

**ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİ KULLANILARAK
FONKSİYONEL AŞAMALI SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ**

Ali CEYLAN

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül-2006

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ali CEYLAN'ın '**Şerit Döküm Yöntemi Kullanılarak Fonksiyonel Aşamalı SiAlON Seramiklerinin Üretimi**' başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki Doktora Tezi 28. 08. 2006 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. HASAN MANDAL
Üye : Prof. Dr. SERVET TURAN
Üye : Prof. Dr. İSKENDER IŞIK
Üye : Doç. Dr. ENDER SUVACI
Üye : Doç. Dr. A. SAVAŞ KOPARAL

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİ KULLANILARAK FONKSİYONEL AŞAMALI SiAlON SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ

Ali CEYLAN

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

**Danışman : Prof. Dr. Hasan MANDAL
2006, 190 sayfa**

SiAlON seramikleri, yüksek sıcaklık mekanik ve termal özelliklerinden dolayı uzun süredir yapısal ileri teknoloji seramikleri alanında sürekli bir ilgi alanı oluşturmaktadır. Bu tez çalışmasında, SiAlON esaslı seramiklerin iki farklı katyon ilavesinde (Y^{+3} ve Sm^{+3}) şerit döküm yöntemi kullanılarak organik ve sulu ortamda fonksiyonel aşamalı olarak üretilmesi ve oluşan çamurların reolojik ve sonuçta elde edilen ürünün mekanik özellikleri ve mikro yapısal karakteristiklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Organik ve sulu sistemde üretilen çamurların reolojik özellikleri silindirik sensör içeren viskozimetre kullanılarak ölçülmüştür. Organik sistemde oluşan çamurlar pseudoplastik ve çok az miktar tiksotropi gösterirken, sulu sistemde çamurlar pseudoplastik davranıştan sapma göstererek, özellikle düşük katı ve polimer oranlarında Newtonsal davranışa yaklaşımlardır. Sonuçta elde edilen fonksiyonel aşamalı SiAlON-seramikleri, Arşimet yoğunluk, mikrosertlik, x- ışınları ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda, sertlik ve faz dağılımının fonksiyonel aşamalı olarak değiştiği gözlenmiştir. Bu sonuçlar, x-ışınları ve mikroyapı analizleri ile desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: SiAlON, Fonksiyonel Aşamalı Malzemeler (FAM'lar), Şerit Döküm, Pseudoplastik

ABSTRACT

PhD Dissertation

THE PRODUCTION OF FUNCTIONALLY GRADED SiAlON CERAMICS BY TAPE CASTING METHOD

Ali CEYLAN
Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program

Supervisor : Prof. Dr. Hasan Mandal
2006, 190 pages

SiAlON ceramics have continuously been an interest area in structural advanced ceramics, due to their high temperature mechanical and thermal properties. In this thesis study, at two different cations (Y^{+3} ve Sm^{+3}) addition, functionally graded α/β -SiAlON ceramics production and characterization were aimed by using organic and water based tape casting process. The slurry rheology and final properties of functionally graded SiAlONs were investigated. The rheological properties of organic and water based slurries were measured by using viscosimeter with cylindrical cone. Organic slurries were observed to show pseudoplasticity with low thicksotropy and water based slurries showed a drift from pseudoplasticity by becoming nearer to Newtonian behavior at lower solid and polymer loadings. The produced functionally graded SiAlONs were characterized by using Archimedes density, micro hardness, x-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM). As a result of these analysis, hardness and phase distribution were found to be changed as functionally graded. These results were supported by x-ray diffraction and micro structural analysis.

Keywords: SiAlON, Functionally Graded Materials (FGMs), Tape Casting, Pseudoplastic

TEŞEKKÜR

Öncelikle bilimsel çalışmalarında benden hiçbir yardımı esirgemeyen ve benim çalışmalarına daha iyi yoğunlaşmamı sağlayan danışmanım Prof. Dr. Hasan MANDAL'a derinden minnettarlığımı sunarım. Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren ve tezimin yazımı sırasında bana değerli vakitlerini ayıran Doç. Dr. Ender SUVACI'ya teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca çalışmam boyunca beni daima en iyiye doğru yönlendiren tez izleme jürimdeki çok kıymetli hocalarım Prof. Dr. Servet TURAN'a ve Doç. Dr. Savaş KOPARAL'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Çok kıymetli emektar rahmetli babamın hatırına ve her zaman saygı duyduğum kıymetli hocam Prof. Dr. Osman T. İNAL'a derin sevgi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmamın başlangıcında laboratuvar ve literatür çalışmalarında bana yardımcı olan Araş. Gör. Şeniz R.KUŞHAN AKIN ve Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ'a ayrıca mikroskop çalışmalarında bana yardımcı olan Araş. Gör. Hilmi YURDAKUL'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bana her türlü desteği sağlayan malzeme bilimi ve mühendisliği öğretim üyelerine ve kıymetli arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak, bütün eğitim ve öğretim hayatım boyunca benden desteklerini esirgemeyen aileme ve çalışmalarımın dolaylı vakit ayıramadığım ikizlerimizi yalnız başına büyütme zorunda kalan sevgili eşime gönülden sevgilerimi sunarım.

Ali CEYLAN
Eylül-2006

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1.GİRİŞ	1
1.1. Mühendislik Seramikleri.....	4
1.1.1. Geleneksel Seramik Malzemeler.....	5
1.1.2. İleri Teknoloji Seramik Malzemeler.....	6
1.1.2.1. Fonksiyonel İleri Teknoloji Seramikler.....	6
1.1.2.2. Yapısal İleri Teknoloji Seramikler.....	7
1.2. Silisyum Nitrür (Si_3N_4) Seramikler.....	9
1.2.1. Silisyum Nitrürün Yapısı.....	10
1.3. SiAlON Seramikler.....	12
1.3.1. α -SiAlON Seramikler.....	13
1.3.2. β -SiAlON Seramikler.....	15
1.3.3. O'-SiAlON Seramikler.....	16
1.3.4. X-Fazı.....	16
1.3.5. Tetrahedral AlN-Politipler.....	17
1.3.6. α / β -SiAlON Kompozit Seramikler.....	17
1.4. Fonksiyonel Aşamalı Malzemeler.....	18
1.4.1. Fonksiyonel Aşamalı Malzemelerin Sınıflandırılması.....	19
1.4.2. FAM'ların Diğer Mühendislik Malzemelerine Göre Üstünlükleri...19	
1.4.3. FAM'ların Kullanım Alanları.....	20
1.4.3.1. Termal Bariyer / Oksidasyon Dirençli Kaplamalar.....	20
1.4.3.2. Kesici Takımlar.....	21
1.4.3.3. Termoelektrik Malzemeler.....	22

	<u>Sayfa</u>
1.4.3.4. Optik Filimler.....	22
1.4.4. Fonksiyonel Aşamalı Malzemelerin (FAM'ların) Üretim Yöntemleri.....	22
1.5. Şerit Döküm Prosesi ve Özellikler.....	23
1.5.1. Şerit Döküm Prosesi.....	24
1.5.2. Toz özellikleri.....	26
1.5.3. Döküm Prosesi.....	26
1.5.4. Kurutma İşlemi.....	27
1.5.5. Bağlayıcı Giderme ve Sinterleme.....	28
1.5.6. Şekillendirme.....	29
1.5.7. Kontrol.....	29
1.6. Şerit Dökümde Kullanılan İlaveler ve Özellikleri.....	30
1.6.1. Toz Özellikleri.....	30
1.6.2. Çözücü ve Özellikleri.....	31
1.6.2.1. Yüksek Polar Çözücüler.....	32
1.6.2.2. Organiklerin Çözücülerle Etkileşimleri.....	34
1.6.2.3. Hidrojen Bağının Etkileri.....	35
1.6.2.4. Çözücülerin Güvenilirliği.....	37
1.6.2.5. Fiyat Açısından Çözücülerin Değerlendirilmesi.....	38
1.6.2.6. Çözücülerin Seramik Tozları ile Etkileşimleri.....	38
1.6.3. Dağıtıcılar.....	38
1.6.3.1. Anyonik Dağıtıcılar.....	40
1.6.3.2. Katyonik Dağıtıcılar.....	41
1.6.3.3. İyonik Olmayan Dağıtıcılar.....	41
1.6.3.4. Sulu Sistemler ve Dağıtıcı Etkileşimleri.....	41
1.6.3.5. Su Dışı Sistemler ve Dağıtıcı Etkileşimleri.....	42
1.6.4. Plastikleştiriciler.....	43
1.6.5. Bağlayıcılar.....	43
1.7. Seramik Suspansiyonlarda Etkin Taneler Arası Kuvvetler.....	44
1.7.1. Van der waals Çekme Kuvvetleri.....	46
1.7.2. Elektrostatik Kuvvetler (V_{elekt}).....	48

	<u>Sayfa</u>
1.7.3. Sterik ve Polimerik Kuvvetler.....	50
1.7.4. Elektrosterik Kuvvetler.....	51
1.7.5. Deplasman Kuvvetleri.....	52
1.8. Seramik Çamurlarında Etkin Stabilizasyon Mekanizmaları.....	53
1.8.1. Elektrostatik veya Elektriksel Çift Tabaka (EDL) Stabilizasyonu.....	53
1.8.2. Polimerik Stabilizasyon.....	55
1.8.3. Sterik Stabilizasyon.....	55
1.8.4. Deplasman Stabilizasyonu.....	57
1.8.5. Stabilizasyon Yöntemlerinin Kombinasyonları.....	57
2. KONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	58
2.1. Çalışmanın Amacı ve Önemi.....	60
3. DAĞITICI İLAVESİNİN SiAION OLUŞTURUCU TOZLARIN DİSPERSİYON ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ	62
3.1. Giriş.....	62
3.2. Deneysel Çalışmalar.....	68
3.3. Sonuçlar ve Tartışma.....	71
4. SiAION SERAMİKLERİN SULU ŞERİT DÖKÜMÜ	80
4.1. Giriş.....	80
4.2. Deneysel Çalışmalar.....	82
4.3. Sonuçlar ve Tartışma.....	85
4.3.1. İlavelerin Reolojik Özelliklere Etkileri.....	85
4.3.2. Şerit Döküm ve Şeritlerin Karakterizasyonu.....	91
5. ORGANİK ÇÖZÜCÜLERLE HAZIRLANAN SiAION SERAMİKLERDE ORGANİK REOLOJİ DÜZENLEYİCİ İLAVELERİN ÇAMURUN REOLOJİK ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ	96
5.1. Giriş.....	96
5.2. Deneysel Çalışmalar.....	98
5.3. Sonuçlar ve Tartışma.....	102

	<u>Sayfa</u>
5.3.1. Sedimentasyon ve Reoloji.....	102
5.3.2. Polimerlerin Etkileri.....	104
5.3.2.1. PVB/PEG Sistemi.....	104
5.3.2.2. PVB/DBP ve PVB/DBP+PEG Sistemi.....	111
6. FONKSİYONEL AŞAMALI SiAlON SERAMİKLERİNİN SU BAZLI ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ	117
6.1. Giriş.....	117
6.2. Deneysel Çalışmalar.....	120
6.3. Sonuçlar ve Tartışma.....	124
7. FONKSİYONEL AŞAMALI SiAlON SERAMİKLERİNİN ALKOL BAZLI ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ	139
7.1. Giriş.....	139
7.2. Deneysel Çalışmalar.....	142
7.3. Sonuçlar ve Tartışma.....	146
8. SAMARYUM KATKILI FONKSİYONEL AŞAMALI SiAlON SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ	161
8.1. Giriş.....	161
8.2. Deneysel Çalışmalar.....	164
8.3. Sonuçlar ve Tartışma.....	165
9. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	171
10. ÖNERİLER	174
KAYNAKLAR	175

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1 Malzemelerin mukavemet değerlerinin karşılaştırılması.....	8
1.2. Bazı malzemelerin yüksek sıcaklıkta mekanik özellikleri.....	9
1.3. Silisyum nitrür kristal yapısı.....	11
1.4. Si-N tabakalarının (a) α - Si ₃ N ₄ , (b) β - Si ₃ N ₄	12
1.5. Si-Al-O-N sisteminin tetrahedral gösterimi.....	14
1.6. Y-Si-Al-O-N faz diyagramı.....	14
1.7. Şerit Döküm Prosesi Akım Şeması.....	25
1.8. Şerit döküm makinesi.....	27
1.9. Şerit döküm akış modeli.....	27
1.10. Doktor Bıçağı Prosesi.....	28
1.11. Yeni şekillendirilmiş bünyenin kuruma oranları.....	36
1.12. Dağıtıcı etkisi ile çökme davranışları.....	40
1.13. Dağıtıcı etkinliği için maksimum katı yükü testi sonuçları.....	40
1.14. Toplam taneler arası potansiyel değişimi ve sonuçta oluşan yapıların şematik görünümü.....	46
1.15. Farklı konfigürasyonlardaki polimerlerin partikül yüzeyi ile etkileşimleri : (a) tren konfigürasyonundaki homopolimer, (b) tabandan kilitli kopolimer, (c) tarak şeklindeki kopolimer (d) fonksiyonel kısa zincirli dağıtıcı.....	51
1.16. Potansiyel enerjinin şematik değişimi: (a) elektrostatik, (b) sterik, (c) yapısal ilaveler, k^{-1} efektif çift tabaka kalınlığı, δ adsorbe olmuş tabaka kalınlığı, h partiküllerarası mesafe.....	54
1.17. (a) sterik ve (b) deplasman stabilizasyonun şematik görünümü.....	56
1.18. Elektrosterik stabilizasyonun şematik görünümü: (a) iyonik olmayan polimerlerle partiküllerin kombinasyonu, (b) partikül yüzeyinde elektrolit etkileşimi.....	57
3.1. Van der waals çekme ve çift tabaka itme etkileşimleri için enerji Mesafe değişimi.....	64
3.2. Seramik yüzeyine adsorbe olmuş bir anyonik polielektrolitin farklı pH ve iyonik mukavemette etkileşimleri (δ , tabaka kalınlığı, σ_0 , yüzey yükü.....	68

