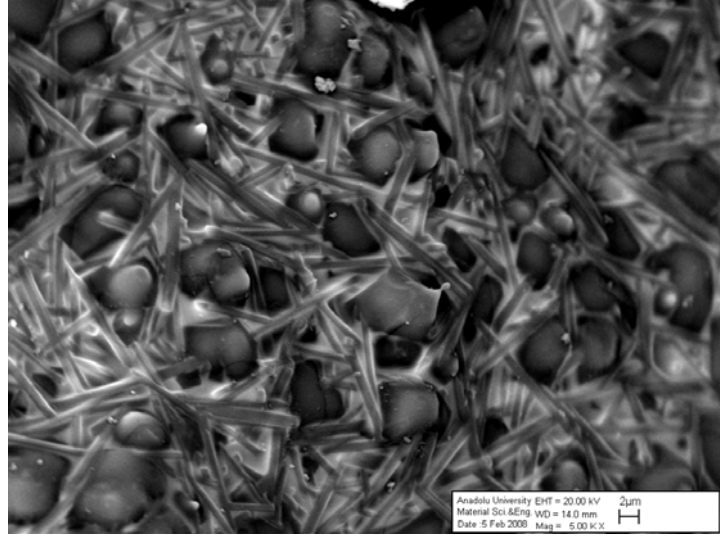


(b)

Şekil 5.12. 1400°C’de oksidasyon işlemine tabi tutulan SY numune yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) 24 saat ve (b) 72 saat (1900°C’de 22 bar N₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)

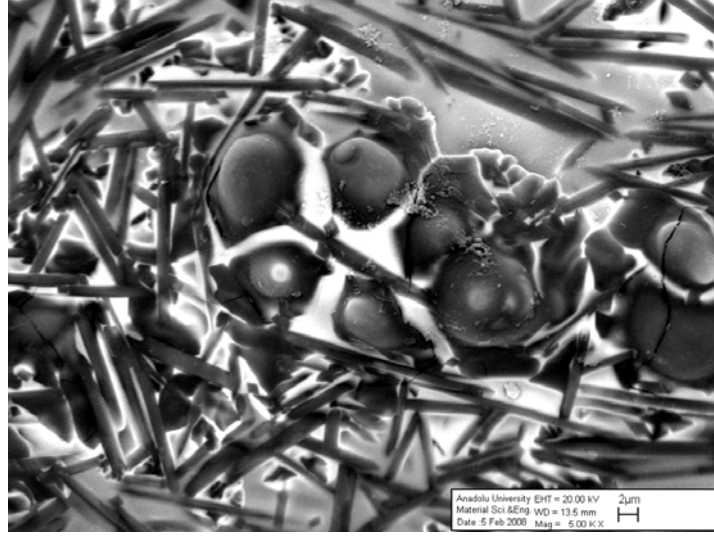


(a)

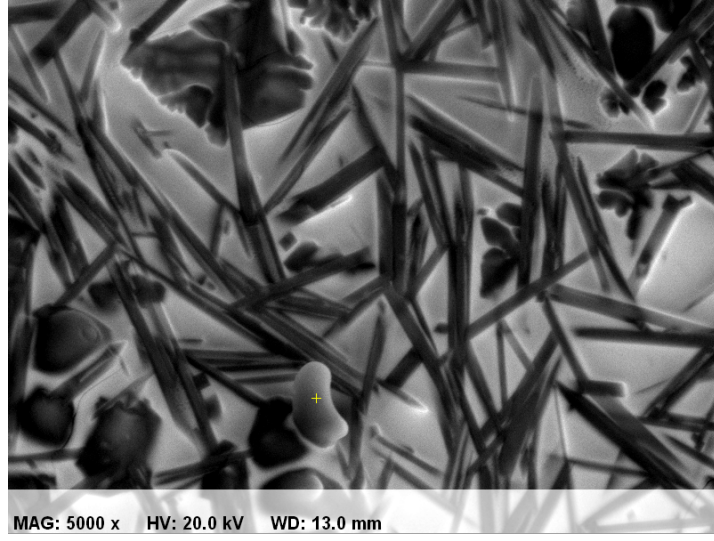


(b)

Şekil 5.13. 1450°C’de oksidasyon işlemine tabi tutulan Y numune yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) 24 saat ve (b) 72 saat (1900°C’de 22 bar N₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)

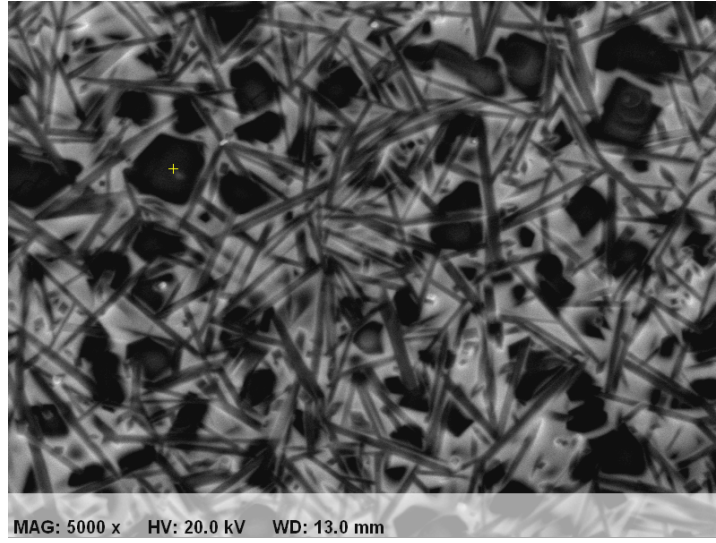


(a)

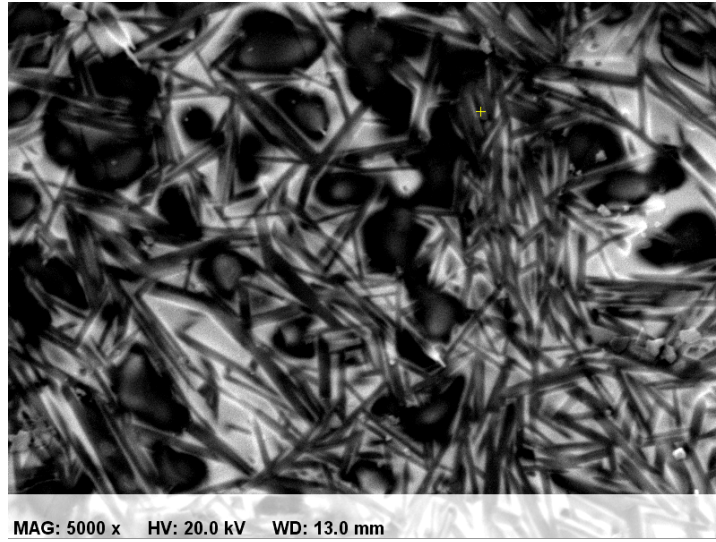


(b)

Şekil 5.14. 1450°C’de oksidasyon işlemine tabi tutulan S numune yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) 24 saat ve (b) 72 saat (1900°C’de 22 bar N₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)



(a)

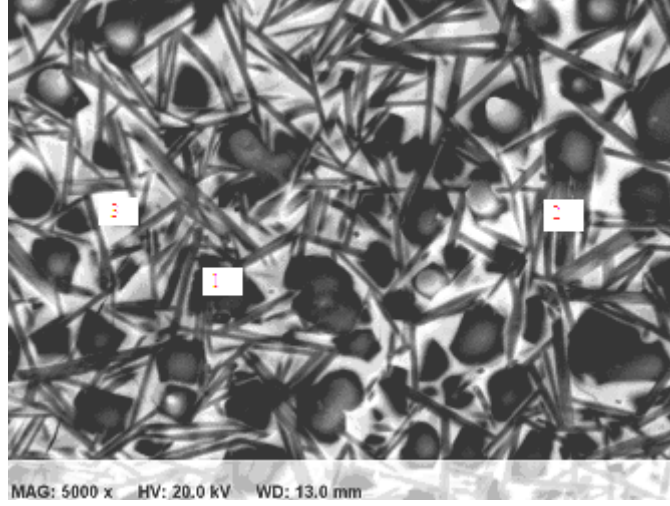


(b)

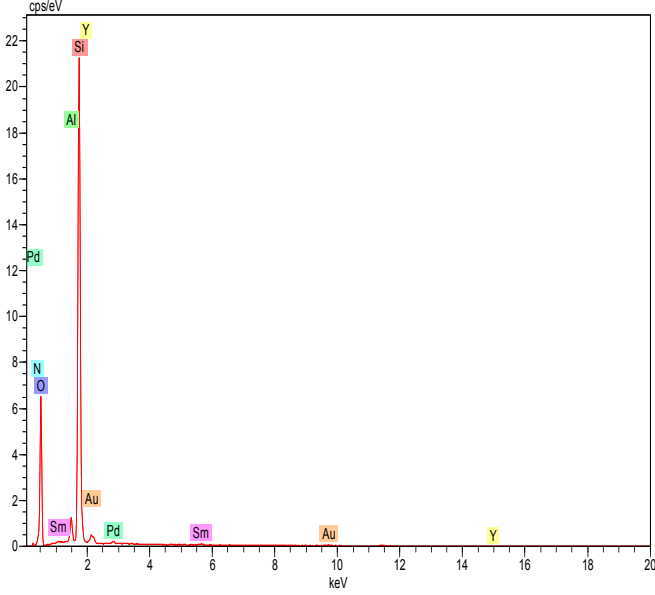
Şekil 5.15. 1450°C’de oksidasyon işlemine tabi tutulan SY numune yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) 24 saat ve (b) 72 saat (1900°C’de 22 bar N₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)

Numune yüzeylerinde görülen fazların belirlenmesi amacı ile EDX analizi uygulanmıştır (Şekil 5.16). Analiz sonuçlarına göre siyah çubuksu yapılar müllit, siyah yuvarlak ve altıgen yapılar kristobalit olarak belirlenmiştir.

Beyaz bölgeler ise camsı fazı göstermektedir. Camsı fazın yapısında ise Y/Sm, Al, Si, O, N bulunmaktadır. Ayrıca numuneler taramalı elektron mikroskobu incelemesi için Au/Pd ile kaplanmıştır. Analizlerde belirlenen Au ve Pd, yüzey kaplama malzemesidir.