3.3. Bu çalışmada kullanılan deneysel akım şeması.....	69
3.4. Zeta potansiyel ölçüm prensibinin şematik görünümü.....	70
3.5. Zeta potansiyelinin farklı pH'larda her bir SiAlON oluşturucu toz için dağıtıcı ilavesiz durumda değişimi	72
3.6. SiAlON oluşturucu toz karışımlarının 10 farklı dağıtıcı oranında (0-0.036 g/m ²) sedimentasyon tüpleri.....	74
3.7. SiAlON oluşturucu tozların 10 farklı dağıtıcı oranında (0-0.036 g/m ²) çökme kinetikleri.....	74
3.8. Farklı dağıtıcı oranlarında viskozite değişimi (100 s ⁻¹).....	75
3.9. Sabit oranda (0.0076 g/m ²) STPP ilavesinde SiAlON oluşturucu tozların Ph ile zeta potansiyeli değişimi	76
3.10. Dağıtıcı ilaveli ve ilavesiz durumda ortalama tane boyutu değişimi.....	78
3.11. SiAlON oluşturucu tozlardan ikisinin dispersiyon öğütme ile tane boyutu değişimi.....	78
4.1. Şerit dökümde kullanılan proses akım şeması.....	84
4.2. Hacimce %35 katı yükünde ve farklı PVA+PEG (hacimce %3-15) oranlarında (a) viskozite, (b) kayma gerilmesi değişimi.....	86
4.3. Hacimce %50 katı yükünde ve farklı PVA+PEG (hacimce %3-15) oranlarında (a) viskozite, (b) kayma gerilmesi değişimi	88
4.4. Hacimce %59 katı yükünde ve farklı PVA+PEG (hacimce %3-15) oranlarında (a) viskozite, (b) kayma gerilmesi değişimi	89
4.5. Hacimce %59 katı yükünde ve farklı PVA/PEG oranlarında (0.75-4.5) oluşan çamurların, (a) viskozite, (b) kayma gerilmesi değişimi.....	92
4.6. Hacimce % 9 PVA+PEG oranında % 59 katı yükünde oluşan şeridin termal gravimetrik analizini (TGA)sonuçları.....	93
4.7. Sinterlenmiş şeritin döküm yüzeyinden alınan X-ışınları sonuçları.....	94
4.8. Sinterlenmiş şeritin döküm yüzeyinden alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	94
5.1. Şematik doktor bıçağı şerit döküm prosesi.....	97
5.2. Bu çalışmada kullanılan proses akım şeması.....	100
5.3. Kullanılan polimerlerin yapıları, (a) PVB, (b) PEG ve (c) DBP.....	102

5.4. (a) Farklı oranlardaki (0-0.0356 g/m ²) sedimantasyon tüpleri, (b) çökelme kinetikleri, (c) viskozite değişimi.....	103
5.5. Hacimce % 35 katı yükünde ve farklı PVB+PEG oranlarında oluşan çamurların (a) viskozite, (b) kayma gerilmesi değişimleri.....	105
5.6. Hacimce % 50 katı yükünde ve farklı PVB+PEG oranlarında oluşan çamurların (a) viskozite, (b) kayma gerilmesi değişimleri.....	108
5.7. Hacimce % 59 katı yükünde ve farklı PVB+PEG oranlarında oluşan çamurların (a) viskozite, (b) kayma gerilmesi değişimleri.....	109
5.8. Hacimce % 59 katı yükünde ve farklı PVB/PEG oranlarında (0.75-4.5) oluşan çamurların (a) viskozite, (b) kayma gerilmesi değişimleri.....	111
5.9. Hacimce % 59 katı yükünde ve farklı PVB+DBP oranlarında oluşan çamurların (a) viskozite, (b) kayma gerilmesi değişimleri.....	113
5.10. Hacimce % 59 katı yükünde ve farklı PVB+(PEG+DBP) oranlarında oluşan çamurların (a) viskozite, (b) kayma gerilmesi değişimleri.....	115
6.1. Kullanılan proses akım şeması.....	122
6.2. Oluşturulan Vickers izinin şematik görünümü.....	124
6.3. Oluşturulacak yapının şematik görünümü.....	124
6.4. α -SiAlON'ca zengin bölgeden itibaren alınan x-ışınları sonuçları.....	125
6.5. α -SiAlON'ca zengin bölgeden itibaren oluşan faz oranları değişimi ve tahmini tabakakalınlıkları.....	126
6.6. α -SiAlON'ca zengin bölgeden itibaren Vickers sertliği değişimi ve tahmini tabaka kalınlıkları.....	126
6.7. Ağ. % 85 α ve 15 β -SiAlON kompozisyonundaki birinci tabaka (a-d).....	129
6.8. Ağ. % 70 α ve 30 β -SiAlON kompozisyonundaki ikinci tabaka (e-h).....	131
6.9. Ağ. % 55 α ve 45 β -SiAlON kompozisyonundaki üçüncü tabaka (ı-l).....	133
6.10. Ağ. % 40 α ve 60 β -SiAlON kompozisyonundaki dördüncü tabaka (m-ö).....	135

6.11. Ağ. % 25 α ve 75 β -SiAlON kompozisyonundaki beşinci tabaka (p-ş).....	137
7.1. Bu çalışmada kullanılan proses akım şeması.....	143
7.2. Oluşan vickers indentinin şematik görünümü.....	146
7.3. Üretilen şeritlerin TG analizi sonuçları.....	147
7.4. α -SiAlON'ca zengin yüzeyden başlayarak alınan x-ışınları sonuçları.....	147
7.5. α -SiAlON'ca zengin yüzeyden başlayarak faz oranlarının değişimi ve tahmini tabaka kalınlıkları.....	148
7.6. α -SiAlON'ca zengin yüzeyden başlayarak Vickers sertlik değişimi ve tahmini tabaka kalınlıkları.....	149
7.7. Ağ. % 85 α ve 15 β -SiAlON kompozisyonundaki birinci tabaka (a-d).....	151
7.8. Ağ. % 70 α ve 30 β -SiAlON kompozisyonundaki ikinci tabaka (e-h).....	153
7.9. Ağ. % 55 α ve 45 β -SiAlON kompozisyonundaki üçüncü tabaka (ı-k).....	155
7.10. Ağ. % 40 α ve 60 β -SiAlON kompozisyonundaki dördüncü tabaka (l-o).....	157
7.11. Ağ. % 25 α ve 75 β -SiAlON kompozisyonundaki beşinci tabaka (ö-s).....	159
8.1. Bu çalışmada kullanılan süreç akım şeması.....	166
8.2. Dispersiyon öğütme sonucu oluşan tane boyut dağılımı.....	168
8.3. SiAlON oluşturucu tozların dağıtıcı ilavesiz durumda zeta potansiyellerinin değişimi.....	168
8.4. Sedimentasyon tüpleri.....	169
8.5. Dağıtıcı (STPP) ilaveli durumda zeta potansiyeli değişimleri.....	169

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Bazı mühendislik malzemelerinin özellikleri.....	4
1.2. Mühendislik seramiklerinin fonksiyonlarına göre sınıflandırılması.....	5
1.3. α ve β - Si_3N_4 yapılarının kristallografik özellikleri.....	12
1.4. FAM üretim yöntemlerinin sınıflandırılması.....	23
1.5. Şerit dökümde oluşan hatalar.....	30
1.6. İlave edilen katkıları ve fonksiyonları.....	31
1.7. Şerit döküm sistemlerinde kullanılan bazı çözücüler.....	33
1.8. Bazı maddelerin polarlık dereceleri.....	34
1.9. Çözücü özellikleri.....	35
1.10. Bazı çözücülerin termal özellikleri.....	36
1.11. Şerit dökümde kullanılan bazı plastikleştiriciler.....	44
1.12. Yaygın kullanılan bağlayıcılar.....	45
1.13. Bazı seramiklerin Hamaker sabitleri.....	48
4.1. Bu çalışmada kullanılan hammaddeler ve özellikleri.....	82
4.2. Bu çalışmada kullanılan bir şerit döküm bileşimi.....	83
4.3. Hacimce % 59 katı yükünde SiAlON oluşturuıcı tozların çamurlarının ve şeritlerin özellikleri.....	90
5.1. Bu çalışmada kullanılan hammaddeler ve özellikleri.....	101
5.2. Bu çalışmada kullanılan bir şerit çamuru bileşimi.....	101
5.3. Hacimce % 59 katı yükünde ve farklı b+p oranlarında oluşan çamurun reolojik ve oluşan şeritin özellikleri.....	109
5.4. PEG ve DBP'nin özellikleri.....	112
6.1. Bu çalışmada kullanılan malzemeler.....	120
6.2. Kullanılan SiAlON bileşimleri.....	121
7.1. SiAlON oluşturuıcı toz karışımlarının kompozisyonları.....	144
8.1. Kullanılan hammaddeler ve şerit döküm ilaveleri.....	164
8.1. Bu çalışmada kullanılan SiAlON kompozisyonları.....	167

1. GİRİŞ

Seramik malzemeler kovalent, iyonik ve bu iki bağı karışımını içeren ve bu içsel bağların kuvvetli olduğu sistemlerdir. Seramikler metaller ve polimerlere göre yüksek sıcaklık, asidik ve bazik ortamlara karşı daha yüksek dayanım özellikleri sağlarlar. Bu istenen özelliklere rağmen, seramiklerin düşük darbe dayanımları, düşük ısı şok dirençleri ve çekme yükleri altındaki zayıflıkları birçok tartışmayı beraberinde getirmektedir. Alaşımlama metallerde kullanılan ve özellikleri geliştiren bir yöntem olarak bilinmektedir. Metallerle benzer olarak, monolitik seramikleri yalnız başına kullanmaktan çok onları metallerde olduğu gibi karışımlar halinde kullanmanın özellikleri geliştirdiği saptanmıştır [1]. Bu amaca yönelik olarak seramik malzemelerin birçok bileşimi ortaya konmuştur. Seramiklerin bu alanda kullanımına örnek olarak seramik kompozitler verilebilmektedir. Seramik kompozitlerin birçok alanda ihtiyaca cevap verirken bazı fonksiyonel uygulamalar için bu malzemelerde yetersiz kaldığı görülmüştür. Ayrıca bu malzemeler çok keskin sınırlar oluşturmaktadırlar ve bu durum kompozit malzemelerin kullanımını kısıtlamaktadır [2,3].

Son yıllarda geleneksel ve ileri teknoloji seramik malzemelere alternatif olarak fonksiyonel aşamalı malzemeler (FAM'lar) üretilmiştir. Kompozisyonu ve/veya mikroyapısı malzemenin kalınlığı boyunca sürekli olarak değişen ve yapı farklılıklarından dolayı farklı mekaniksel ve fiziksel özellikler aşamalı olarak gösteren malzemelere fonksiyonel aşamalı malzemeler (FAM'lar) denilmektedir [3, 4].

Fonksiyonel aşamalı malzemelerde kompozisyon, mikro yapı, mekanik ve fiziksel özellikler sürekli veya basamaklar halinde yüzeyden itibaren belirli derinliğe doğru değişir [2]. İlk fonksiyonel aşamalı malzeme üretiminin geçmişi Japonya'da üretilen kılıçlara dayanır. Bu kılıçlarda yüzeyde sert, merkezde tok bir yapıdan oluşan fonksiyonel aşamalı sistemler oluşturulmuştur. Bu malzemeler o zamanlarda karbürleme ve nitrürleme ile üretilebilmiştir [5]. Geçmişte olan bu çalışmalardan sonra ilk olarak fonksiyonel aşamalı malzemeler seramik/metal ara yüzeylerindeki gerilmeleri ortadan kaldırmak amacıyla 1980'li yıllarda İsviçre ve Japonyada kullanılmaya başlanmıştır [6]. Fonksiyonel aşamalı malzemelerin

üretim maksadı, malzeme içindeki makroskobik sınırları azaltarak özelliklerin fonksiyonel aşamalı olarak değişmesini sağlamaktır [7].

Yapıdaki aşamalanma doğada biyolojik yapılarda da gözlenir. Bitki gövdesi (hint kamışı), kemik ve deniz kabuğu gibi yapılar biyolojik olarak aşamalanmış sistemlere örneklerdir. Bu yapılarda elementlerin kompozisyonu ve yapının özellikleri aşamalı olarak değişir. Bu sistemlerde yoğun elementin bulunduğu bölgelerde yüksek gerilmeler oluşur [5]. Mühendislik malzemelerinde latis ve tane sınırı difüzyonu, oksidasyon, atomların dizilmesi ve tanelerin takviye edilmesi aşamalanmış yapıları oluşturabilir. Doğadan esinlenerek malzeme bilimciler FAM'ları daha çok hasar toleranslı geleneksel malzemelerden daha iyi özelliklere sahip olarak üretmişlerdir. Bu aşamalı özelliklerin eldesin de arayüzeyler oldukça önemlidir. Son zamanlardaki üretim metotlarındaki gelişmelerle nano boyutta bile FAM'lar üretilebilmesi sağlanmıştır [9]. FAM'lar oluşturularak çoklu özellikler bir malzeme üzerinde sağlanabilmektedir. FAM'lar konusunda yapılan çalışmalar son zamanlarda uzay mekiği parçalarında, ısı bariyer kaplamalarda, kesici uç ve biyomedikal malzemelerde odaklanarak gelişmiştir [10].

Yüzey kompozisyonundaki aşamalanma malzemenin mekanik performansını artırır. Termal gerilmeler yüksek sıcaklıklarda termal genleşme katsayısının uyumsuzluğundan dolayı oluşur. Oluşan termal gerilmeler kırık oluşumuna neden olur, böylece heterojen olarak ara yüzeyde ayrışma gerçekleşir. Bu olumsuzluğu önlemek için fonksiyonel aşamalı arayüzeyler oluşturulur [11].

SiAlON seramikleri Si_3N_4 seramiklerinin bir üyesidir. Si_3N_4 ve Al_2O_3 ile oluşan katı çözeltiliye ilave edilen bazı oksitler ile SiAlON seramikleri oluşur. Sistemde Si-N ile Al-O yer değişimi gözlenir. Her iki bağın uzunlukları birbirine yakın olduğundan yer değişimi kolayca gerçekleşmektedir. SiAlON seramikleri Japonya ve Newcastle üniversitesi, İngiltere'de birbirinden bağımsız yapılan çalışmalarla 1970 yılında keşif edilmiştir [12]. SiAlON seramikleri, yüksek sıcaklıklarda sağladığı özelliklerden dolayı yapısal ileri teknoloji seramikler arasında ilgi odağı oluşturmuştur. Bu isim altında toplanan değişik SiAlON'lar bulunmaktadır. Bunlar: α -SiAlON, β -SiAlON, α/β -SiAlON, O'-SiAlON, X-fazı, AlN-politipler ve son günlerde geliştirilmiş olan fonksiyonel aşamalı SiAlON

seramikleridir [13]. α ve β -SiAlON'lar kendilerine özgü özelliklere sahiptirler. Örneğin α -SiAlON mükemmel sertlik sağlarken, β -SiAlON yüksek tokluk, mukavemet ve daha iyi ısı iletkenlik özellikleri oluşturur [14]. α/β -SiAlON seramikleri her iki bileşenin özelliklerini sağlayacak daha iyi özellikler oluşturmaktadır. Geliştirilen üretim süreçleri ile fonksiyonel aşamalı α/β -SiAlON seramikleri üretilmektedir. Fonksiyonel aşamalı SiAlON üretimine yönelik olarak yapılan çalışmaların ilkinde toz yatağı yöntemi kullanılarak yüzeyde sert α -SiAlON ve iç kısımda tok β -SiAlON oluşturulmuştur. Chen ve ark.'ları [15] β -SiAlON yaş bünyeleri α -SiAlON toz yatağı içerisine yerleştirerek fonksiyonel aşamalı SiAlON üretmişlerdir. Elde edilen malzemede yüzeyde sert eş eksenli α -SiAlON ve içerde yüksek tokluğa sahip çubuksu β -SiAlON oluşmuştur. Yakın zamanda Jiang ve Kang [16] β -SiAlON yüzeyine in-situ olarak α -SiAlON oluşturarak fonksiyonel aşamalı SiAlON üretmişlerdir.

Şerit döküm doktor bıçağı ve bıçak kaplama gibi adlarla anılır ve endüstride bu isimlerle kabul görür. Bu yöntem seramik endüstrisinde genellikle çok ince seramik tabakaların üretiminde kullanılır. Bu tabakalar x ve y boyutunda oldukça uzun olup yalnızca z boyutunda oldukça incedir. Bu oldukça ince terimi mikron seviyesini içermektedir. Şimdiye kadar üretilmiş en ince şerit döküm plaka 25 μm kalınlığındadır. Şerit döküm yöntemi FAM'ların üretiminde kullanılan yeni ve etkin bir yöntemdir [17].

Bu tez çalışmasında, fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin farklı katyon ilavelerinde (Y^{+3} ve Sm^{+3}) sulu ve organik ortamlarda oluşan çamurlarının reolojik özelliklerinin incelenmesi ve şerit döküm yöntemi kullanılarak fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada bu çalışmaya özel SiAlON oluşturuç toz karışımlarında oluşan çamurların reolojik ve döküm özelliklerinin incelenmesi ve fonksiyonel aşamalı olarak sulu ve organik şerit döküm yöntemi ile üretilmesi açısından oldukça yeni bir çalışmadır. Bu açıdan bu çalışmanın bu alanda yapılmış diğer çalışmalardan farkı bir başka deyişle çok farklı SiAlON bileşimlerinde reolojik ve döküm özelliklerinin incelenmesi ve bu farklı bileşimlerde fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin su ve organik bazlı şerit döküm yöntemi ile üretilmesi ve karakterizasyonudur.

1.1. Mühendislik Seramikleri

Mühendislik seramikleri; yüksek sıcaklık dayanımı, sertlik, aşınma dayanımı, mukavemet ve düşük ağırlık gibi özellikler taşırlar. Bu özelliklerden dolayı mühendislik seramikleri, metalürji, makine-takım, otomobil, inşaat, elektrik elektronik ve uçak-uzay sektöründe kullanım alanı bulurlar. Çizelge 1.1'de bazı mühendislik malzemelerinin özellikleri verilmektedir [18].

Çizelge 1.1. Bazı mühendislik malzemelerinin özellikleri [18]

Malzeme	Ergime veya Bozunma Sıcaklığı (°C)	Spesifik Modülü (GPa)	Isıl Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$) (20-1000°C)	Isıl İletkenlik $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (belirtilen sıcaklıkta)	K / a Oranı ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1} \text{°C}$)	Kırılma Tokluğu ($\text{MPam}^{1/2}$)
Al_2O_3	2050	90	8,5	6,3 (1000)	0,7	2,7-4,2
MgO	2800	86	13,6	7,0 (1000)	0,5	-
BeO	2520	124	9,0	20,3 (1000)	2,3	-
Mülit	1850	47	4,8	4,7 (800)	1	2,2
ZrO_2	2700	212	10	2 (700)	0,2	8-9 (TZP) 2,8 (kübik)
BN	2700	48	0,8 ^a , 7,5 ^b	12,1 ^a , 26,8 ^b (1000)	3-15	-
AlN	2450 (b)	103	4,9	20 (800)	4,1	3
Si_3N_4	1850 (b)	117	3	36 (1000)	12	5,3 (S) 4.1-6 (HIP)
$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	1700 (b)	109	4,3	4,3 (1320)	1	-
SiC	2830 (b)	172	4,3	70 (400)	1,3	4,8 (S) 4,8-6 (HIP)
Grafit	3500	39	1 ^a , 27 ^b	600 (1000)	22-600	0,5-1,8
Kristal Silika	1710	31	0,5	1,3 (20)	2,6	0,7
Çelik	1500	38	11	40 (20)	3,6	25-45

^a c-eksenine dik

b bozunum sıcaklığı

HIP sıcak izostatik preslenmiş

^b c-eksenine paralel

S sinterlenmiş

Seramik malzemeler çeşitli faktörlere göre sınıflandırılabilirler. Bunlar: malzemenin doğası (organik, inorganik), bileşim (element, bileşik), şekli veya durumu (toz, fiber, film, kütle), yapısı (kristalin, amorf), üretim yöntemi ve teknolojisidir. Çizelge 1.2 mühendislik seramiklerini fonksiyonlarına göre sınıflandırmaktadır. Seramik malzemeler genel olarak geleneksel ve ileri teknoloji seramikler olmak üzere iki kısımda incelenir [19].

Çizelge 1.2. Mühendislik seramiklerinin fonksiyonlarına göre sınıflandırılması [19]

Fonksiyonlar	Özellikler	Uygulama Alanları
Biyolojik / Kimyasal	Biyolojik uygunluk Adsorpsiyon Katalizör Korozyona dirençli	Kemik Diş Katalizör taşıyıcı Kimyasal parçalar
Mekanik	Yüksek mukavemet Aşınma direnci Düşük ısı genleşme Yağlayıcılık	Kesici uçlar Aşındırıcılar Türbin Motorları Katı yağlayıcı
Termal	Refrakterlik Yalıtım Isı toplama Isıl iletkenlik	Yüksek sıcaklık refrakterleri Elektrotlar Isı kalkanları
Nükleer	Radyasyon direnci Refrakterlik Yüksek sıcaklık mukavemeti	Nükleer yakıt Kontrol malzemesi Reaktör tuğlaları
Optik	Optik odaklama Floresans özellik Geçirgenlik Optik iletkenlik	Lazer diyotları ısı dayanıklı Geçirgen porselenler Optik fiberler
Elektrik ve Manyetik	Elektriksel yalıtkanlık Elektriksel iletkenlik Piezoelektrik Dielektrik	Rezistanlar Varistör Sensör Hafıza elamanı

1.1.1. Geleneksel Seramik Malzemeler

Geleneksel seramikler, tabiattan doğrudan kazanılan kil, kuvars ve feldispat hammaddelerinin temel karışımından oluşur. Bu sınıflama içinde çeşitli porselenler, çini, tuğla-kiremit, sağlık gereçleri, karolar ve benzeri diğer geleneksel seramik malzemeler bulunur. Genel olarak geleneksel seramikler silikatlar ve alümina silikatlardan oluşur. Bu tip seramiklerin daha etkin kullanımları için iyi ısısal ve elektriksel dayanım (yalıtkanlar için), süper oksidasyon ve yüksek sıcaklık dayanım (refrakterlik) özellikleri sağlamaları

gerekir [20]. Son yıllarda bu tür malzemelerin mekaniksel ve kimyasal özellikleri daha iyi anlaşılmış ve bu durum malzemelerin yüksek sertlik, mukavemet, kimyasal kararlılık ve korozyon açılarından gelişmeler ortaya konmuştur. Geleneksel seramik malzemelerin oluşumu çok yıllar öncesine dayanırken, bu malzemelere göre oldukça yeni olan ve çok hızlı gelişen bir malzeme sınıfı ileri teknoloji seramikleridir [19].

1.1.2. İleri Teknoloji Seramikler

Çok saf hammaddeler bu seramiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu hammaddelerden birçok özellikler (safsızlıktan arındırılmış, tane boyutu ve yüzeyi belirlenmiş) beklenmektedir. Bu tür seramik malzemelerin üretiminde çok değişik üretim yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemler kullanılarak mekanik, elektrik-elektronik ve biyolojik olarak üstün özelliklere sahip seramik malzemeler üretilmektedir. Bu seramikler fonksiyonlarına ve kullanım alanlarına göre iki temel grupta incelenir. Bunlar: fonksiyonel ileri teknoloji ve yapısal ileri teknoloji seramiklerdir [18, 19].

1.1.2.1. Fonksiyonel İleri Teknoloji Seramikler

Fonksiyonel ileri teknoloji seramikler genel olarak manyetik parçalarda, makine elemanlarında ve biyokimyasal alanlarda uygulama alanı bulmaktadırlar. Ayrıca fonksiyonel ileri teknoloji seramikler elektronik, elektro-mekanik, optik ve manyetik uygulamalarda da kullanılmaktadırlar. Bu tür seramiklere örnekler: sensörler, optik malzemeler, katı elektrolitlerdir. Bu sınıfa en basit örnek sodyum lambalarında kullanılan saydam alüminadır [20,21].

Fonksiyonel seramikler tasarım ve süreç yönünden cazip malzemelerdir. Seramik malzemeler alanında yapılan çalışmaların çoğunluğu bu alanda yoğunlaşmıştır. Bunlara ilave olarak, ergimiş fazın katılaştırılması, seramik tozlarının şok dalgaları ile sinterlenmesi ve mikro ışın teknolojisi gibi yeni teknolojiler fonksiyonel seramiklerin kullanılması için yeni uygulama alanları oluşturmaktadır. Örneğin hızlı soğutulmuş LiNbO_3 ve PbTiO_3 gibi fonksiyonel

ileri teknoloji seramikleri yüksek dielektrik sabiti sağlayarak elektronik seramikler alanında kullanım alanı bulmaktadırlar. Ayrıca bu tür seramikler katı elektrolit, gaz ve iyon sensörü, elektronik bellek parçaları, pil ve iyon pompası olarak çok kristalli fonksiyonel ileri teknolojisi içinde kullanılabilirler [22].

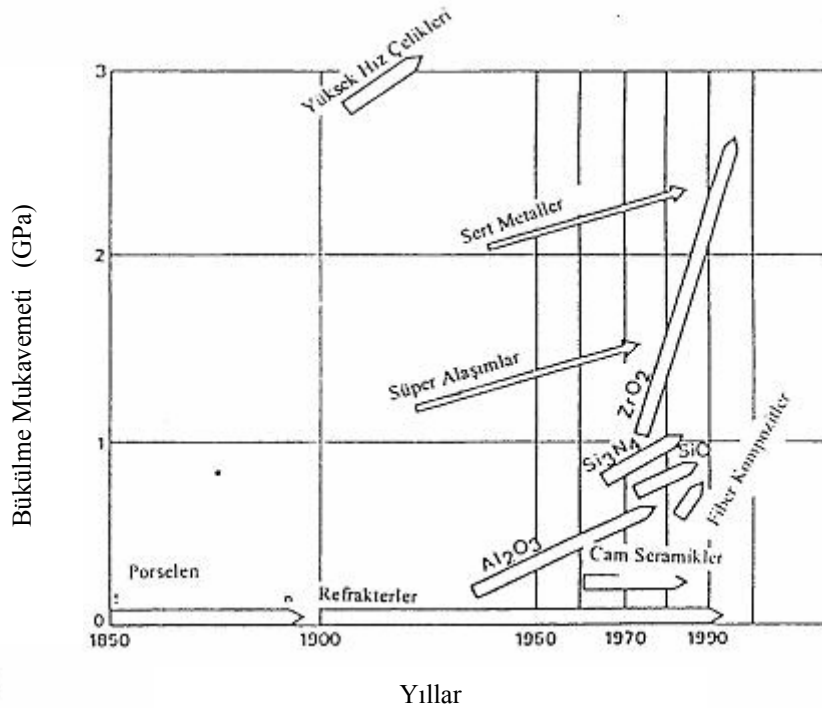
1.1.2.2. Yapısal İleri Teknoloji Seramikler

Günümüzde ev aletlerinden, otomobile, düşük ve yüksek sıcaklıklarda mühendislik seramikleri kullanılmaktadır. Mekanik fonksiyonlar açısından yapısal ileri teknoloji seramikleri yüksek mukavemet ve aşınma dayanımı gibi özellikler sağlamaktadırlar. Alüminyum oksit (Al_2O_3), zirkonyum oksit (ZrO_2) silisyum karbür (SiC) ve benzeri malzemeler yapısal ileri teknoloji seramiklerine örnek seramik malzemelerdir [22]. Hem oda sıcaklığında hem de yüksek sıcaklıklarda üstün mekanik ve kimyasal dayanım ve bu özellikler ile düşük yoğunluğa sahip olmaları bu malzemelerin önemli yüksek performans mühendislik seramikleri sınıfının içerisine dahil edilmesini sağlamıştır. Yapısal ileri teknoloji seramikler, metal ve metal dışı malzeme üretiminde, taşıma endüstrisinde, kimya endüstrisinde ve güç üretim alanlarında kullanılmaktadır [23].