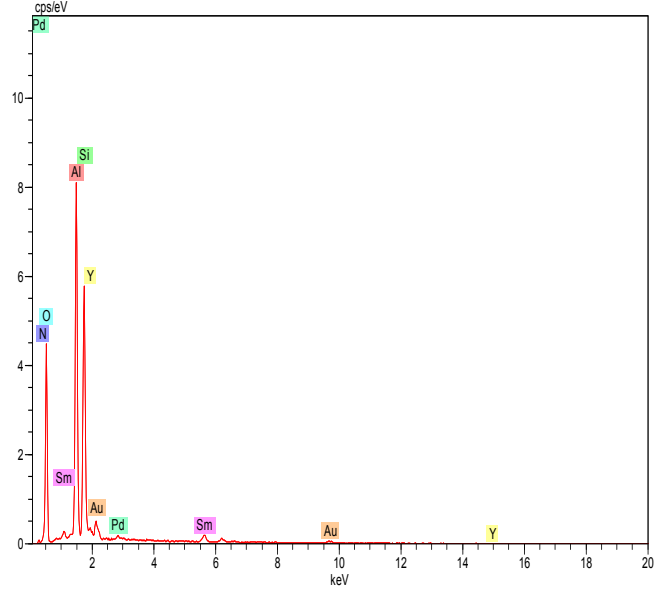


(a)

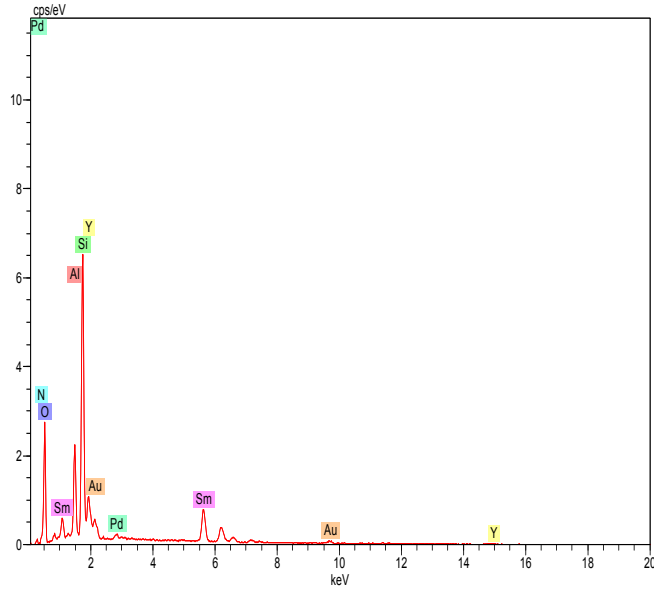


(b)

Şekil 5.16. 1450°C'de 72 saat oksidasyon işlemine tabi tutulan SY numunesinin yüzey EDX analizi (a) geri yansıyan elektron görüntüsü ve (b) 1 numara kristobalit (c) 2 numara müllit ve (d) 3 numara camsı faz (1900°C'de 22 bar N₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)



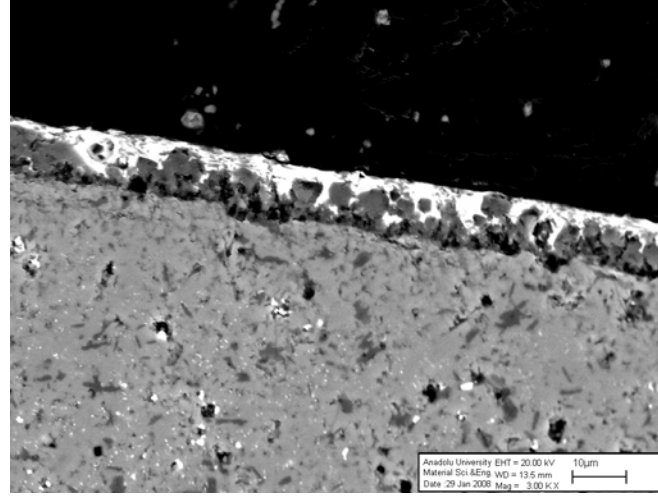
(b)



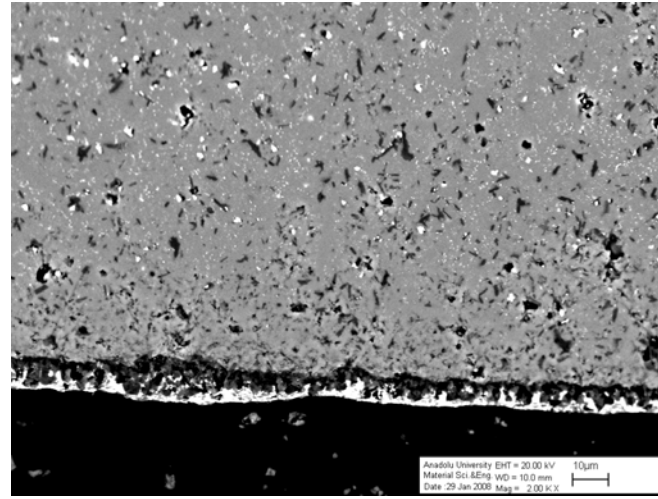
(c)

Şekil 5.16 (Devam). 1450°C’de 72 saat oksidasyon işlemine tabi tutulan SY numunesinin yüzey EDX analizi (a) geri yansıyan elektron görüntüsü ve (b) 1 numara kristobalit (c) 2 numara müllit ve (d) 3 numara camsı faz (1900°C’de 22 bar N₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)

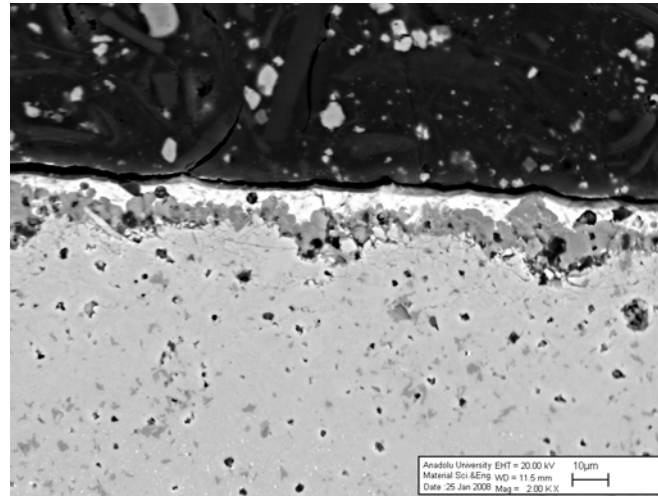
Oksidasyon yapılan numunelerinin oksit tabaka kalınlıklarının belirlenmesi amacıyla kesitleri taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir. (Şekil 5.17-5.19).



(a)

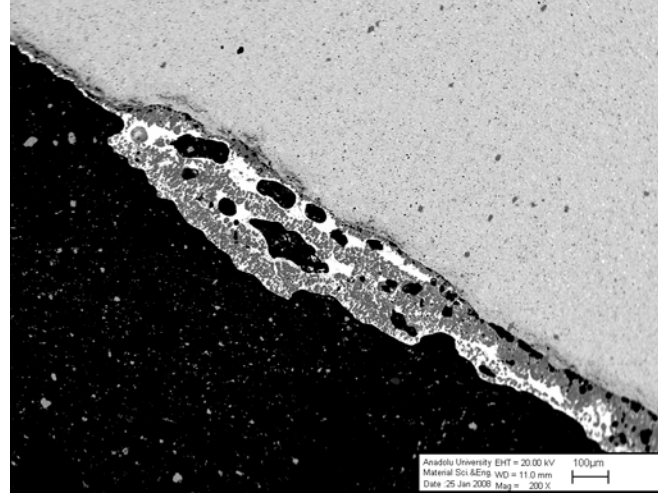


(b)

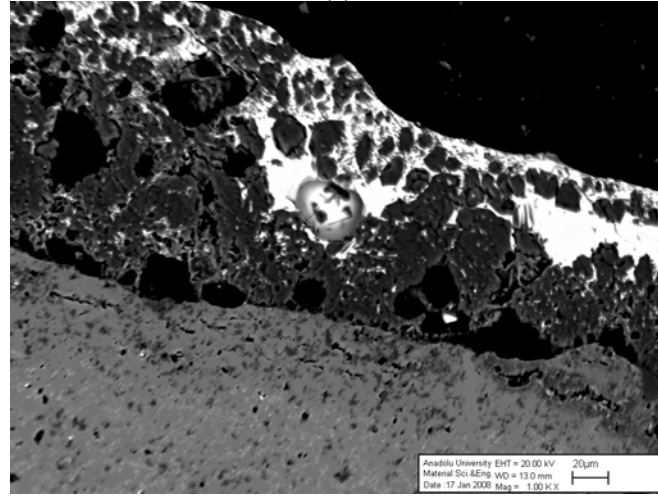


(c)

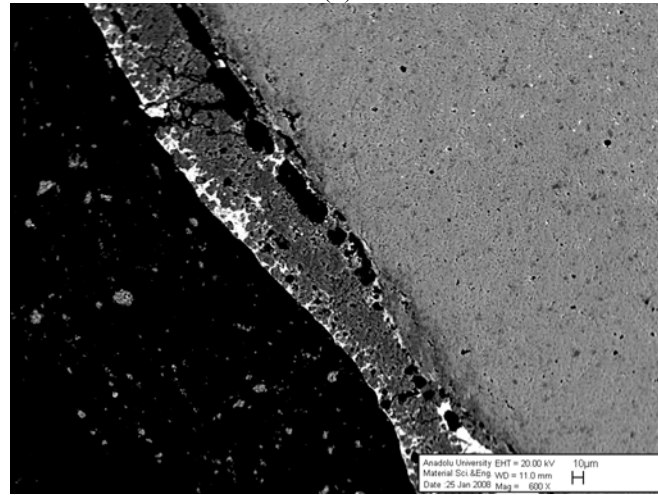
Şekil 5.17. 1300°C de 72 saat oksidasyon işlemine tabi tutulan numune kesitlerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) Y, (b) S ve (c) SY (1900°C'de 22 bar N₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)



(a)

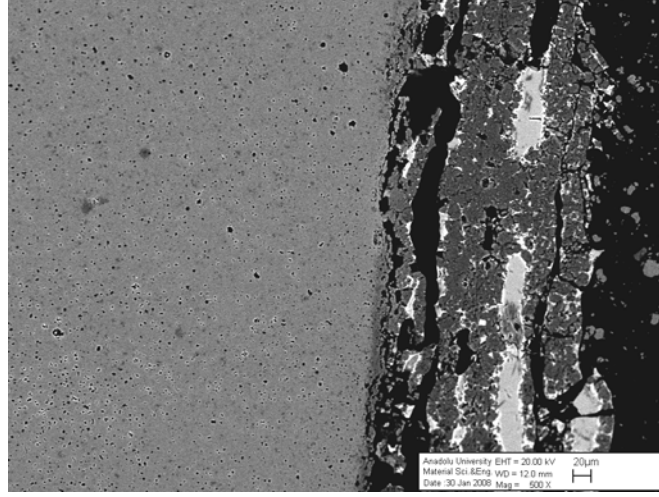


(b)