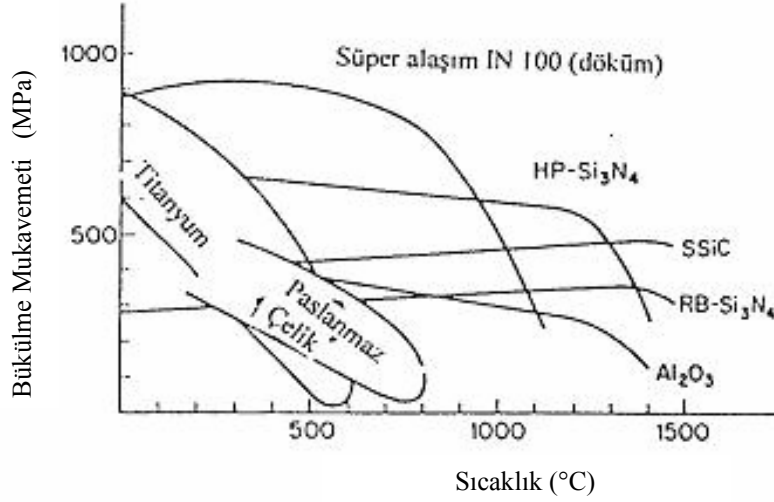
Yapısal ileri teknoloji seramikleri, 10 GPa' dan 40 GPa' a kadar oldukça yüksek mekanik mukavemet değerleri oluştururlar. Yüksek bağ mukavemetleri nedeniyle yüksek bozunma sıcaklığına, sertlik ve aşınma direncine sahiptirler. Yüksek spesifik modüle sahip olmaları bu seramikleri diğer mühendislik malzemelerine göre daha üstün hale getirmiştir. Bu seramiklerin en önemli dezavantajı kırılma tokluklarının düşük olmasıdır. Bu durumda bu tür seramikler çekme yükleri altında düşük plastik deformasyon ile kötü kırılma davranışı göstermektedirler. Yapılan çalışmalar bu tür seramiklerin kırılma tokluklarını artırmaya yönelik olarak gelişmiştir [24].

Yüksek sıcaklık yapısal uygulamaları için kullanılan en önemli monolitik malzemeler: silisyum nitrür (Si_3N_4), SiAlON, silisyum karbür (SiC), kısmi stabilize zirkonya (PSZ), alümina (Al_2O_3) müllittir ($3Al_2O_3-2SiO_2$). Bu tür seramiklerin kullanım alanları turbo kompröser motorları, valfler, türbin rotorları, nozüller, pervane kanatları, piston halkaları, kesici uçlar ve şekillendirmede

kullanılan parçalar, pompalar, boru tesisatları, tanklar, ısı dönüştürücüler, üretim kalıpları, zehirli ve korozif sıvıların toplandığı kaplar gibi proses araçları; filtreler, ısıtıcılar, laboratuvar malzemeleri, membranlar, koruma tüpleri, bilyeler, aşınmaya dayanıklı parçalar, diş protezleri gibi biyomedikal uygulamalar olarak sıralanabilir. Örneğin Şekil 1.1, mukavemet açısından bu tür malzemeleri diğer malzemelerle karşılaştırmaktadır. Şekil 1.2 ise sıcaklık ve mukavemet özelliklerini değerlendirmektedir [23]. Buradan görüldüğü gibi zamanla çelik ve demir bazlı malzemelerin yerini seramik malzemeler almaya başlamıştır. Seramik malzemelerin daha yüksek sıcaklıklarda sağladıkları refrakterlik özellikleri bu malzemeleri daha da cazip hale gelmiştir [25]. Bunun yanında bu malzemelerin mükemmel basma yükleri altındaki performansları oldukça önemli kullanım alanları meydana getirmektedir.



Şekil 1.1. Mühendislik malzemelerinin mukavemet değerlerinin karşılaştırılması [23]



Şekil 1.2. Bazı malzemelerin yüksek sıcaklıkta mekanik özellikleri [23]

1.2. Silisyum Nitrür (Si_3N_4) Seramikler

Silisyum nitrür seramikleri geniş oranda araştırılmış bir seramik malzeme grubudur. Özellikle içten yanmalı motorların iç kısımlarının seramik malzemelerden yapılmasıyla ve silisyum nitrür seramiklerinin bu amaca uygun olması, bu seramikler üzerinde birçok araştırmanın yapılmasına neden olmuştur. Silisyum nitrür seramiklerin yüksek sertlik, aşınma ve korozyon dirençleri onları kesici uç, öğütme bilyesi, ve yanma ve kaynak ağızlıkları gibi parçaların yapımında kullanılmaya yönelmiştir [26].

Si_3N_4 seramiklerinin kullanımında yüksek sıcaklık oksidasyon dirençlerinin düşük olması dezavantaj oluşturmaktadır. Buna rağmen sağladığı hafiflik ve yüksek sıcaklık dayanımından dolayı motor parçalarının yapımında ilgi odağı olmuştur [27].

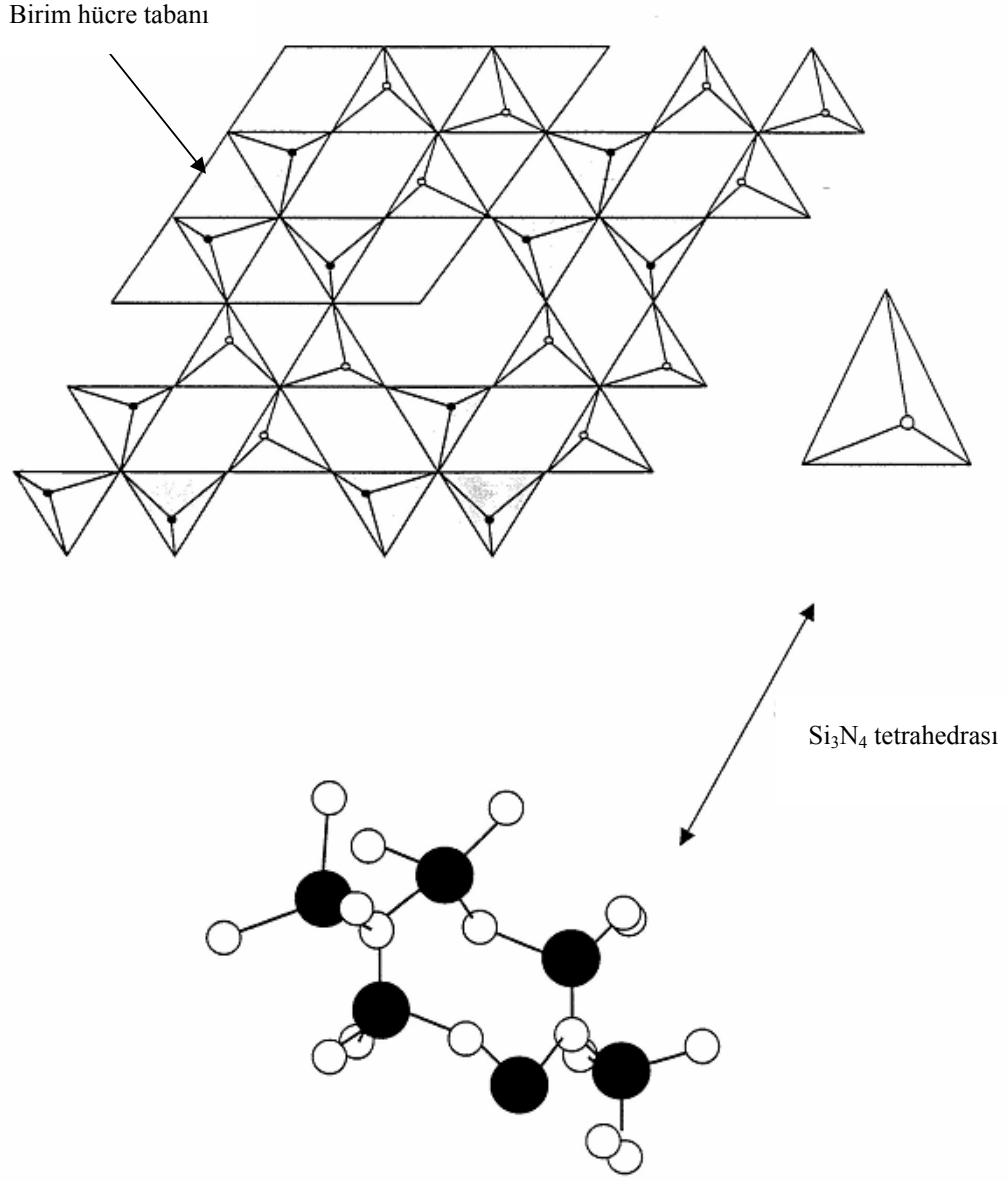
Saf Si_3N_4 seramiklerinin katı faz sinterlenmesi oldukça güç olmasına rağmen, sıvı faz sinterlenmesi ile çok büyük gelişmeler elde edilmiştir. Sinterleme sırasında birçok katkı maddesi sinterlemeyi kolaylaştırmak için (MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 ve BeSiN_2) kullanılmaktadır [28].

1.2.1. Silisyum Nitrürün Yapısı

Silisyum nitrürün sinterlenmiş ve reaksiyon bağlı olmak üzere temelde iki formu mevcuttur. Ayrıca ince film şeklinde ve amorf formlarında vardır. Her bir form kendine özgü üretim yöntemi, kompozisyon, yapı ve özellikler göstermektedir. Bu formlar temelde Si_3N_4 'ün fiziksel ve kimyasal özelliklerini taşımaktadırlar. Yer kabuğunun oluşumu sırasında atmosfer kimyasal olarak indirgeyici olduğundan büyük oranda silisyum ve diğer nitrürler bulunmakta idi. Si_3N_4 üzerinde yapılan ilk çalışmalar α - Si_3N_4 (nierit) oluşumunu ortaya koymuştur. Deville ve Wöhler 1859 yılında dünyanın oluşumu sırasında silisyum ve azotun reaksiyona girdiğini savunmuşlardır [29]. 1896 yılında SiO_2 'nin karbotermal indirgenmesi ile Si_3N_4 üretimi konusunda bir alman patenti ortaya konulmuştur. Weiss ve Engelhand 1910 yılında Si_3N_4 yapısında Si ve N 3:4 stoikometrik oranında oluştuğunu belirlemişlerdir. Başlangıçta SiO_2 'nin azot ile etkileşiminde SiN_2 , Si_2N_2 ve Si_3N_4 fazları gözlenmiştir. 1950'lerdeki x-ışınları analizlerinde, her ikisi de hegzagonal forma sahip α ve β şeklinde iki formu olduğu ortaya konmuştur. Genel olarak Si_3N_4 seramiklerinin yapısı Şekil 1.3'de verilmektedir. Buradan görüldüğü gibi yapı Si_3N_4 tetrahedralarından oluşmaktadır.

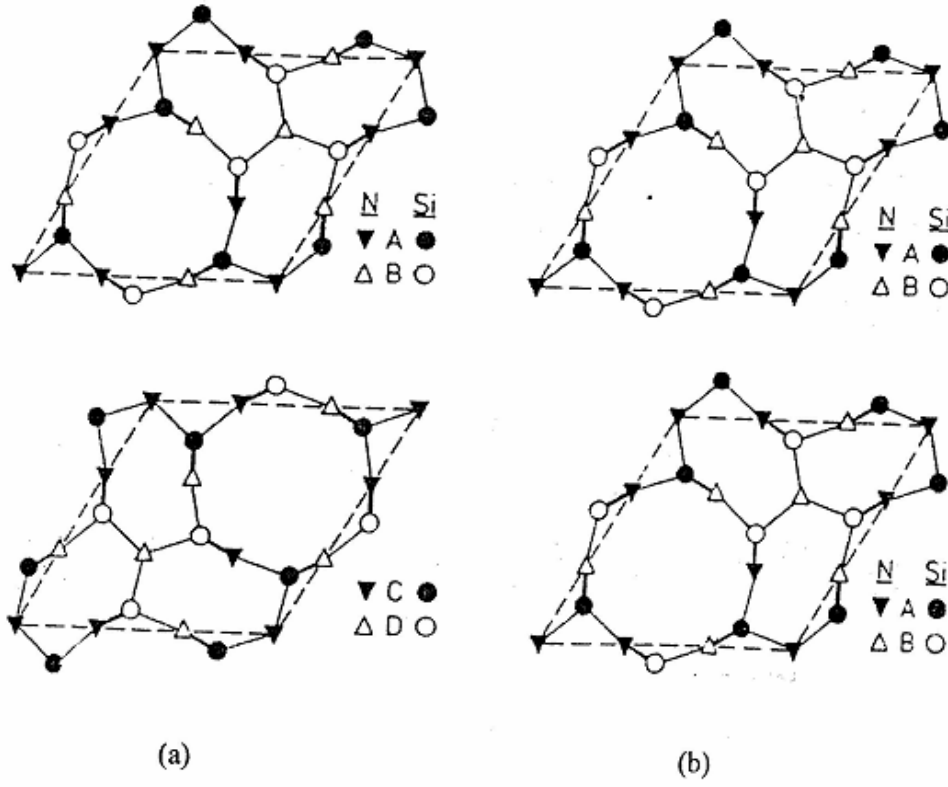
β - Si_3N_4 fazı, fenasit (Be_2SiO_4) yapısı oluşturmaktadır. Burada Be, Si ile O ile N yer değiştirir. Bu yüzden oksit dışı bir seramiğin böyle bir oksit yapısında bulunması o kadar tanımlanması zor olan bir olay değildir. Şekil 1.4 α ve β - Si_3N_4 'ün kristal yapısını göstermektedir. Buradan görüldüğü gibi c-ekseni boyunca β - Si_3N_4 için ABAB.... ve α - Si_3N_4 için ABCDABCD..... şeklinde atomlar sıralanırlar [27].

α - Si_3N_4 yapısında, her bir silisyum tetrahedralin merkezinde bulunur ve her azot trigonal içinde yer alır. Her üç silisyum ile düzlemsel koordinasyon oluşur ve böylece üç Si_3N_4 tetrahedrası ile bağlanır. Yapı ayrıca sekiz üyeli Si-N bağları ile bağlanmış plakalardan ve Si-N köprülerinden oluşur. β - Si_3N_4 birim hücresi Si_6N_8 ile $P6_3/m$ uzay grubundan oluştuğu belirlenmiştir. α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 'ün aynadaki ters görüntüsünü içerir. Ayrıca c-ekseni β - Si_3N_4 'ün iki katıdır. α - Si_3N_4 'ün birim hücresi $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$, ($P3_1c$,) uzay grubu yapısından oluşur [27].



Şekil 1.3. Silisyum nitrürün kristal yapısı [20]

β -Si₃N₄ Yapısında c-ekseninde 300 pm'lik bir boşluk çapı oluşur. α -Si₃N₄ yapısında c-kayma yüzeyinde 140 pm çapında tünellerle bağlanmış büyük arayer atom boşlukları oluşur. X-ışınları çalışmaları α -fazının bağ uzunluğunun β 'ya göre daha değişken olduğunu ortaya koymuştur [28]. Çizelge 1.3 her iki formun özelliklerini ortaya koymaktadır.



Şekil 1.4. Si-N tabakalarının (a) α - Si_3N_4 , (b) β - Si_3N_4 [29]

Çizelge 1.3. α ve β - Si_3N_4 yapılarının kristallografik özellikleri [30]

Form	a (Å°)	c (Å°)	c/a	V(Å ³)	Yoğunluk (g/cm ³)
α - Si_3N_4	7,748	5,617	0,725	292	3,184
β - Si_3N_4	7,608	2,911	0,383	145,9	3,187

1.3. SiAlON Seramikler

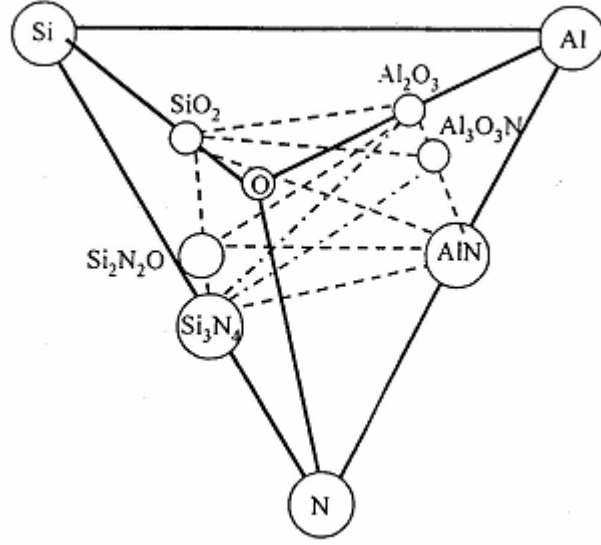
SiAlON seramikleri Japonya’da Oyama ve Kamigato ile İngiltere de ise Jack ve Wilson tarafından birbirinden bağımsız olarak keşfedilmiştir [31]. SiAlON, silisyum nitür üzerine kurulmuş geniş bir seramik alaşım sistemidir. SiAlON seramiklerinin keşfinden sonra, takip eden süreçte tamamen yoğunlaşmış

çok kristalli bünyeler basınçsız sinterleme tekniği ile üretilmiştir. SiAlON fazlarının çoğunluğu ortaya konmuş ve incelenmiştir. SiAlON fazları genel olarak: α -SiAlON, β -SiAlON, AlN polytypoid fazlar, O'-SiAlON ve bunların dışında birçok polikristalin fazlar, çoğu silikatlar (alüminyum silikatlar) ve oksinitrürler olarak tanımlanabilir [31]. SiAlON seramikler mükemmel yüksek sıcaklık, mekanik, ısı ve kimyasal özellikler sağladıklarından dolayı oldukça büyük ilgi alanı oluşturmuşlardır [32].

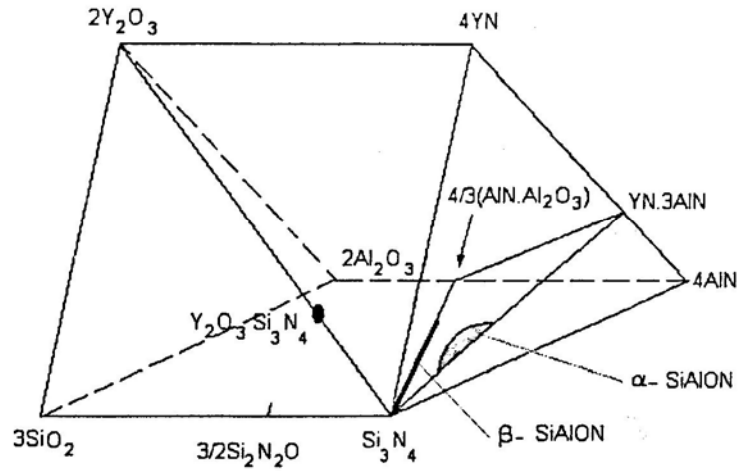
SiAlON seramikleri α ve β -Si₃N₄ üzerine kurulu, α ve β -SiAlON olmak üzere iki temel formu içerir. α -SiAlON birim hücresi dört tane Si₃N₄ hücresini içerir ve Me-Si-Al-O-N faz diyagramında Si₃N₄ 4/3(Al₂O₃.AlN)-MeN.3AlN iki boyutlu faz aralığında bulunur. Denge diyagramında α -SiAlON, Me iyonları ile stabilize olur. α -SiAlON'un homojenlik bölgesi Me_xSi_{12-(pm+n)}Al_(pm+n)O_nN_{16-n} formülü ile metal iyonu, Me^{p+} yi içerir. Bu durumda iki değişim mekanizması gerçekleşir. Birincisi n (Si+N) ile n(Al+O) yer değiştirmesi ve ikincisi pm(Al³⁺) ile pm(Si⁴⁺)'ün yer değişimidir. Şekil 1.5 Si-Al-O-N sistemini tetrahedral olarak göstermektedir. Şekil 1.6'da görüldüğü gibi α -SiAlON faz bölgesi Y-Si-Al-O-N sistemi içinde bulunur. Bir başka açıdan iki boyutlu faz alanında Y_xSi_{3-(3x+n)}Al_(3x+n)O_nN_(y-n) (burada 0.08 < x < 0.17 ve 0.13 < n < 0.31) bölgesinde α -SiAlON bulunur [33,34].

1.3.1. α -SiAlON Seramikler

α -SiAlON, α -Si₃N₄ birim hücresi üzerine kurulu bir katı çözeltilidir. Genel gösterimi M-Si-Al-O-N şeklindedir. Burada M: Mg, Li, Ca, Y, ve Ce'dan Lu'ya kadar diğer bütün nadir toprak elementlerini kapsamaktadır. α -SiAlON'un birim hücresinde iki atomlar arası boşluk vardır, bu boşluklara ilave atomlar girebilmektedir. α -SiAlON'un oluşumunda iki türlü yerdeğiştirme mekanizması görülür. İlk yer değiştirme, β -SiAlON'a benzer olarak Si ve N atomları eşit miktarda Al ve O atomları ile yer değiştirmesidir. İkinci mekanizmada ise, pm(Si⁴⁺) iyonu ile pm(Al³⁺) iyonu yer değiştirir [31].



Şekil 1.5. Si-Al-O-N sisteminin tetrahedral gösterimi [34]



Şekil 1.6. Y-Si-Al-O-N faz diyagramı [28]

Bu kısmı yer değiştirme sonucunda oluşan yük dengesizliği yapıya giren ve formülde M ile gösterilen katyon ile korunur. α -SiAlON'un genel formülü:

$$M_x Si_{12-(m+n)} Al_{m+n} O_n N_{16-n} \quad (1.1)$$

şeklinde. Burada x, yapıya ne kadar metal atomunun girdiğini m ve n değerleri ise Si₃N₄ yapısında meydana gelen yer değişiminin miktarını belirtir. X değeri m değerinin katyonun valansına bölünmesi ile elde edilir [20].

α -SiAlON'da sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaşır, ancak α -SiAlON'un basınçsız sinterlenmesi β -SiAlON'dan daha zordur, ve çoğu zaman sıcak presleme gerektirir. α -SiAlON'un oluşumu sırasında metal katyonları yapıya girdiğinden, sıvı faz miktarında azalma görülür. Bu durum yoğunlaşmanın zorluğunun bir sebebidir. Ayrıca bu özellik yüksek sıcaklık mekanik özellikleri açısından önemlidir, ancak çok fazla oranda katyon ilavesinde yüksek sıcaklık özellikleri oluşan sıvı fazdan dolayı kötü yönde etkilenir [20].

α -SiAlON geleneksel olarak eş eksenli tanelerden oluşur. Bu yapıdan dolayı çubuksu tanelerden oluşan β -SiAlON'a göre daha düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Öte yandan farklı boyuttaki atomlardan oluştuklarından ısı iletkenlikleri düşüktür. Bu sebepten ısı şok dayanımları β -SiAlON'lara göre daha kötüdür.

1.3.2. β -SiAlON Seramikler

β -Si₃N₄ yapısında eşit miktarda Al-O ile Si-N yer değiştirmesi sonucu oluşan katı-katı çözeltiliye β -SiAlON denilmektedir. Bu yer değiştirme sonucu hegzagonal yapı oluşur ve birim hücre boyutu artar. Al ve O'nin Si₃N₄'ün kristal yapısına girmesi ile kristal kafesi genişleyerek β -SiAlON yapısı oluşur. Başlangıçta, β -SiAlON'ların Si₃N₄'ten başlangıçta Al₂O₃'e kadar uzanan bir grup olduğu düşünülmüş fakat Lumby ve ark. Si₃N₄ ve Al₃O₃N₂ kompozisyonuna kadar bir grup içerdiğini ispatlamışlardır [35].

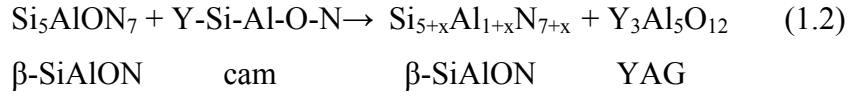
β -SiAlON'lar genel olarak $Si_{6-z}^{24-4z} Al_z^{3z} O_z^{2z} N_{8-z}^{24-4z}$ ($0 \leq z \leq 4.2$) formülü ile gösterilmektedirler. Bu formüllerde $z = 0$ olduğundan yapı Si₃N₄'dür. z değerinin artması ile katı çözeltide daha fazla Al ve O bulunur ve latis genişler. Sonuçta yapının yoğunluğu düşer. Sinterlenmiş β -SiAlON'un mikroyapısına bakıldığında iki farklı yapı görülebilmektedir [36]:

- β -SiAlON taneleri + camsı faz,
- β -SiAlON taneleri + kristalin YAG fazı.

Oluşan bu camsı faz yüksek sıcaklıkta (>1000°C) sürünme özelliklerinin kötüleşmesine neden olur. Yapıda kristal fazın bulunduğu durumda ise oda sıcaklığındaki mukavemet düşük olmasına rağmen halen bu mukavemeti koruyabilmektedir [37,38].

Ayrıca tüm katı-katı çözeltilerinde olduğu gibi, β -SiAlON'un buhar basıncı β -Si₃N₄'den daha düşüktür. Bu nedenle sistemde düşük sıcaklıklarda ergeyebilen camsı faz oluşturma eğilimleri β -SiAlON'a göre daha fazladır. Bu özellikle SiAlON seramikler için çok önemli bir avantaj sağlamaktadır [38].

β -SiAlON yapısında oluşan oksinitrür cam fazı uygulanan ısıl işleme ile kristalin hale dönüştürülmektedir. Camsı fazın kristalleştirilmesi ile itriyum alüminyum garnet kristal (YAG) fazı oluşturulmaktadır. Oluşan camsı faz ve kristalin fazın oluşumu aşağıdaki şekilde verilmektedir [39]:



1.3.3. O'-SiAlON Seramikler

O'-SiAlON fazı, silisyum oksinitrürün alümina ile reaksiyonu sonucunda oluşan 2M/3X çizgisinde SiAlON ile bağlantı yapan Si₂N₂O yapısında, daha geniş latis parametrelerine sahip bir fazdır. β -SiAlON gibi değişik oksinitrür karışımlarından elde edilebilir [40].

1.3.4. X-Fazı

X-fazı, Oyama ve Kamigaito [28] tarafından bulunan azot mullit olarak tanımlanan 3Al₂O₃.2Si₃N₄ fazı ile aynı kompozisyona sahiptir. Silisyum nitrür ve alüminanın reaksiyonu sonucunda β -SiAlON'un üretiminde az miktarda meydana gelen X-fazı genel olarak "Oyama fazı" veya "J-fazı" olarak tanımlanır. Bu fazın triklinik ve ortorombik olmak üzere iki tür modifikasyonu mevcuttur. Bu fazın üzerine çalışmalar halen devam etmektedir ve farklı formlarda kristal boyutları üzerinde değişik değerler elde edilmiştir [41].

1.3.5. Tetrahedral AlN-Politipleri

SiAlON sisteminde AlN köşesine yakın altı önemli faz vardır. Bu yapılar würtiz yapısına benzer yapılardır. Bu fazlar: 8H, 15H, 12H, 21R, 27R ve 2H'dir. Bunların yapıları birbirine çok benzemekle birlikte, AlN bileşimlerine sıkça görülen würtiz tipindeki yapılardır. Oluşan bu altı fazın her biri belirli bir katı çözelti aralığı içerir. Bu sistemin oluşumu metal ve metal dışı içeriklere bağlıdır [42].

1.3.6. α/β -SiAlON Kompozit Seramikler

α ve β -SiAlON seramiklerinin üstün özelliklerini birleştirmek amacıyla α/β -SiAlON kompozitleri geliştirilmiştir. α/β -SiAlON kompozitler α -SiAlON katı çözeltisi ile β -SiAlON fazı arasındaki bütün kompozisyonlardan oluşan toz karışımının sinterlenmesi ile oluşur. β -SiAlON fazı $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-z}$, $z \leq 0.8$ olduğunda oluşurken, α -SiAlON fazı ise $\text{M}_x\text{Si}_{12(m+n)}\text{Al}_{(m+)}\text{O}_n\text{N}_{(16-n)}$ ve $x \approx 0.35$ ve $n \leq 1.3$ değerlerinde daha kararlıdır. α/β -SiAlON yapısının oluşturulması camsı fazın miktarını azaltmaktadır. α/β -SiAlON kompozitlerin oluşumu α/β ve N/O oranına ve kararlılığı sağlayan katyona bağlıdır [43].