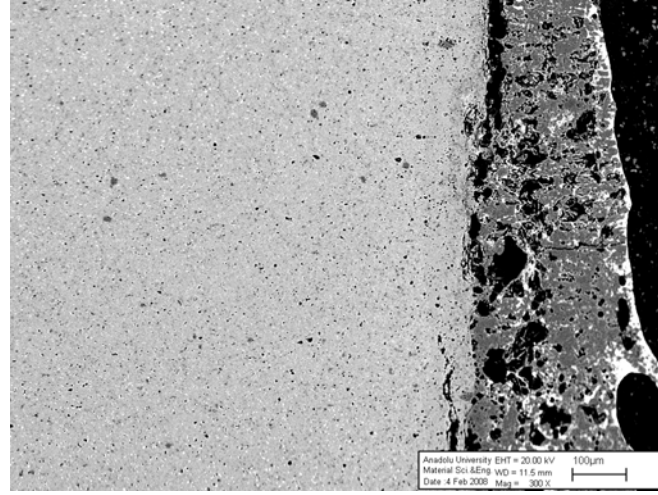


(c)

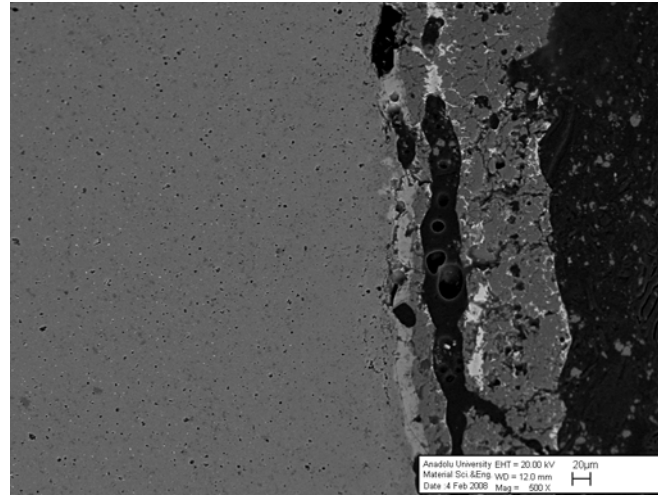
Şekil 5.18. 1400°C’de 72 saat oksidasyon işlemine tabi tutulan numune kesitlerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) Y, (b) S ve (c) SY (1900°C’de 22 bar N₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)



(a)



(b)

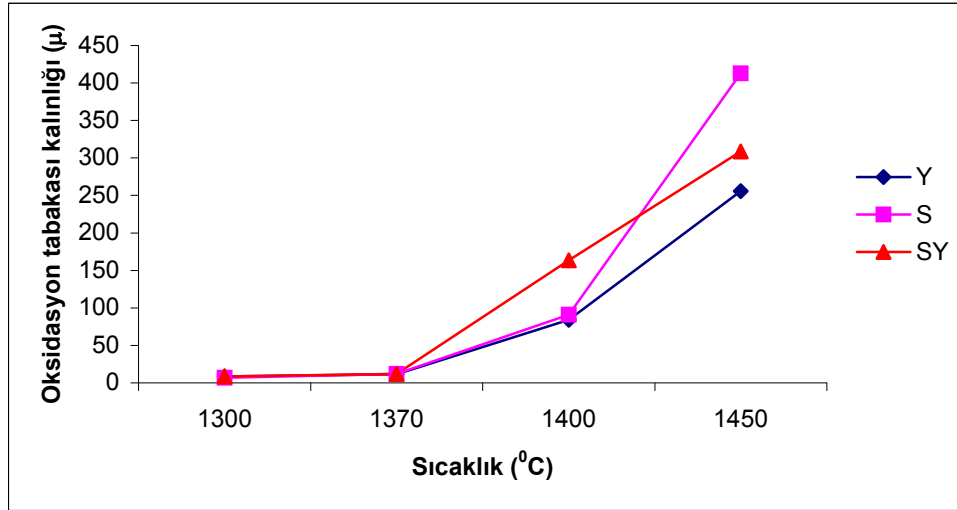


(c)

Şekil 5.19. 1450°C de 72 saat oksidasyon işlemine tabi tutulan numune kesitlerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) Y, (b) S ve (c) SY, (1900°C'de 22 bar N₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)

Görüntüler incelendiğinde yüzeydeki katyonca zengin bir tabakayı kristobalitçe zengin bir tabakanın takip ettiği görülmektedir. Ardından tane sınır fazının bulunmadığı difüzyon tabakası gelmektedir.

Numunelerin oksidasyon tabakası kalınlıklarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 5.20.'de görülmektedir. Artan sıcaklığa bağlı olarak bütün numunelerin tabaka kalınlıkları artmıştır. 1300°C'lerde kalınlıklar arasında önemli bir fark gözlenmezken sıcaklık 1400°C'ye yaklaştığında SY numunesinin oksidasyon tabaka kalınlığında önemli bir artış gözlenmiştir. S ve Y numunelerinin tabaka kalınlıkları ise birbirlerine çok yakındır. Sıcaklık 1450°C'ye yaklaştığında ise S numunesinin tabaka kalınlığında artış gözlenmiştir. Artan sıcaklığa paralel olarak numune yüzeylerindeki kristal fazlar ergimekte ve düşük viskoziteli camsı faz oluşumunu arttırmaktadırlar. Bu eğilim en çok tane sınır fazı miktarı fazla olan S ve SY numunelerinde gözlenmektedir. Oksijenin difüzyon hızının amorf silikada daha yüksek olduğu literatürde bilinmektedir. Artan camsı faz miktarı oksijen difüzyonunu hızlandırarak oksidasyonu arttırmaktadır.

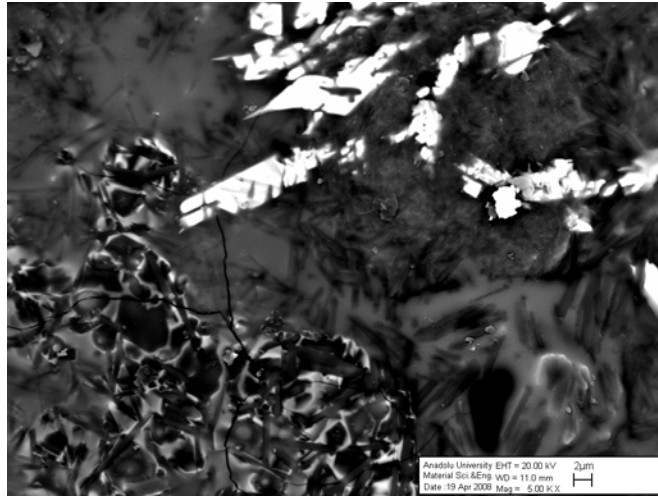


Şekil 5.20. Numunelerin sıcaklığa bağlı olarak değişen oksidasyon tabaka kalınlıkları (1900°C'de 22 bar N₂ atmosferinde 2 saat sinterleme sonrası)

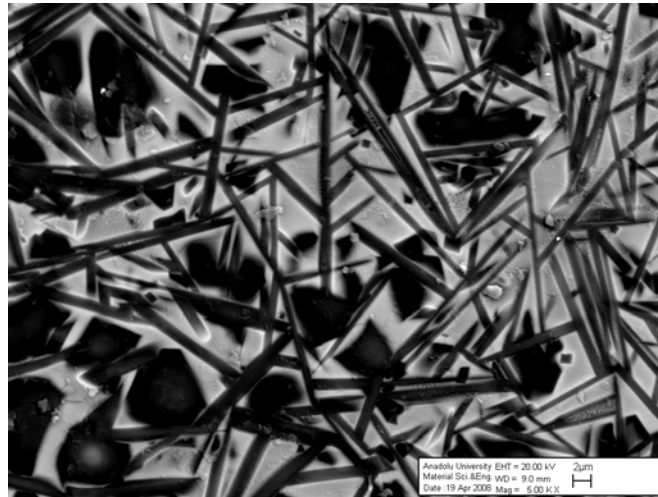
1990°C de 2 saat 100 bar basınçta sinterlenen numunelerin yüzey mikroyapıları da aşağıda görülmektedir (Şekil 5.21-5.25).



(a)

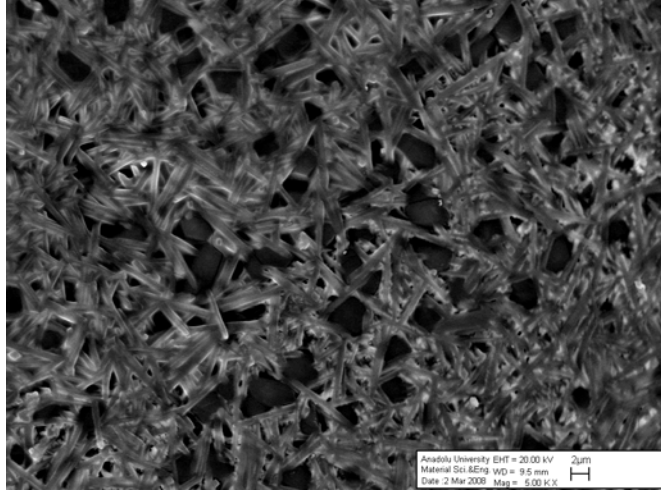


(b)

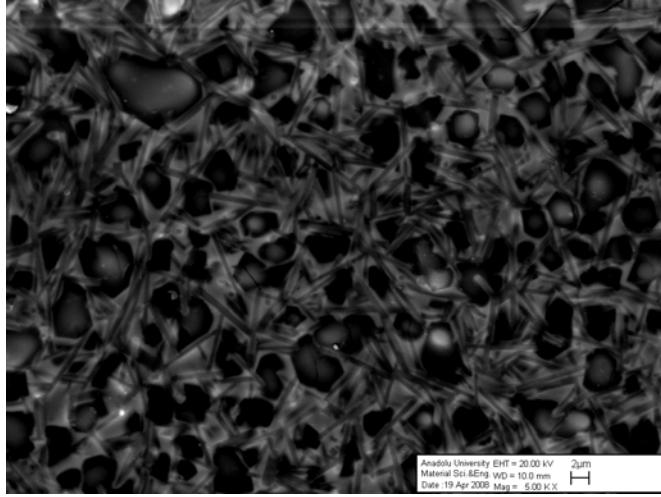


(c)