α/β -SiAlON kompozitler bileşenlerine göre daha kolay sinterlenirler. α/β -SiAlON kompozitlerin oluşumu için β -SiAlON oluşumundan daha yüksek sıcaklık gerekir uzamış β -SiAlON taneleri mukavemet ve kırılma tokluğunu artırırken α -SiAlON taneleri sertliği belirler. α/β -SiAlON seramiklerin yüksek sıcaklık mukavemetleri oldukça iyidir. α -SiAlON fazı sadece yüksek sıcaklıklarda kararlıdır ve düşük sıcaklıklarda β -SiAlON veya camsı fazlara dönüşür. Bu dönüşüm küçük yarıçaplı katyon ilavesi ile engellenir bu dönüşümün sonucunda elde edilen ürün mekanik özellikleri belirler [43].

Birçok iyi özelliklere rağmen α/β -SiAlON, malzemelerinin 1400°C üzerindeki özelliklerinde sorunlar oluşmaktadır. Sistemdeki tane sınırı fazı sürünme ve oksidasyon davranışlarını etkilemektedir. β -SiAlON yapısında Al-O ve Si-N yerdeğiştirmesi sonucu α -SiAlON'da metal oksit ilavesi ile iki büyük

boşluğun doldurularak, α -SiAlON'ların kararlı yapılması ile α/β -SiAlON'lar üretilmektedir [43].

Değişik kompozisyonlarda malzeme üretiminin sebebi, Mandal ve ark. tarafından $\sim 1450^\circ\text{C}$ 'den sonraki ısıtma işlemi ile α -SiAlON \rightarrow β -SiAlON faz dönüşümü ile açıklanmıştır. Bu araştırmacılar özellikle oksijen zengin SiAlON malzemelerinde sinterleme sıcaklığında α -SiAlON oluştuğunu ve kararlı hale geldiğini 1450°C 'deki ısıtma işlemi boyunca artan z değeri ile β -SiAlON'a dönüştüğünü belirtmişlerdir. Hızlı soğuma ile α 'ca zengin bir faz oluşurken, yavaş soğuma ile α içeriğinin azaldığı gözlenmiştir [44].

1.4. Fonksiyonel Aşamalı Malzemeler

Fonksiyonel aşamalı malzemeler metalik ve seramik ve bunların bileşenlerinden oluşurlar. Bu malzemeler termal, mekanik ve benzeri özellikleri iyileştirmek için geliştirilmiştir [45]. Geleneksel kompozitlere göre daha homojen yapılar oluşturmaktadırlar, ayrıca daha üstün özellikler sağlamaktadırlar. FAM'lar oluşturdukları bileşenlerden daha iyi özellikler sağlarlar. Örneğin bir metalik bileşenin tokluğu ve seramiğin refrakterliği bir fonksiyonel aşamalı yapıda birleşir. FAM'lar genel olarak aşınma dirençli yapılarda, aşındırıcı parçalarda, roket başlıklarının korunmasında, ısı değiştirici tüplerde, termoelektrik jeneratörlerde, ısı-motoru bileşenlerinde, füzyon reaktörü için plazma yüzeylerinde ve elektriksel olarak yalıtkan metal-seramik bağlantılarında kullanılırlar [46]. Literatür olarak FAM tanımı ilk olarak Japonya'da 1984 yılında ortaya çıkmıştır. 1984 yılından sonra FAM ince filmler üzerinde oldukça fazla araştırma yapılmıştır. FAM'ların kullanımı genelde kütle halinde kullanımları içermektedir. Böyle yapılarda sürekli bir aşamalanma profili istenmektedir [47].

Temel olarak FAM'ların üretiminde iki yöntem izlenmektedir. Bunlardan birincisinde lamine türü malzemelerde aradaki keskin sınırın azaltılması ve ikincisi ise ikincil fazın diğeri içinde rasgele veya düzenli olarak aşamalı özellikler oluşturacak şekilde yayılmasıdır.

1.4.1. Fonksiyonel Aşamalı Malzemelerin Sınıflandırılması

Fonksiyonel aşamalı malzemelerde yapı ve kompozisyon malzemelerin özelliklerini iyileştirmek amacıyla değiştirilir. Homojen olmayan yapıda mekanik ve yapısal özellikler aşamalı olarak değişir. Uygulama alanlarına göre FAM'ların basit bir sınıflandırılması yapılabilir. Örneğin biyomalzemeler, ısıl bariyer kaplamalar ve aşınma dirençli malzemeler gibi. Ayrıca FAM'lar monolitik ve kompozit olarak sınıflandırılabilir. Monolitik FAM'lara örnek karbürler (TiC, SiC), borürler (TiB₂, ZrB₂, NbB₂), silisidler (MoSi₂, TiSi₂) ve bazı intermetalikler (TiN, TiAl, NiAl, CoAl) olarak verilebilir. Kompozit FAM'lara seramik-seramik (PNN, PZT, Al₂O₃ / ZrO₂), seramik-metal (TiC/Ni, Al₂O₃/Ti), metal-metal (W/Cu, W/Mo), polimer-seramik (epoksi reçine/ karbon fiber) olarak örneklenebilir [48].

1.4.2. FAM'ların Diğer Mühendislik Malzemelerine Göre Üstünlükleri

FAM'lar diğer mühendislik malzemelerine göre çok yeni bir malzeme sınıfıdır. Tek fazlı malzemeler ve kompozitler ile karşılaştırıldığında FAM'ların birçok avantajları vardır. Tek bileşenli malzemelerde tek fazdan dolayı özelliklerin herhangi bir şekilde değişimi mevcut değildir. Bu tip malzemeler eğer istenilen özellikleri bu monolitik halleri ile sağlıyorsa kullanım alanı bulabilirler. Kompozitlerde ise heterojen yapıdan dolayı oluşan kalıntı gerilmeler gibi özellikler dezavantajlar oluştururlar [49,50].

FAM'ların bir diğer avantajı malzemelerin kullanım ömrünü uzatmaktadır. Ayrıca FAM'lar ile ağırlık modülü oldukça düşük malzemeler üretilebilmektedir. Örneğin uzay mekiklerinde 10 cm kalınlığında bir seramik malzeme kullanılarak 1300°C'de kullanılan bir malzeme, yerine kullanılan FAM ile bu kalınlık 1 cm'ye indirilmiştir bu durum FAM'ların etkinliğini gösteren kayda değer bir örnektir [50,51].

FAM'lar birçok ısıl uygulama alanına sahiptirler. Tek fazlı tabakalar çok kuvvetli bir şekilde bağlanmışlardır. İki fazın birleşmesinden kaynaklanan ısıl

genleşme katsayısı uyumsuzlukları FAM'ların üretimi ile ortadan kaldırılmıştır. [50,51].

FAM'lar kullanılarak motorların ve jeneratörlerin ağırlık ve boyutları azaltılabilmektedir. Bunun yanında FAM'ların bir dezavantajı üretim maliyetinin diğer malzemelere göre daha yüksek olmasıdır. Bu malzemelerin üretim maliyetleri düştükçe kullanılabilirlikleri artmaktadır.

1.4.3. FAM'ların Kullanım Alanları

FAM'lar yüksek sıcaklık dayanımı, oksidasyon direnci, ısıl şok dayanımı, aşınma direnci, kırılma tokluğu gibi özelliklerden birini veya birkaçını aşamalı olarak sağlarlar. Örneğin uzay araçlarında yüksek sıcaklıkta yüzeyden içeri doğru iyi bir tokluk istenirken ısıl gerilmeler minimuma indirilmiştir. Bu amaca yönelik olarak FAM'lar üretilmiş ve uygulama alanı bulmaktadır [49].

Biyomedikal uygulamalarda malzeme yüzeyi FAM'lar ile kaplanarak kırılmaya ve aşınmaya karşı direnç sağlanabilmektedir. Zırh amaçlı uygulamaları için düşük yoğunlukta sert ve tok malzemelere ihtiyaç vardır. Bu uygulamalar için kullanılan FAM'larda sertlik yüzeyden itibaren aşamalı olarak azalır. Ayrıca FAM'lar kesici uç takımları olarakda kullanılabilir. Aşağıda FAM'ların bazı kullanım alanlarına örnekler verilmektedir [52].

1.4.3.1. Termal Bariyer / Oksidasyon Dirençli Kaplamalar

Bir metalik altlık üzerine refrakter seramik malzemenin çeşitli yöntemlerle kaplanmasını içerir. Bu tür kaplamalarda aşamalı ara tabaka iyi bağlanmayı sağlamak ve termal genleşme katsayısı uyumsuzluğundan kaynaklanan gerilmeyi minimuma indirmek amacıyla kullanılan fonksiyonel aşamalı malzemenin oluşur. Bu uygulamalara örnek olarak zirkonya bir nikel-krom alaşımı üzerine püskürtme yöntemi ve SiC, bir karbon/karbon kompoziti üzerine kimyasal buhar çöktürme ile kaplanır. Bunlar bu uygulamalar için oluşmuş FAM kaplamalara örnektirler. Aşamalanmış ara yüzeyin kompozisyon profili dikkatle kontrol altında tutulmalıdır. Bu özellikler kontrol edilirken, ısı direnci, oksidasyon direnci, ve

mekanik kırılma tokluğu özellikleri kontrol edilmelidir. FAM kaplamalar güç jeneratörleri için yanma verimliliğini artırmak maksadıyla türbin bıçakların kaplanması için kullanılabilmektedirler. Bu FAM'lar gelecek olarak enerji tasarrufu sağlayıcı malzemeler açısından ümit vaat etmektedirler. FAM kaplamalarda uzun termal yorulma zamanı oldukça önemlidir. Bu tür kaplamalarda kırık oluşumu ve kırığın durdurulması mekanizması arayerde aşamalanmış yapının lamine olması ile sağlanır [52].

1.4.3.2. Kesici Takımlar

Japonya'da Junitomo şirketi aşınma direnci geliştirilmiş ve uzun kullanım ömrü olan fonksiyonel aşamalı sementede edilmiş karbürler üretmiştir. TiCN-WC-Co-Ni alaşımı kontrollü azot atmosferinde sinterlenerek kobaltın bağlayıcı faz olduğu TiC-TiCN-WC aşamalı yapısı üretilmiştir. Üst kısımdaki TiC fazı daha sert ve aşınma dirençli, içteki WC, zengin faz olarak tokluk özelliği sağlamaktadır. Yüzeyde bağlayıcı faz olarak kobalt bulunmakta fakat bağlayıcı TiC tabakasından itibaren konsantrasyonu artmaktadır. Bu durumda termal genişleme katsayısında bu yüzeyden itibaren aşamalanmanın oluşması sağlanmaktadır. Termal genişleme katsayısındaki bu aşamalanma TiC üst tabakasından basma gerilmeleri oluşturur. Bu gerilmeler malzemenin kırılma tokluğunu artırarak malzeme ömrünü uzatır [51,52].

Bir diğer sementede edilmiş karbür, WC-TaC-NbC-Co içeren karışımdır. Bu sistem gözenekli bir yapı oluşturmak için sinterlenmiştir. Daha sonra Ni çözültüsü içerisine batırılarak emdirme sağlanmıştır. Emdirme işleminden sonra azot atmosferinde sinterlenmiştir. Yüzey bölgesinde az kobalt içeren kaba taneli bir yapı oluşurken, merkezde aşamalı bir yapı oluşmuştur. Sertlik yüzeyde en yüksek ve tokluk içeri doğru artmaktadır. Bu yapılar, özellikler açısından aşamalanma ile kesme performansı ve uzun ömür sağlarlar [47].

Elmas / SiC kesici takımları yüksek aşınma direnci ve uzun kullanma ömrü sağlayan bir diğer fonksiyonel aşamalı kesici uç malzemeleridir. Bu FAM'lar bağlayıcı bir mikro çatlaklardan oluşmuş arayüzey içerir. Elmas kısım ile SiC bir aşamalanmış ara yüzey kullanılarak birleştirilmiştir. Burada SiC

geleneksel sinterleme yöntemi ile poroz olarak üretilir. Gözenekli yapı soğuma ve ısıtmadaki gerilmeleri minimuma indirir [52,53].

1.4.3.3. Termoelektrik Malzemeler

Aşamalandırılmış taşıyıcı bileşimi ile elektronik malzemelerin verimlilik değerinde belirgin gelişme sağlanmıştır. Verimlilik ve sıcaklık eğrisi taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak yüksek sıcaklık bölgesine doğru kayar. Taşıyıcı konsantrasyonu malzeme içerisinde aşamalı olarak değişir. Bu malzemelere örnek tabakalı BiTe/PbTe/SiGe arayer aşamalandırılmış tabakalar içeren malzemelerdir [52,53].

1.4.3.4. Optik Filmler

Malzemede dalga boyuna göre refraktif indeks aşamalanmıştır. Bu filmler SiO₂-TiO₂ yapısından oluşmaktadır. Sistemde kırılma indisi ve iletim oluşmuştur. Oldukça dar bir bant aralığında sistem çalışabilmektedir. Bu fonksiyonel aşamalı malzeme optik film bant geçişli filtre olarak geleneksel optik filtrelerin yerine kullanılabilir [46,47].

1.4.4. Fonksiyonel Aşamalı Malzemelerin (FAM'ların) Üretim Yöntemleri

FAM üretiminde kullanılan prosesler iki grupta incelenir. Bunlardan birisi yapısal proseslerdir. Bu proseslerde iki veya daha fazla bileşen aşamalandırma sağlamak amacıyla fiziksel olarak bir araya getirilmiştir. İkinci olarak karıştırılmış homojen tabakaların istiflenmesi ile kompakt FAM'lar üretilmiştir.

FAM'ların üretiminde teknolojik zorluklar ile karşılaşmaktadır. Bu problemlerden birisi, kuruma ve sinterleme esnasında bileşenlerin termal genişleme farklılıklarından dolayı büzülme kaynaklı tabakalarda çatlak oluşumu ve çarpılarak oluşan eğilmelerdir. Ayrıca farklı tabakaların farklı sinterleme sıcaklığı gerektirmesinden dolayı uygun sıcaklığın seçilme zorluğudur [45].

FAM'ların hazırlanmasında en önemli amaç çok iyi kontrollü kompozisyon, doku, yapı ve diğer gerekli dizayna göre homojen dağılımının sağlanmasıdır. Çizelge 1.4 kullanılan bazı FAM üretim yöntemlerini göstermektedir.

Çizelge 1.4. FAM üretim yöntemlerinin sınıflandırılması [52]

Üretim prosesi	Aşamalı malzeme	Uygulamalar
Kıvılcım plazma sinterleme	Poliamit/Cu Hidroksiapatit/Ti WC/WC-Co	IC altlık Suni kemik kesme takımları
Tane birleştirme	Çelik bilyalar BiSb	Termoelektrik aygıtlar
Yanma sentezi	TiB ₂ -Si/elmas	Isı havuzu Kesme takımları
Tekrar edilmiş taban kaplaması içeren sol-jel prosesi	Ti _{1-x} V _x O ₂ (x=0-0.2)	Geniş aralıklı görünür ışık içeren solar hücre elektrodu
Plazma spreyleme	Si-Ge-P(1-3 atomik %)	Kontrol sistemleri
Prekürsör prosesi	Mo-Si-C-N	Oksidasyon dirençli C/C kompozit kaplamalar
Porlu yapılara doğru infiltrasyon prosesi	BaTiO ₃	Dielektrik malzemeler
Polimer yapılar içine spreycöktürme	Kordierit/Müllit	Kömür generatörleri için filtreler termal şok dirençli
Lazer CVD	SiC/C	Oksidasyon dirençli kaplamalar
Döküm ve difüzyon	PMMA/SAN	Gaz membranlar
Elektroforetik çöktürme	Fe ₂ O ₃ /YS ₂ Fe ₂ O ₃ /ZnFe ₂ O ₄	Seramik kaplamalar
Kendiliğinden yapılanma ve çözme sentezi	PVA/PVD PMMA/PEG PP/PEG PMMA/PVA	Süper büyük alanlar kaplanması
Paketleme sertleştirilmesi	Ti-43Al-SCr	Oksidasyon dirençli malzemelerde
Vulkanizasyon ve düzenleme	Butil lastik	Geliştirilmiş nem kapasitesi
Filtrasyon sinterleme	Hidroksiapatit	Biyo uyumlu malzemeler
Merkezkaç oluşumu	Al/Al ₃ Ni Al/Al ₃ Fe	Aşınma dirençli malzemeler
Hidrotermal elektrokimyasal sentez	BaTiO ₃ /SrTiO ₃ TiSrTiO ₃ /BaTiO ₃ /Ti	DRAM kapasitörler

1.5. Şerit Döküm ve Özellikler

Şerit döküm yöntemi geniş alanlı, ince ve düzgün seramik parçaların üretiminde kullanılır. Bu yöntemin avantajı 1-30 mils (25-750µm) kalınlığında parçaların üretilebilmesidir. Mikro elektronik alanındaki gelişmeler, düz ve

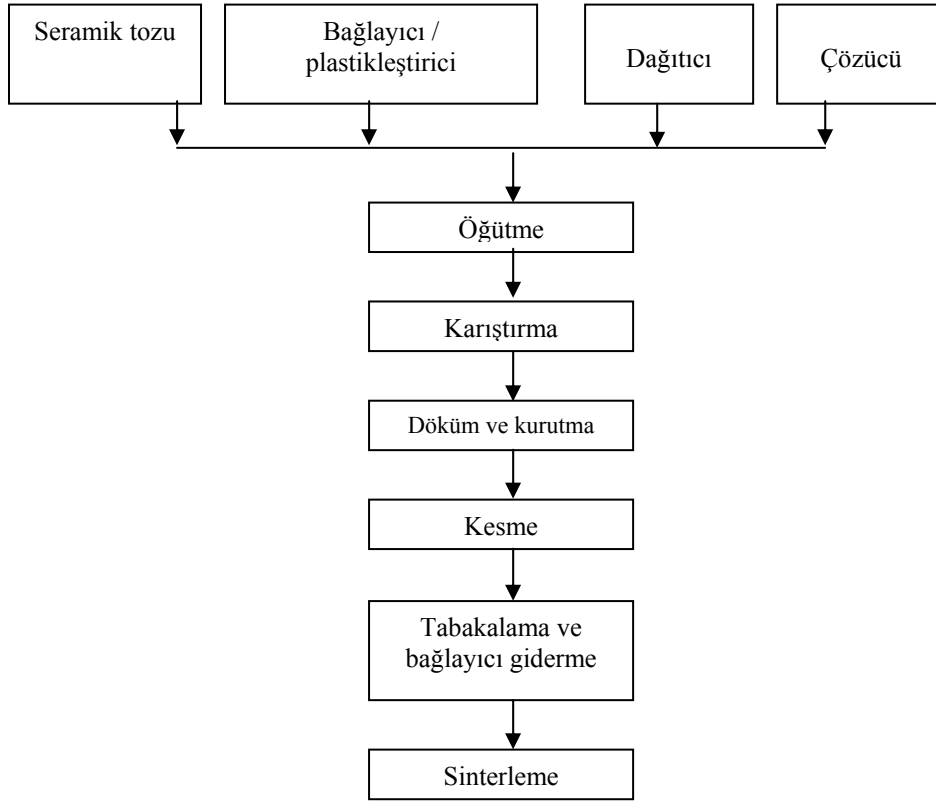
iletken olmayan devre altlıklarının önemini arttırmıştır. Bu altlıklar mekanik mukavemet gerektirir. Bu malzemelerden sıcaklık dayanımı istenir. Altlık kabul edilebilir seviyede termal iletkenliğe sahip olmalıdır. Ayrıca kimyasallardan etkilenmemelidir. Bir diğer gereksinim, yüksek derecede yüzey düzgünlüğüdür ve kolay şekil alabilmeleridir [56]. Bu özellikler şerit döküm yöntemi ile sağlanabilmektedir.

Şerit döküm veya doktor bıçağı tarihi mimariyi içerir. Şerit döküm, ilk olarak 2. Dünya Savaşı sırasında dielektrik malzemelerin üretiminde kullanılmıştır. Özellikle alüminyum oksit ve berilyum altlıkları üretmekte kullanılan yöntem doktor bıçağı yöntemidir. Bu altlıklar üzerine ince metal filmler dökülmüştür. İletkenlik için, nikel, krom ve altın gibi metaller kullanılır. Bu yöntem, Howalt ve arkadaşları tarafından 1947 yılında keşfedilmiştir ve Glenn Howatt, şerit dökümün patentini almıştır [56, 57].

Bu yöntem diğer geleneksel seramik proseslerinden ziyade slip döküm yöntemi ile ilişkilidir. Bu yöntem buharlaşmayı içerirken, slip döküm soğumayı içerir. Şerit dökümün bir takım sınırlamaları bulunmaktadır. Bunlar, kalınlık ve üç boyutu olan şekillerin preslenebilmesi olarak verilebilir. Şerit döküm kapasitörlerin, dielektriklerin, piezoelektriklerin, kalın ve ince film altlıkların yapımında yaygın olarak kullanılır. Bu metotla kurşun-zirkonyum-titanat (PZT), lantanyumla dop edilmiş kurşun-zirkonyum-titanat (PLZT), baryum titanat ($BaTiO_3$), steatit, forstearit, porselen, cam, magnezyum-nikel-kobalt termistör malzemeler, ferritler, silisyum karbür varistörler ve kalsiyum-alüminyum-silikat bileşikleri üretilmektedir [57]. Son zamanlarda Si_3N_4 bazlı seramiklerde bu yöntem ile üretilmektedir [17].

1.5.1. Şerit Döküm Prosesi

Şekil 1.7 şerit döküm prosesinin akım şemasını göstermektedir. Proseste ilk basamak uygun çamurun hazırlanmasıdır. Defloküle (dağıtılmış) toz karışımı içeren çamur, bağlayıcı ve plastikleştirici ilave edilerek üretilir. Bıçağın altından çamur akar ve şerit oluşur.



Şekil 1.7. Şerit döküm prosesi akım şeması [58]

Döküm sırasında doktor bıçağı, bir cam altlık üzerine yerleştirilir ve doktor bıçağının plakası kaldırılıp indirilerek şerit kalınlığı ayarlanır. İstenilen kalınlıkta elde edilen altlık kurutulur. Dökümden sonra cam ısıtılarak malzeme sıyrılır. Oluşan film yüzeyindeki bıçak hareket ettirilerek yaş seramik tabakalar altlıklardan ayrılarak istenilen boyuta göre kesilirler. Kesme işleminden sonra oluşan şeritler kurutulur. Kuruyan şerit, elastikimsi, bükülebilir ve çok fazla yapışkan olmayan yüzeye sahiptir [58].

Üretilen ürün tek bir tabaka olabileceği gibi çoklu tabakalardan da meydana gelebilir. Altlık malzemeleri sinterleme ile yoğunlaşır. Süreçte kullanılan ilaveler, su/çözücü, dağıtıcı, bağlayıcı, plastikleştirici ve yüzey aktif maddeleri içerir. Sürekli istenilen özellikte şerit üretmek için her bileşen dikkatli bir şekilde karakterize edilmeli ve her basamak kontrollü şartlar altında uygulanmalıdır [59].

1.5.2. Toz özellikleri

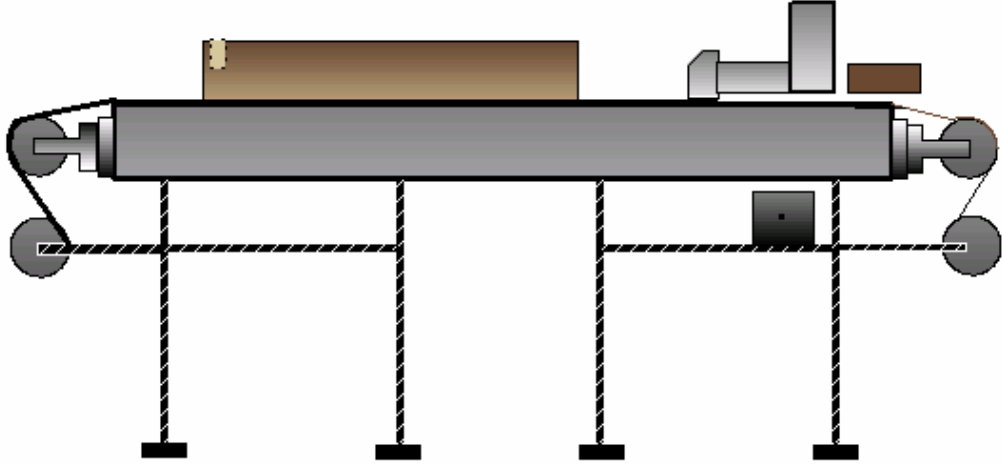
Seramik toz süreçlerinde ilk basamak toz hazırlamadır. Son ürünün özelliklerinin iyi olması için kullanılan tozlar yüksek kalitede olmalı ve toz hazırlama yöntemi ve özellikleri iyi kontrol edilmelidir. Genel olarak tozun tane boyutunun şerit döküm için 0,5-5 µm boyut aralığında olması istenir. Kimyasal olarak her bir tane aynı özelliklere sahip olmalıdır [60].

Bütün seramik süreçleri için başlangıç tozunun karakterizasyonu oldukça önemlidir. Seramik tozları için önemli parametreler ortalama tane boyutu ve dağılımı, yüzey alanı ve safsızlık seviyesidir. Tozların ideal boyutu ne olmalıdır, sorusunu genel olarak cevaplamak mümkün değildir. Fakat, toz boyutunun çok küçük olması, reaksiyon yüzeyini arttıracığından sinterlemeyi kolaylaştırmaktadır. Dolayısıyla, daha düşük sıcaklıklarda veya daha kısa sürede reaksiyonun gerçekleşmesi önem taşımaktadır. Bu durum, özellikle yoğunlaşma için önemlidir. Tozların belli bir boyutta olmasından çok, belirli bir boyut dağılımı göstermesi tercih edilmektedir. Bu nedenle, üretilen seramik tozlarının boyutları mutlaka analiz edilmelidir. Ayrıca kullanılan toz tane boyutu dispersiyon özelliklerini etkiler. Örneğin çok düşük veya çok yüksek tane boyutu topaklanma oluşturur [50].

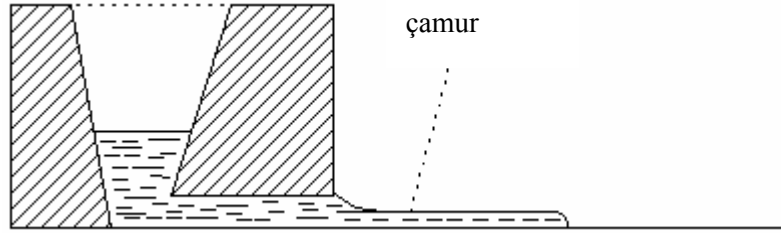
1.5.3. Döküm Prosesi

Şekil 1.8 şerit döküm makinesini şematik olarak göstermektedir. Şerit dökümde kullanılan çamurun özellikleri tekrar ve kontrol edilebilir olmalıdır. Döküm çamuru, kayma incilmesi davranışı gösterir. Ortam sıcaklığı viskozite üzerinde oldukça büyük etkiye sahiptir ve bu yüzden çamurun sıcaklığı kontrol edilmelidir [56].

Şerit kalınlığı, taşıyıcı üzerindeki bıçağın yüksekliği, taşıyıcının hızı ve kuruma çekmesi ile doğrudan alakalıdır. Şekil 1.9' de şerit dökümün akış modeli ve şekil 1.10' de doktor bıçağı modeli gösterilmektedir. Bıçak altındaki akış basıncı hareketli yüzey tarafından sağlanmaktadır [56, 58].