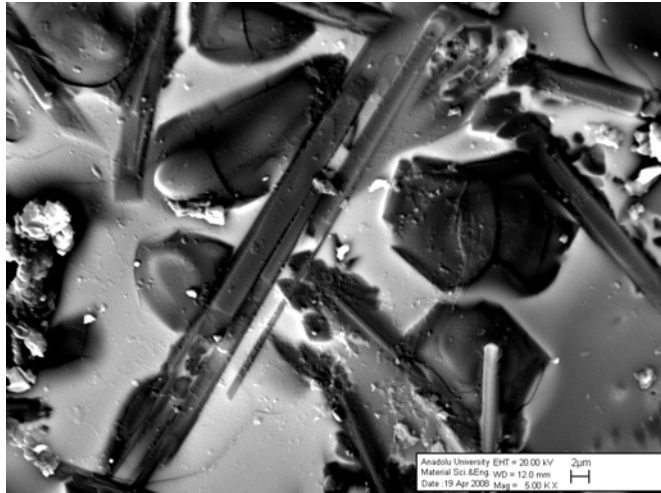
Şekil 5.21. 1990°C de 2 saat 100 bar basınçta sinterlenen R numunesinin (a) 1400°C de 24 saat (b) 1400°C de 72 saat (c) 1450°C de 72 saat oksidasyon işlemi sonucu yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri



(a)

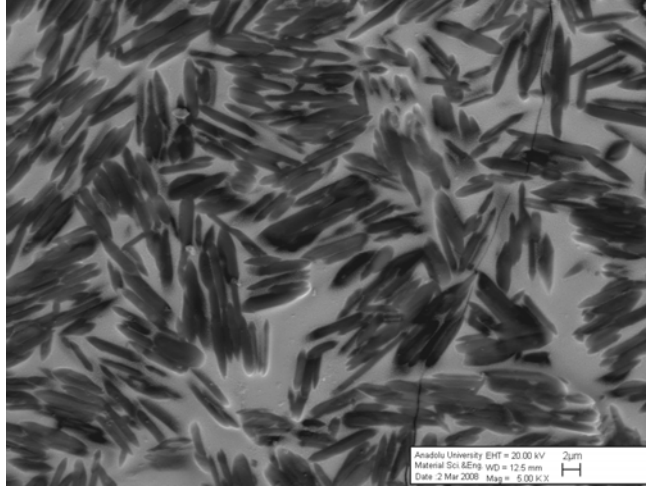


(b)

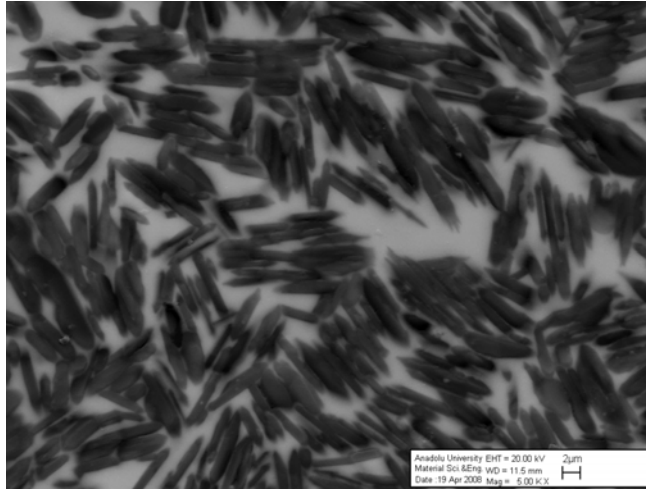


(c)

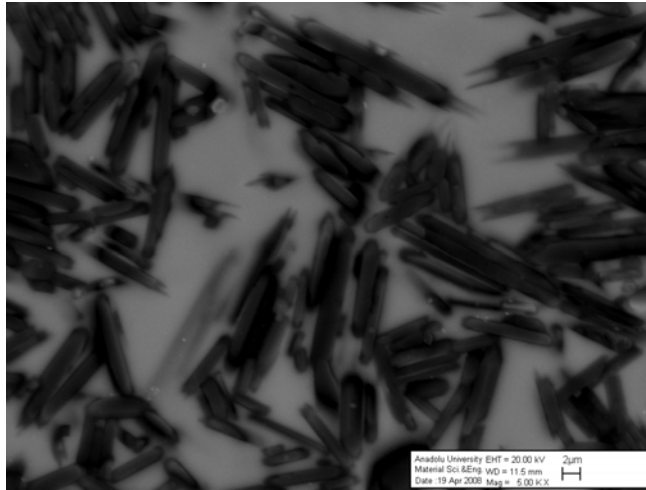
Şekil 5.22. 1990°C de 2 saat 100 bar basınçta sinterlenen Y numunesinin (a) 1400°C de 24 saat (b) 1400°C de 72 saat (c) 1450°C de 72 saat oksidasyon işlemi sonucu yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri



(a)

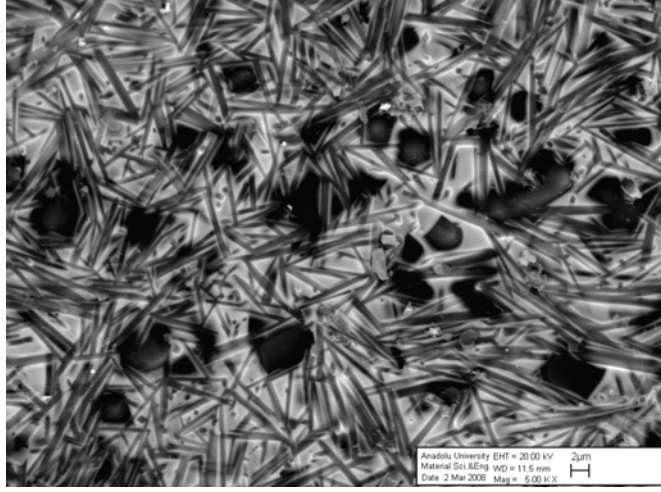


(b)

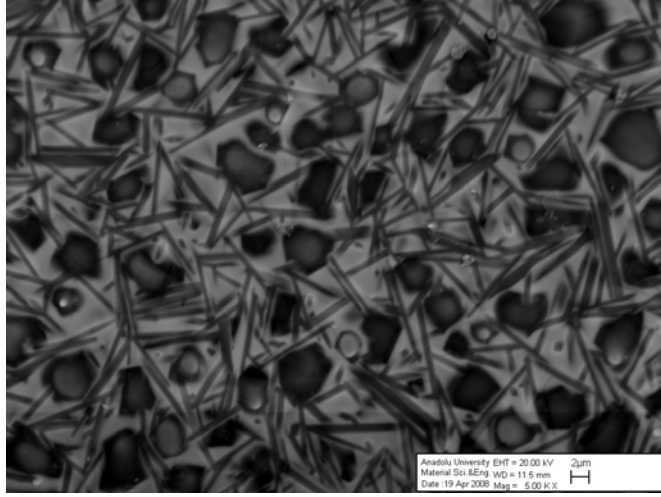


(c)

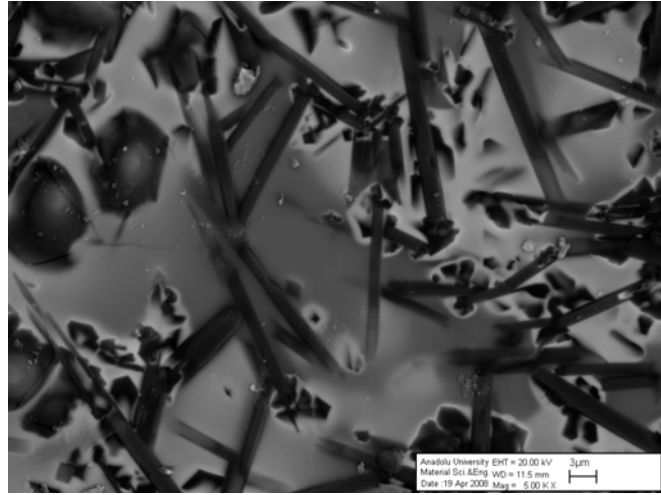
Şekil 5.23. 1990°C de 2 saat 100 bar basınçta sinterlenen S numunesinin (a) 1400°C de 24 saat (b) 1400°C de 72 saat (c) 1450°C de 72 saat oksidasyon işlemi sonucu yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri



(a)

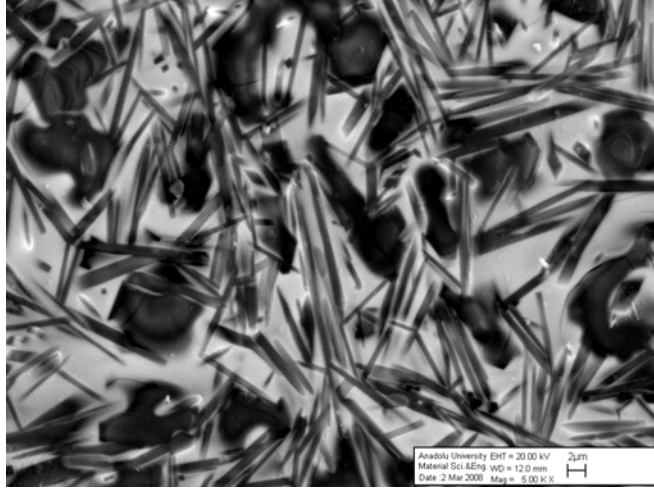


(b)

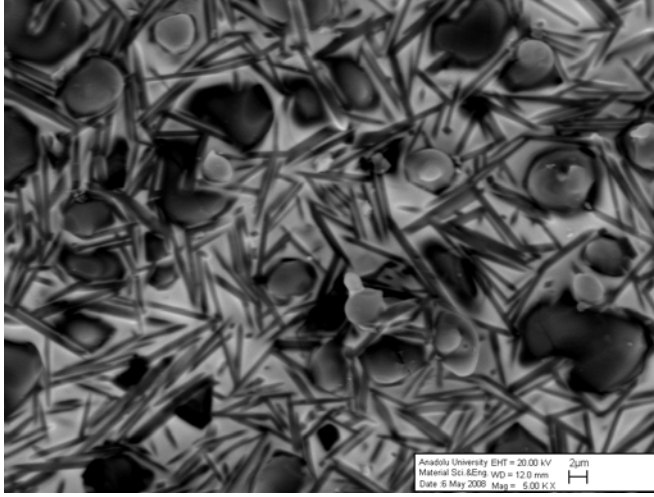


(c)

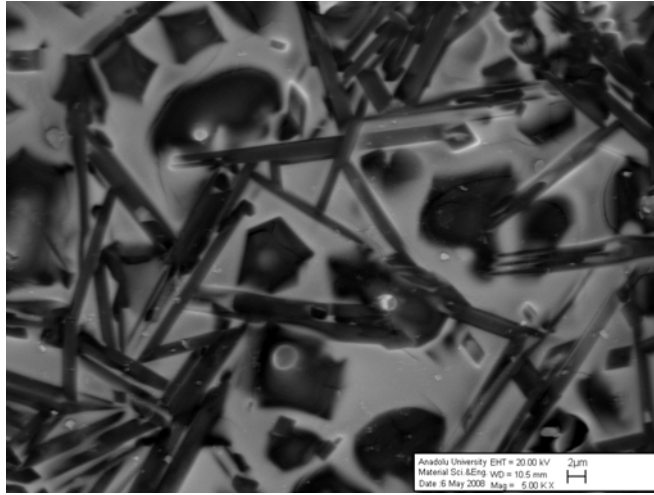
Şekil 5.24. 1990°C de 2 saat 100 bar basınçta sinterlenen RS numunesinin (a) 1400°C de 24 saat (b) 1400°C de 72 saat (c) 1450°C de 72 saat oksidasyon işlemi sonucu yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri



(a)



(b)

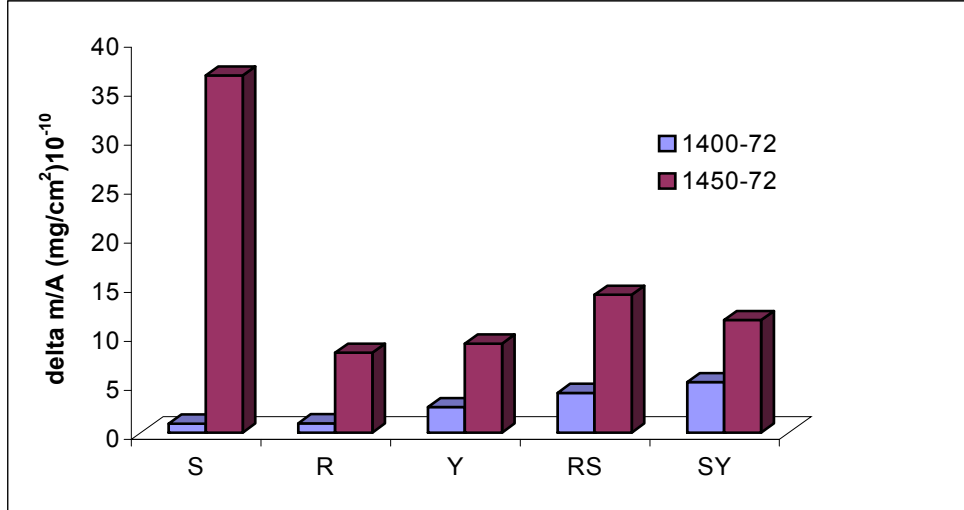


(c)

Şekil 5.25. 1990°C de 2 saat 100 bar basınçta sinteilenen SY numunesinin (a) 1400°C de 24 saat (b) 1400°C de 72 saat (c) 1450°C de 72 saat oksidasyon işlemi sonucu yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri

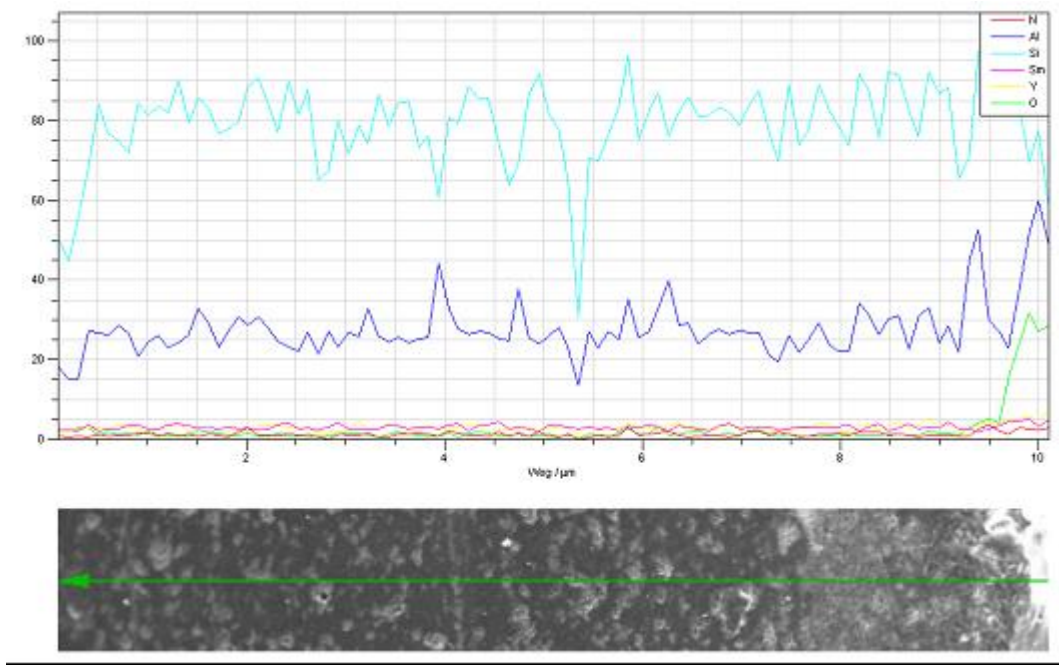
Artan sıcaklıkla birlikte camsı fazda önemli bir artış gözlenmiştir. Camsı fazdaki bu artış tanelerin ıslanmasını kolaylaştırarak tane büyümesine sebep olmuştur.

1990°C de 2 saat 100 bar basınçta sinterlenen numunelerin birim yüzey alana düşen ağırlık değişimleri incelendiğinde artan sıcaklıkla birlikte ağırlık kazanımlarında artış olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.26). En fazla artış en S numunesinde görülmüştür. Daha önce de belirtildiği gibi S numunesi, Sm katyonunun iyon yarıçapı büyük olması nedeni ile α -SiAlON yapısındaki kararlılığı en az olan dolayısı ile tane sınır fazı en fazla olan numunedir. Ayrıca 1400°C’de 72 saat oksidasyon sonunda kesitinde silikat fazı belirlenmişken 1450°C’de 72 saat oksidasyon sonunda kesit yapıda silikat fazı belirlenmemiştir.

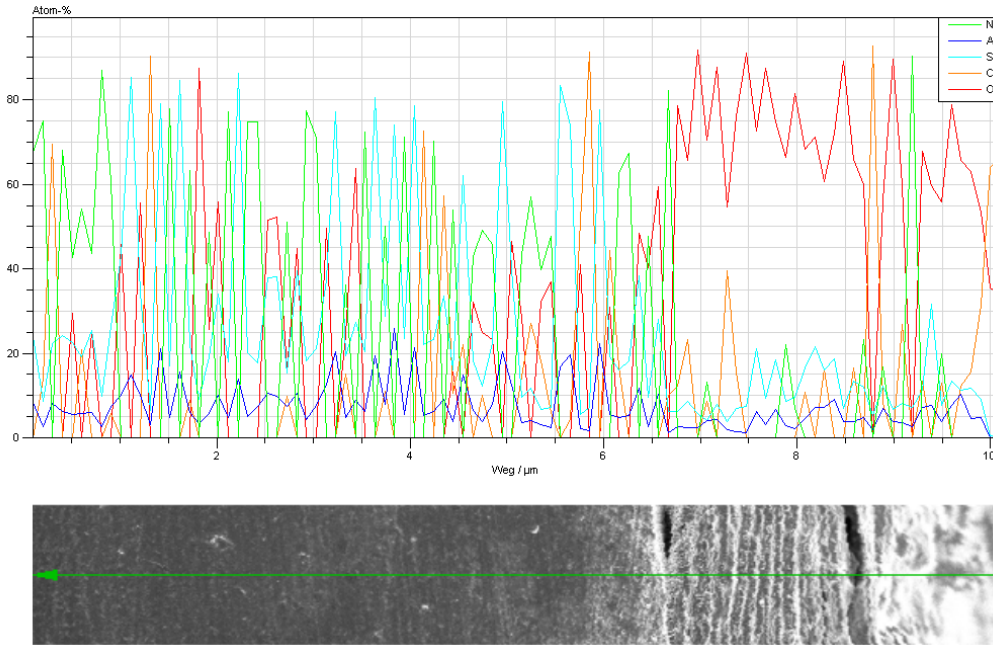


Şekil 5.26. 1400°C ve 1450°C’lerde 72 saat oksidasyon sonucu elde edilen birim yüzey alana düşen ağırlık değişimleri (1990°C de 2 saat 100 bar basınçta sinterlenen numuneler)

Oksidasyon yapılan numunelerin kesitlerine yapılan çizgi analizleri incelendiğinde oksidasyon tabakasının oksijence zengin azotça fakir olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.27-5.28). Difüzyon tabakasında ise oksijenin büyük oranda azaldığı, azot miktarının ise oksit tabakasına göre daha çok olduğu tespit edilmiştir. Diğer atomlarda iki sıcaklık için de önemli bir değişiklik belirlenmemiştir.



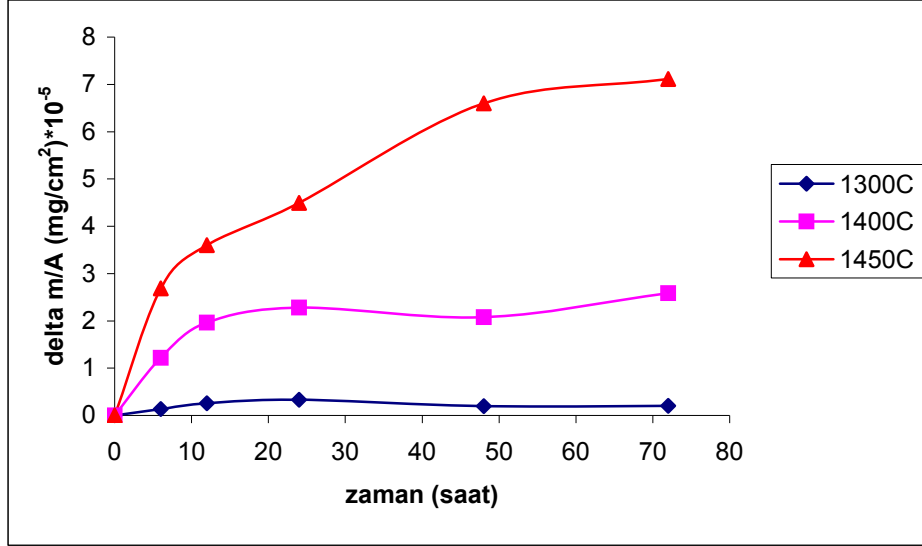
Şekil 5.27. 1300°C’de 72 saat oksidasyon yapılan SY numunesinin EDX çizgi analizi



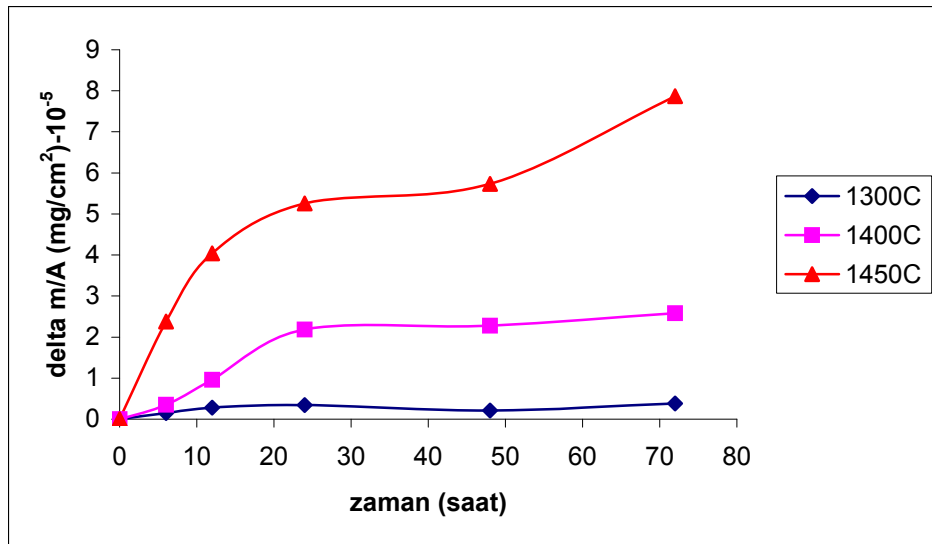
Şekil 5.28. 1400°C’de 72 saat oksidasyon yapılan SY numunesinin EDX çizgi analiz

5.3.3. Oksidasyon kinetiğinin incelenmesi

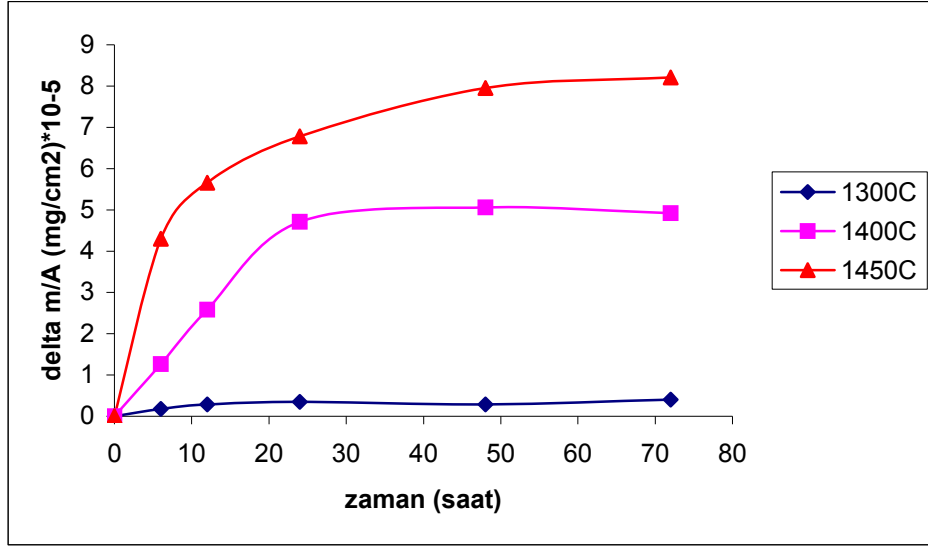
Numunelerin birim yüzey alanına düşen ağırlık kazanımları hesaplanmış ve zamana karşı grafikleri çizilmiştir. Şekil 5.29-5.31.'de sırasıyla Y, S ve SY numunelerinin üç farklı sıcaklıkta zamana karşı birim yüzey alana düşen ağırlık değişimleri görülmektedir.



Şekil 5.29. Y numunesinin ağırlık değişim grafiği (1900°C'de 2 saat, 22 bar basınçta sinterlenen)



Şekil 5.30. S numunesinin ağırlık değişim grafiği (1900°C'de 2 saat, 22 bar basınçta sinterlenen)

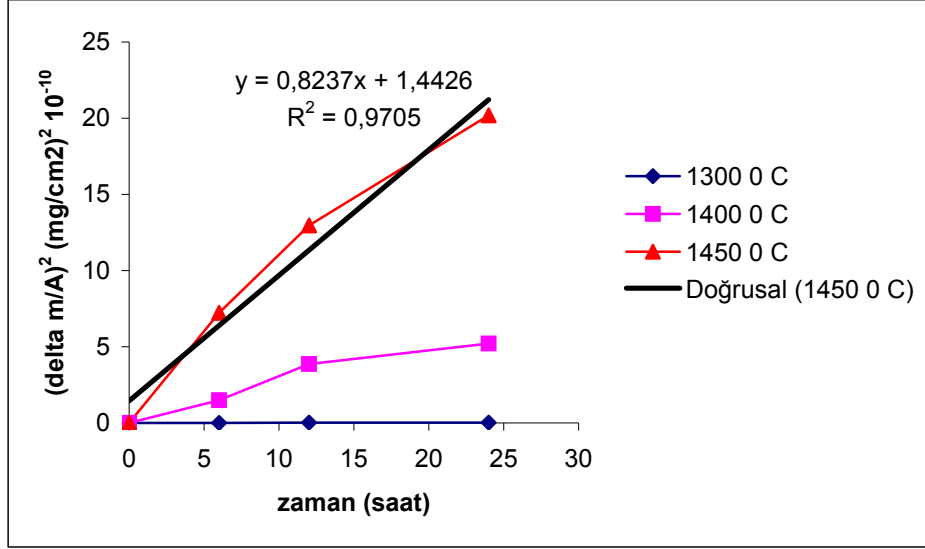


Şekil 5.31. SY numunesinin ağırlık değişim grafiği (1900°C’de 2 saat, 22 bar basınçta sinterlenen)

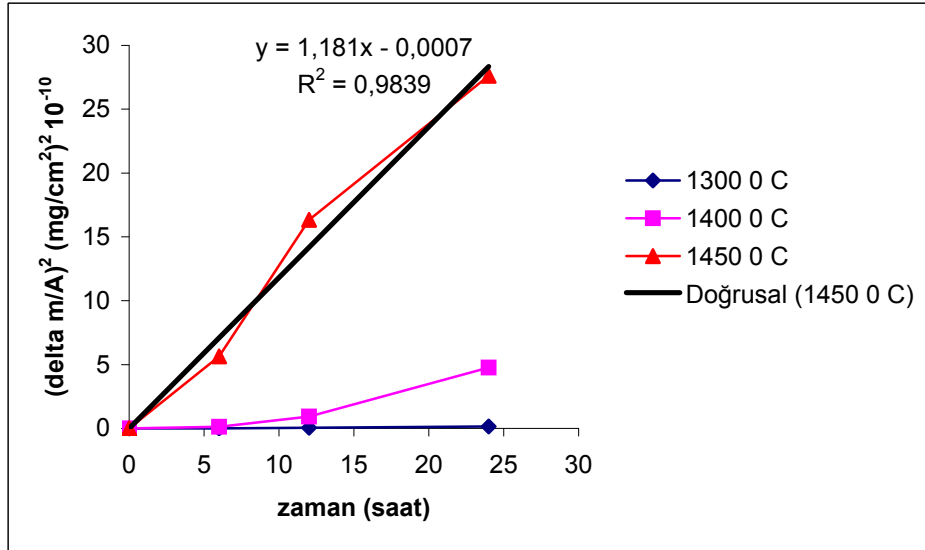
Grafikler incelendiğinde oksidasyonun ilk aşamalarında ağırlık kazanımlarında ani bir artış olduğu, bu artışın zamana bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Zamana bağlı olarak numune yüzeylerinde oluşan ve oksidasyona bariyer oluşturdukları bilinen kristal fazlar, oksidasyonun zamanla azalmasının sebebi olarak görülmektedir.

Reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi amacı ile $(\Delta m/A)^2 = K_p \cdot t + c$ denklemine bağlı olarak Şekil 5.32-5.34’deki grafikler çizilmiştir.

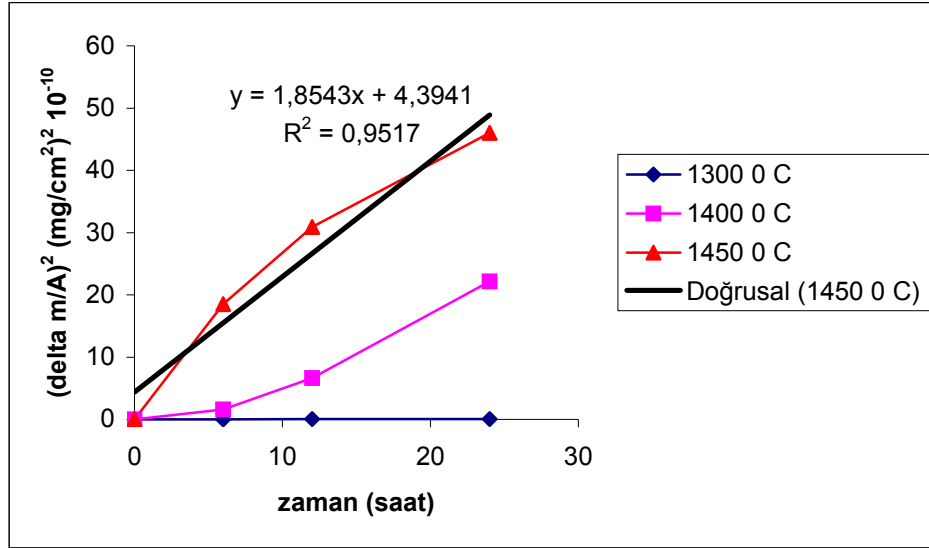
Y, S ve SY numuneleri için çizilen ağırlık değişimi grafikleri incelendiğinde tüm sıcaklıklarda oksidasyon reaksiyonu parabolik hız kanununa uymakta olduğu yani oksidasyon reaksiyonunun difüzyon kontrollü bir mekanizma takip ettiği belirlenmiştir. Çizilen bu grafiklerin eğimlerinden reaksiyon hız sabitleri (K_p veya B) bulunmuş, Arrhenius denklemine bağlı olarak da aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.



Şekil 5.32. Y numunesinin parabolik hız kanununa göre elde edilen eğim grafiği (1900°C’de 2 saat 22 bar basınçta sinterlenen)



Şekil 5.33. S numunesinin parabolik hız kanununa göre elde edilen eğim grafiği (1900°C’de 2 saat 22 bar basınçta sinterlenen)

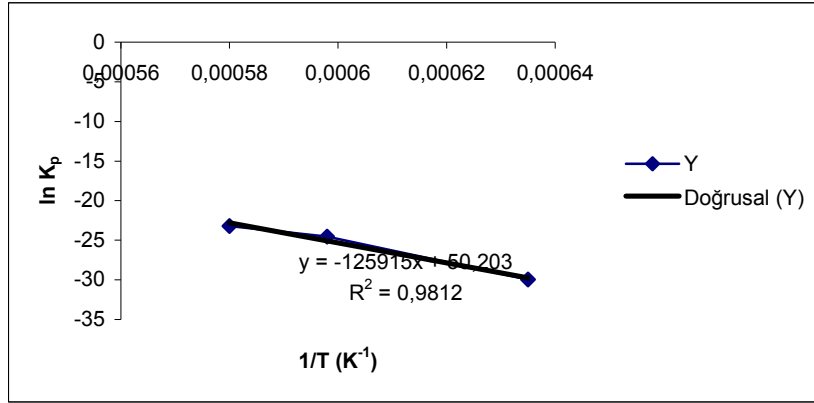


Şekil 5.34. SY numunesinin parabolik hız kanununa göre elde edilen eğim grafiği (1900°C’de 2 saat 22 bar basınçta sinterlenen)

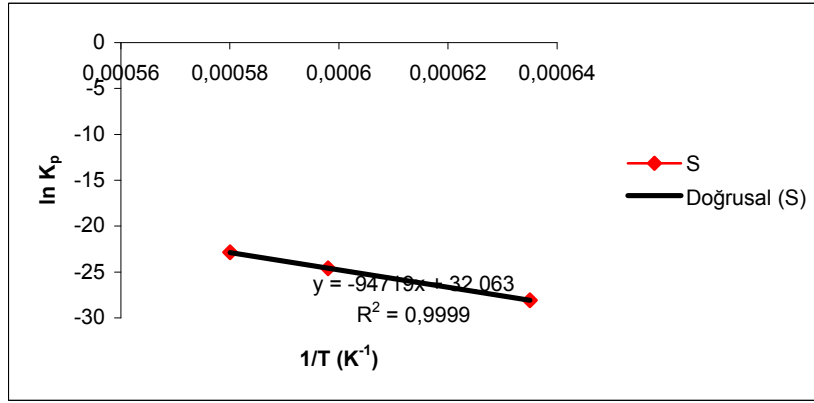
Çizelge 5.16’da numunelerin Şekil 5.32-5.34’ten hesaplanan hız sabitleri ve Şekil 5.35-5.38 kullanılarak Arrhenius denkleminde hesaplanan aktivasyon enerjileri yer almaktadır. Sonuçlar incelendiğinde her üç numunede de sıcaklık artışına paralel olarak reaksiyon hız sabitlerinin arttığı belirlenmiştir. 1400°C ve 1450°C’de oksidasyon reaksiyonu en hızlı SY numunesinde gerçekleşmektedir. S ve Y numunelerinin reaksiyon hızları ise birbirlerine oldukça yakındır.

Çizelge 5.16. Numunelerin reaksiyon hız sabitleri (K_p) ve aktivasyon enerjileri (E_a)

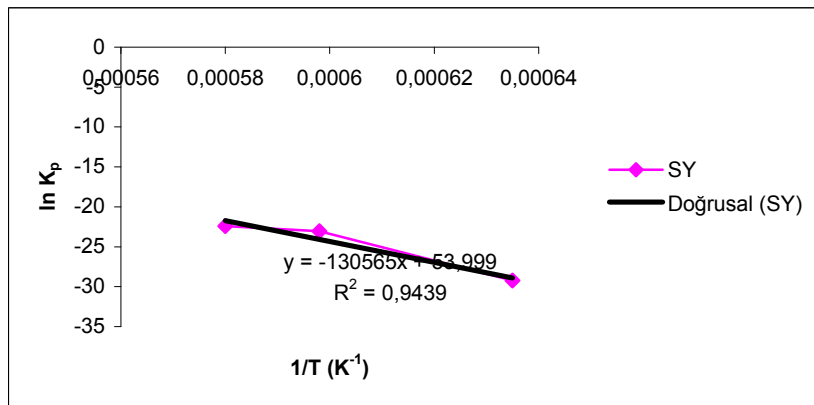
Numune	Oksidasyon sıcaklığı (°C)	K_p (10^{-10})	$\ln K_p$	T (K)	1/T (K^{-1})	E_a (kJ/mol*K)
Y	1300°C	0,001	-27,631	1573	0,000635	1047
	1400°C	0,220	-24,834	1673	0,000598	
	1450°C	0,840	-23,200	1723	0,000580	
S	1300°C	0,0064	-27,071	1573	0,000635	787
	1400°C	0,207	-25,552	1673	0,000598	
	1450°C	1,181	-22,860	1723	0,000580	
SY	1300°C	0,002	-27,226	1573	0,000635	1086
	1400°C	0,959	-24,563	1673	0,000598	
	1450°C	1,854	-22,408	1723	0,000580	



Şekil 5.35. Y numunesinin Arhenius denkleminde elde edilen aktivasyon enerjileri (1900°C de'2 saat 22 bar basınçta sinterlenen)



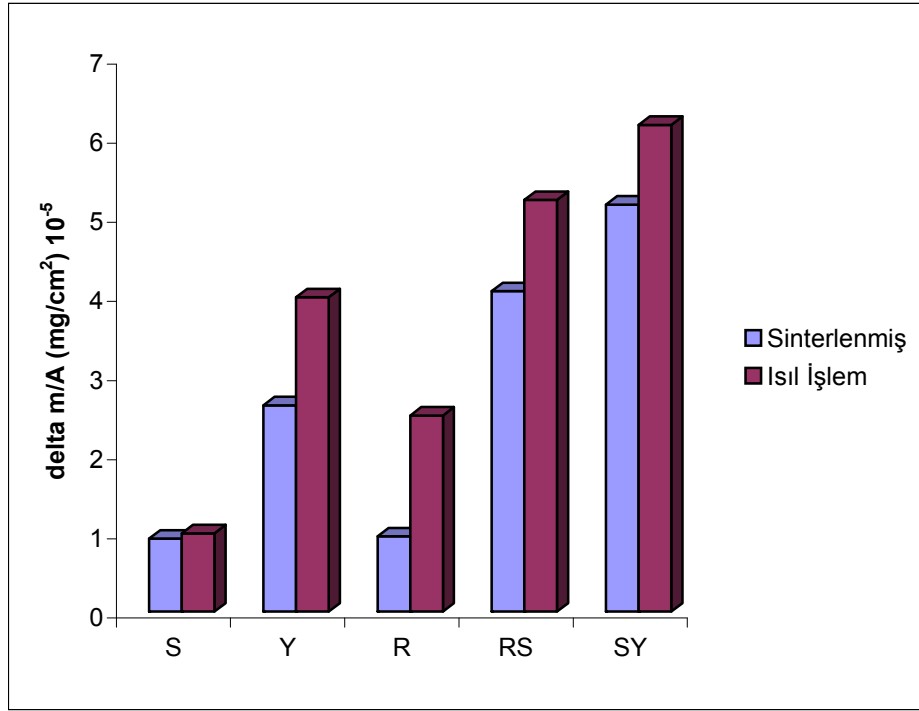
Şekil 5.36. S numunesinin Arhenius denkleminde elde edilen aktivasyon enerjileri (1900°C de'2 saat 22 bar basınçta sinterlenen)



Şekil 5.37. SY numunesinin Arhenius denkleminde elde edilen aktivasyon enerjileri (1900°C de'2 saat 22 bar basınçta sinterlenen)

5.3.4. Isıl işlemin oksidasyon üzerine etkisi

Sinterlenmiş ve 1400°C de 6 saat ısıl işlem görmüş numunelere, 1400°C de 72 saat oksidasyon uygulanmıştır. Elde edilen ağırlık kazanım değerleri sinterlenmiş numunelerin ağırlık kazanım değerleri ile karşılaştırıldığında ısıl işlem sonrasında oksidasyonda artış olduğu belirlenmiştir. Sinterlenmiş ve ısıl işlem görmüş numunelerin ağırlık kazanımları Şekil 5.38’de görülmektedir.



Şekil 5.38. Sinterlenmiş ve ısıl işlem görmüş numunelerin 1400°C, 72 saat oksidasyon sonrası ağırlık kazanımları (1900°C de 2 saat, 22 bar basınçta sinterlenen)

Isıl işlem görmüş numunelerin XRD analizleri incelendiğinde, sinterlenmiş numunelere göre çok daha az silikat fazı içerdikleri görülmektedir (Çizelge.5.7). Yapıdaki silikat fazındaki azalma oksidasyonu arttırmıştır.

5.3.5 Sinterlenmiş ve ısıl işlem görmüş numunelerin mekanik özellikleri

Mikroyapı ve X-ışınları analiz sonuçlarını desteklemek amacı ile numunelere yapılan vicker sertlik analiz sonuçları Çizelge 5.6 da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde Y numunesinin sertliğinin S numunesine göre daha

yüksek, fakat tokluğunun daha düşük olduğu gözlenmiştir. Eşit molar miktarda Y_2O_3 ve Sm_2O_3 katkılı SY numunesindeki tokluk değerinin Y ve S numunelerinde gözlenen tokluk değerlerinin arasında olduğu fakat sertlik değerinin Y numunesi ile hemen hemen aynı olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 5.17. 1990°C 2 saat 100 bar basınçta sinterlenmiş numunelerin sertlik ve tokluk değerleri

Numune	Hv (GPa)	K_{1C} (MPam^{1/2})
Y	19,3± 0,30	4,61± 0,20
S	19,84± 0,25	5,79± 0,10
R	19,3± 0,30	5,35± 0,15
RS	19,81± 0,15	4,76± 0,20
SY	19,51± 0,20	5,60 ± 0,15

Çizelge 5.18. 1400°C de 6 saat ısıtılmış numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1990°C de 2 saat 100 bar basınçta sinterlenen)

Numune	Hv (GPa)	K_{1C} (MPam^{1/2})
Y	20,65±0,20	5,16± 0,15
S	19,06± 0,15	6,67± 0,10
R	20,52± 0,15	4,98± 0,10
RS	19,91± 0,20	5,19±0,15
SY	20,84± 0,15	5,68± 0,10

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

SiAlON seramiklerinde oksidasyon davranışı bu malzemenin kullanımı açısından çok büyük önem taşımaktadır. Literatürde daha önce yapılan çalışmalar sonucunda oksidasyon direncinin tane sınırlarında oluşan sıvı faz ve oksit tabakasında oluşan, nadir toprak oksiti ve SiO₂ ikili sisteminin ötektik sıcaklığı ile doğrudan ilgili olduğu belirtilmektedir. SiAlON seramiklerinde tane sınırı miktarı ve RE₂O₃-SiO₂ sisteminin ötektik sıcaklığı, eklenen katkı maddesi türüne göre değişeceğinden dolayı katkı maddelerinin SiAlON'un oksidasyon direnci üzerinde çok büyük bir etkisi vardır.

Bu çalışmada Y, Sm ve (Y/Sm) katkı maddeleri eklenen α -SiAlON'un oksidasyon davranışı incelenmiştir. Oksidasyon direncinin yitrium ve samaryum katkılı α -SiAlON'larda, birbirine çok yakın olduğu, (Y/Sm) katkılı α -SiAlON'da ise daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Oksidasyon işlemleri sonrasında numunelerin kesit XRD analizleri incelendiğinde yapıda oluşan silikat fazının artan miktarı ile oksidasyonun azaldığı belirlenmiştir.

EDX çizgi analizi ile numunelerin oksidasyon ve difüzyon tabakaları incelenmiş, en büyük değişikliğin O ve N atomlarında olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç literatürde belirtildiği gibi oksidasyonun O ve N atomlarının difüzyonu ile gerçekleştiği ifadesini doğrulamaktadır.

1990°C'de 2 saat süre ile 100 barda sinterlenen numunelerde ise 1400°C'de yapılan oksidasyon sonucu en iyi oksidasyon direnci samaryum katkılı numunede gözlenmiştir. Bu numuneyi sırası ile erbiyum, itrium, erbiyum/samaryum ve samaryum itrium katkılı numuneler izlemektedir.

Sinterlenmiş numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde bu sıralamanın samaryum katkılı numune hariç artan tane sınır fazı ile paralel olduğu görülmektedir. Artan tane sınır fazı oksidasyon direncini olumsuz etkilemiştir. Ancak samaryum katkılı numune incelendiğinde tane sınır fazı itrium ve erbiyum katkılı numunelerden çok olmasına rağmen, oksidasyon direnci diğerlerine göre daha iyi olduğu görülmektedir. Numunelerin oksidasyon sonrası kesit XRD analizleri incelendiğinde 1400°C'nin altındaki sıcaklıklarda en kuvvetli silikat pikinin Sm katkılı numunede olduğunu göstermektedir. 1450°C'de

yapılan oksidasyon sonucunda ise Sm katkılı numunenin kesitine yapılan XRD analizi sonucunda daha önceden belirlenen silikat fazının kaybolduğu belirlenmiş ve buna bağlı olarak da oksidasyon direnci dūřmüřtür.

Oksidasyon denemeleri sonrasında numunelerin yüzeyleri taramalı elektron mikroskobunda incelendiğinde kristobalit, mullit ve bazı numunelerde silikat fazları belirlenmiştir. Kristobalit ve müllit fazlarında oksijen difüzyonu daha yavaştır. Bu fazların yüzeyde engel oluşturarak oksidasyon direncini olumlu etkiledikleri literatürden bilinmektedir. Samaryum katkılı numune yüzeyinde çok belirgin oranda müllit fazı bulunmaktadır. Müllitin refrakterlik özelliği de göz önüne alındığında yüzeyde oluşan bu fazın oksidasyon direnci üzerinde tane sınırlarından daha çok etkisi olduğu belirlenmiştir.

Her ne kadar tane sınırı fazı miktarının yüksek olması oksidasyon direnci üzerinde ciddi bir etki yaratsa da, SY numunesinin en zayıf oksidasyon direncini göstermesinin nedeni $Y_2O_3-Sm_2O_3-SiO_2$ üçlü sisteminin ötektik sıcaklığının, diğer numunelerde oluşan ikili istemlerin ötektik sıcaklıklarından daha düşük olmasıdır.

Numunelerin oksidasyon kinetikleri incelendiğinde parabolik hız kanununa uyması nedeniyle oksidasyonun difüzyon kontrollü bir mekanizma izlediği belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuç literatürde daha önce yapılmış olan çalışmalarla uyumludur.

Elde edilen aktivasyon enerji değerleri de numunelerin göstermiş oldukları oksidasyon dirençleri ile uyum içerisindedir.

Isıl işlem sonrasında numunelerin oksidasyon dirençlerinde dūřüř gözlenmiştir. Numunelerin kesit XRD analizleri incelendiğinde ısıl işlemden sonra yapıdaki silikat fazının büyük ölçüde azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuca bağlı olarak da numunelerin oksidasyon dirençleri azalmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Arık, H., Sarıtaş, S., “Silisyum nitrür tipi seramiklerin üretilmesi ve mekanik özellikleri”, *I. Ulusal Toz Konferansı Bildiri Kitabı*, Ankara, 247-261, 1996.
- [2] Rosenflanz A., “Silicon nitride and SiAlON ceramics”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, ” **4**, 453-459, 1999.
- [3] Chou K.C., “ A kinetic model for oxidation of Si-Al-O-N materials”, *J.Am.Ceram.Soc.*, **89**, 5, 1568-1576, 2006.
- [4] Du H., Yu J., Shuba R., Chen W., “Dopant-dependent oxidation behavior of α SiAlON ceramics”, *J.Mater. Sci.*, **39**, 4855-4860, 2004.
- [5] Hampshire S., “Engineering properties of nitrides”, *Key Eng.Mater.*, 237, 198-200, 2003.
- [6] Kurama, S., *α -SiAlON faz bölgesinin tespiti ve mikroyapısının Karakterizasyonu*, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2003.
- [7] Rosenflanz, A., Chen, W. I., “Kinetics of phase transformation in SiAlON ceramics : I. effects of cation size composition and temperature”, *J. European Ceram Soc.*, **19**, 2325-2335, 1999.
- [8] Mandal, H., “*Heat treatment of SiAlON ceramics*”, Ph.D. Thesis, University of Newcastle upon Yyne, 1992.
- [9] Ekström, T., Nygren, M., “SiAlON ceramics” *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 2, 259-76, 1992.
- [10] Şahin, G. F., Ademdir, O., Tekin, A., “Karbotermal redüksiyonla üretilmiş α ve β SiAlON tozlarının slip dökümü” *10th International Metalurgy and Materials Congress İstanbul*, Türkiye, 1425-32, 2000.
- [11] Zhu B., Gu, H., Holzer S., Hoffman M.J., “Effect of intergranular glass on phase relation of Nd- α SiAlON”, *Actamateriallia*, **54**, 1469-1473, 2006.
- [12] Günay, E., Günay, V., “*Mühendislik Malzemeleri Olarak SiAlON'lar*” 5. Denizli Sempozyumu, 56-60, 1993.
- [13] Li, S. X., “Silicon nitride ceramics and SiAlON”, *Key Eng. Mater.*, **114**, 135-172, 1996.

- [14] Liu, W., Ye, C., Chen, Y., Ou, Z., Sun, D.C., “Tribological behaviour of sialon ceramics sliding against steel lubricated by fluorine-containing oils”, *Tribology Int.*, **35**, 503-509, 2002.
- [15] Jack H.K., “Sialon and related nitrogen ceramics for industrial application” *Chemical Industry*, Chichester, 1982.
- [16] Subramaniam A., Koch S. T., Cannon R. M., Rühle M. ,“Intergranular glassy films”, *Mater. Sci. Eng. A*, **422**, 3-18, 2006.
- [17] Messier D.R., Riley, F.L. Brook, R.J., “The α/β silicon nitride phase transformation”, *J. Mater. Sci.*, **13**, 1199-1205, 1978.
- [18] Ziegler, G., Heinrich, J. Wötting, G., “Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride”, *J. Mater. Sci.*, **22**, 3041-3086, 1987.
- [19] Ye F., Hoffmann M., Holzer S., Iwasa M., “Microstructural development of Y- α / (β)-SiAlON’s after post heat-treatment and its effect on mechanical properties”, *Ceramics Int.*, **30**, 229-238, 2004.
- [20] S.Guo, N.Hirosaki, Y.Yamamoto, T.Nishimura, M.Mitomo, “Improvement of high-temperature strength of hot-pressed sintering silicon nitride with Lu₂O₃ addition”, *Scripta Materialia*, **45**, 867-874, 2001.
- [21] Stemmer S, Roebben G., Biest V.D., “ Evolution of grain boundary film as in liquid phase sintered silicon nitride during high-temperature testing”, *Acta.Mater.*,**46**, No 15, 5599-5606,1998.
- [22] Çamuşcu N., Mandal H., Thompson D.P.,“Above eutectic temperature (AET) heat treatment of SiAlON ceramics”, *Key Eng., Mater.*, 305-309, 2003.
- [23] Hong Z.L., Yoshida H., Ikuhara Y., Sakuma T., Nishimura T., Mitomo M., “The effect of additives on sintering behavior and strength retention in silicon nitride with RE-disilicate”, *J. European Ceram. Soc.*, **22**, 527-534, 2002.
- [24] Shaw, N. J., “Materials for engine applications above 3000°F - An Review” NASA Rept. No. TM-100169, NASA Lewis Research Center, Cleveland, OH, 1987.

- [25] O'Brien, M. H., Haung, C. M., Coon, D. N., "Oxidation and retained strength of in-situ α - β SiAlON composites" *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 14, 7-8, 350-357 Part 1, 1993
- [26] Deal, B.E., Grove, A. S., "General relationship for the thermal oxidation of silicon", *J. Appl. Phys.* 36, 12, 3770-78, 1965.
- [27] Tressler, R.E., "High temperature stability of non-oxides structural ceramics" *MRS Bulletin*, 58-63, 1993.
- [28] Kleem, H., Herrmann, M., Schubert, C., *Eng. Gas Turbines and Power* 122,13, 2000.
- [29] Nickel, K.G., Gogotsi, Y. G., Corrosion of hard materials. In: Riedhel R (ed) *Handbook of Ceramic Hard Materials*. Wiley-VCH, Weinheim, 140-143, 2000.
- [30] Gubica J., Wéber F., "Comparison of oxidation behaviour of sintered ceramics produced from various silicon nitride powders" *Mater. Sci. & Eng.*, **A263**, 101-104, 1999.
- [31] Cinibulk M.K., Thomas G., "Additive effects on Si_3N_4 oxidation/volatilation in water vapor", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 8, 2044-2049, 1992.
- [32] Ekström, T., Nygren, M., Stability and oxidation properties of RE α -SiAlON ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 259-263, 1992.