Şekil 1.8. Endüstride şerit döküm makinesi [56]



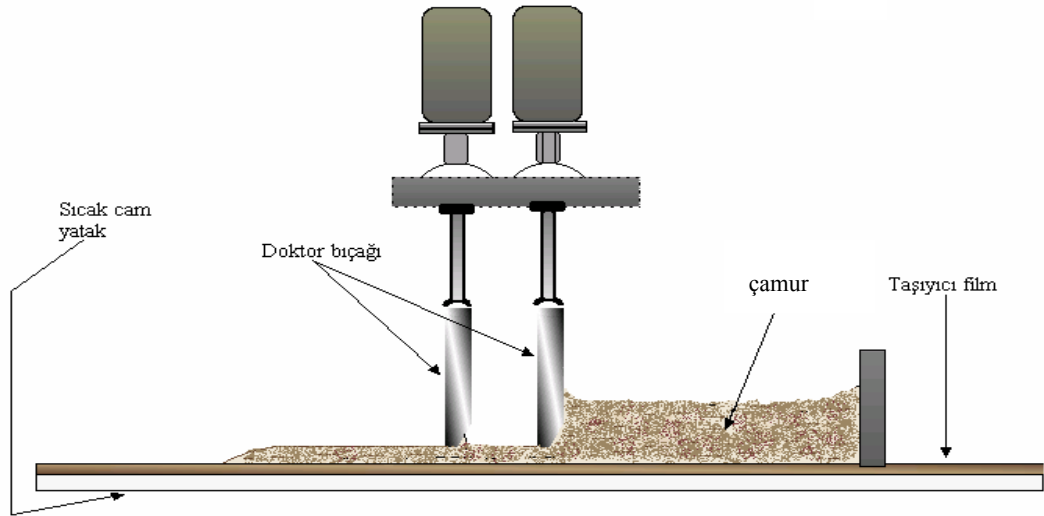
Şekil 1.9. Şerit döküm akış modeli [56]

Şerit döküm süreçte tekniğinde çamur hareketli yüzey üzerine yapılmakta (genellikle ince asetat selüloz filmi, teflon, Mylar, selofan ve temperlenmiş cam) ve çamur pürüzsüz uzun kanatla kontrollü kalınlığa kadar dağıtılmaktadır. Çözücünün alınması buharlaşma ile gerçekleşir. Buharlaşma, kontrollü ısıtma veya hava akışı ile sağlanır [56, 58].

1.5.4. Kurutma İşlemi

Çamur film, kuru bir tünelin içinden hareket ederken çözücünün buharlaşması ile viskoelastik şerit oluşur. Viskoelastik şerit, kurutucu tünel boyunca çözücü buharlaşması ile kurutulur. Şeridin taşıyıcıya yapışması, çatlak oluşumunu önlemek için yeterli olmalıdır. Fakat ayrılma esnasında problem teşkil etmemelidir. Kurutma derecesi çözücü konsantrasyonu ile değişir. Sıcaklık,

çözücünün kaynama noktasına göre ayarlanmalıdır. Taşıyıcı ile aradaki adezyon kıvrımlaşmayı azaltacak seviyede olmalıdır. Kuruma derecesi yüzeyde çözücü bileşimi ile etkin sıcaklık ile ilişkilidir. Başlangıç buharlaşması oldukça yavaştır. Çünkü daha fazla çözücü bulunmaktadır ve hava soğuktur. Bu kademedeki dikkat edilmesi gereken hava kabarcıkları içeren bir kabuğun oluşmamasıdır. Sıcaklık çözücü sisteminin kaynama noktasının altında olmalıdır. Kuruyan yüzey ile sıvı arasındaki kapiler kuvvet, taşınımı sağlar. Büzülme çözücünün buharlaşması ve taneciklerin birbirine yaklaşması ile gerçekleşir. Büzülme kalınlık boyunca meydana gelir. Şerit kalınlığı genelde bıçak yüksekliğinin yarısıdır. Partikül çökmesi kurutma boyunca gözlenmez. Plastikleştiricinin taşınması kuruyan yüzeyde kurutma boyunca gerçekleşir. Yüksek moleküler ağırlığa sahip bağlayıcılar ve köprüleme flokülasyonu sağlayan bağlayıcılar zor hareket ederler. Viskoelastik şerit kurutma ile birlikte daha elastik hale gelir ve kuru, esnek şerit makaraya sarılır [60].



Şekil 1.10. Son zamanlarda geliştirilmiş bir doktor bıçağı prosesi [56]

1.5.5. Bağlayıcı Giderme ve Sinterleme

Başlangıçta hazırlanan çamura sonuçtaki şeride mukavemet ve elastiklik kazandırmak amacıyla bağlayıcı ve plastikleştirici gibi organikler ilave edilir.

Bu ilavelerin sistemden uzaklaştırılması ve seramik tozunun bir bünye halinde kalması beklenir. Bağlayıcı giderme üç kademedede gerçekleşir:

- bozunma ürünlerinin oluşumu
- yüzey difüzyonu
- buharlaşma

Bu kademededen önce polimerlerin buharlaşma sıcaklık ve aralıklarının belirlenmesi gerekir. Bu maksatla termo gravimetrik (TG) analizinin yapılması gerekir. Polimerlerin homojen şekilde minimum gözenek bırakarak sistemden uzaklaşması beklenen davranıştır. Bağlayıcı gidermeden sonra yoğunluğu artırmak için soğuk presleme (CIP) yapılması gerekir. Bu kademelerden sonra malzemeye yoğunluk kazandırmak için sinterleme yapılır [61].

1.5.6. Şekillendirme

Dökümü yapılmış şeridin kesimini yapabilmek için yüzeyi metalik çizgilerle işaretlenir. Bu süreçler temiz bir ortamda yapılmalıdır. Sert şerit işaretlenmiş yerlerden kesilir. Böylece belirli boyutlarda şeritler oluşur.

1.5.7. Kontrol

Şeridin önemli özellikleri, gerilme davranışı, sıkıştırılabilirlik, tabaka bağ mukavemeti ve gaz geçirgenliğidir. Elastiklik modülü ve tokluğa, basit gerilme testiyle karar verilir. Test esnasında atmosfer ve çevre sıcaklığı iyi kontrol edilmelidir. Plastik yapı ve gözenekli yapı deformasyona izin verebilir [56].

Oluşan hatalar, çatlaklar, düşük yoğunluklu bölgeler, büyük porlar ve yüzey pürüzlülükleridir. Çizelge 1.5'de şerit döküm sırasında oluşan hatalar belirtilmektedir.

Çizelge 1.5. Şerit dökümde oluşan hatalar [56]

Şeritte	Tabakada	Bağlayıcı giderme
Baloncuk	Tamamlanmamış birleşme	Tabakalanma
Topaklanma		Yüzeyde su kabarcığı
Yüzey kraterleri		Yazı kesmesi
Çatlak		
Büzülme		
Yazı kesilmesi		

1.6. Şerit Dökümde Kullanılan İlaveler ve Özellikleri

İlave olunan her bir maddenin oluşan çamurun reolojisi ve sonuçta oluşan şeritin özelliklerine etkileri vardır. Çizelge 1.6 bu ilavelerin özelliklerini vermektedir. Bu bölümde bu malzemelerin özellikleri ve etkileri açıklanacaktır.

1.6.1. Toz Özellikleri

Genel olarak seramik, metalik ve kompozit yapılarda kullanılan temel hammaddeler malzeme oluşturuçu tozlardır. Toz özelliklerinin üretim aşamasında kontrolü özellikle önemlidir. Şerit döküm proseslerinde kullanılacak tozun bazı özellikleri sağlaması gerekir. Gerekli mukavemeti, direnci, dielektrik özellikleri, kimyasal direnci ve diğer bazı özellikleri kontrol etmek için toz seçimi ve sentezi oldukça önemlidir [56, 62].

Genel olarak kullanılacak tozun tane boyutu, dağılımı ve şekli şerit döküm süreçleri için kontrol edilmelidir. Tane boyutunun şerit döküm için dar bir aralıkta değişmesi istenmez, daha çok geniş bir boyut dağılımı istenir. Tane boyut dağılımının aralığının çok düşük ve yüksek olduğu durumda iyi dispersiyon sağlanamaz. Şerit dökümde kullanılan diğer ilavelerin etkileşimi tane yüzey alanına bağlıdır ve tane yüzey alanı öğütme ve karıştırma verimliliğini etkiler.

Çizelge 1.6. İlave edilen katkıları ve fonksiyonları [63]

Katkı Maddesi	Fonksiyonu
Bağlayıcılar	Toz süspansiyonuyla karıştırılmış 10000-70000 molekül ağırlıklı polimerler : Kurutmadan sonra yaş şeride esneklik ve mukavemet verir. Örneğin: PVB ve PVA gibi.
Plastikliği arttırıcılar	Şekillendirme esnasında plastikliği arttırır. Bağlayıcı molekülleri başına çapraz bağlanması azaltan küçük-orta boyulu moleküllerdir. Bu şeridi daha katlanabilir yapar. Örneğin: polietilen glikol.
Dağıtıcılar	Toz yüzeylerindeki elektrik yükünü, dispersiyonu veya topaklanmayı kontrol eder. Seramik partiküllerin dağıtılmasına yardım eden, tipik olarak 1000-10000 molekül ağırlıklı polimer molekülleridir. Örneğin: izooktifenolpolietoksietanol (triton X-100).
Islatıcılar	Çözelti sistemi tarafından seramik tozun ıslanabilirliğini sağlayan küçük-orta boyutlu moleküllerdir.
Köpük kesiciler	Çeşitli organik maddelerdir. Köpükleşmeyi minimize etmek için kullanılırlar.
Suyu tutan maddeler	Presleme esnasında suyun yapıda kalmasını sağlar.
Sinterleme için ilaveler	Yoğunlaştırıcılar

1.6.2. Çözücüler ve Özellikleri

Şerit döküm işlemi bir akışkan mekanizmasını içerir. İlave olunan tozun bir sıvı gibi akması istenir. Bu durumu sağlamak için tozun bir sıvı içinde dağılması gerekir. Bu tür sıvılar dağıtıcı olarak adlandırılır. Sıvının tozu ve diğer ilaveleri homojen şekilde dağıtabilme karakterine sahip olması istenir. Şerit döküm mekanizmalarını çoğu su dışı çözücüler kullanılarak yapılır fakat su sisteminde de çok iyi dağılan tozlarda mevcuttur. Bu tür organik çözücülere

örnekler etanol, metanol, toluen, metil etil keton vb'dir. Çözücü seçiminde birçok faktör etkin olmaktadır, bunlar içinde en temel olanlarından bir tanesi çevre ve sağlık bakımından uygun olmasıdır. Ayrıca çözücünün seçiminde ilavelerin etkileri de büyüktür. Çözücüler diğer ilaveleri çözebilme kabiliyetine sahip olmalıdırlar. Kullanılan toz özelliklerine zarar vermeyen uygun çözücünün seçimi önemlidir [63].

Şerit döküm sisteminde bir tek çözücü kullanıldığı, birden fazla çözücüde karışım halinde kullanılabilir. Organik sistemlerde birden fazla çözücünün kullanılması oldukça yaygındır. Çok çözücü sisteminin kullanılması ile dağıtma kabiliyeti artırılabilir. Çoklu çözücü sistemlerinde şeridin kuruma özellikleri ve reolojik özellikler daha belirgin oranda kontrol edilebilir. Çözücülerin diğer içerikleri kolaylıkla dağıtabilmeleri, kolaylıkla buharlaşabilmeleri ve çevreye zararsız olmaları gerekir. Çözücülerin kuruma kabiliyetleri oldukça önemlidir. Su çözücü olarak organik çözücülere göre daha geç buharlaşır. Bu etkileşime rağmen hızlı buharlaşan çözücüler buharlaşma sırasında bir kabuk oluştururlar buda istenmeyen bir özelliktir. Bu yüzden çözücü ne çok hızlı ne de çok yavaş buharlaşmalıdır. Hızlı buharlaşmadan dolayı şeritte bölgesel sertleşme gözlenir. Metil etil keton bu tür çok hızlı buharlaşan çözücülerdendir. Metil etil keton içine etanol ilave olunursa buharlaşma hızı düşer. Çözücülerin birbiri ile kompozisyonlar halinde kullanılması durumunda her bir çözücünün birbiri içinde çözünmesi gerekir. Su dışı sistemlerde çözücüler oldukça saf ve su içeriğinden arındırılmış olması gerekir. Çözücüler karıştırıldıklarında tek bir sıvı gibi davranıyorlarsa bu karışımlara azetropik çözücüler denir [63]. Çizelge 1.7 şerit dökümde kullanılan bazı çözücülerini vermektedir.

1.6.2.1. Yüksek Polar Çözücüler

Çözünme sırasında yeni oluşan bağlar eskilerinden daha kuvvetli olurlar. Sistemde oluşacak entropi çözünmeyi sağlar. Örneğin katı şeker çok kuvvetli hidrojen bağları içerir ve toluen içinde çözünmez. Hidrojen bağları çözücü tarafından oluşturulan Van der waals bağlarından daha kuvvetlidir. Oluşan entropi

hidrojen bağlarını kırmaya yetmez. Bununla birlikte şeker su içinde oda sıcaklığında kolaylıkla çözünür. Bunun sebebi su ile şeker arasında hidrojen bağlarının oluşumudur [64].

Çizelge 1.7. Şerit döküm sistemlerinde kullanılan bazı çözücüler [62]

Su	Metil etil keton / %95 etanol
Metil etil keton / hidrolize olmayan etanol	Xylene / %95 etanol
Eksylene / hidrolize olmayan etanol	Metil etil keton / toluen
Metil etil keton / aseton	Toluen 1,1,1 triklorethan
TCE / hidrolize olmayan ethanol	TCE / hidrolize olmayan ethanol
TCE / %95 ethanol	TCE / MEK / etanol
TCE / aseton	Toluen / %95 ethanol
MEK / %95 etanol / butanol	MIBK / etanol
Toluen / etanol / cyclohexane	MEK / %95 etanol / cyclohexane
MEK / hidrolize olmayan etanol / cycloheksan	MEK / hidrolize olmayan ethanol
Xylen / cyclohexan	Butanol / izopropanol / xylen / nitropropane

Yeni bağlar oluştuğunda ve atomlar birbirine yaklaştığında, bu olay enerji verir. Oluşan enerji sistem içerisinde yayılır. Diğer taraftan bu enerji sistemde bağları uzatarak gerer ve zayıf yay yapılarının oluşumları gerçekleşir. Entropi değişimi sistemin serbestleşme enerjisinde değişime neden olur. Sistemin toplam enerjisi negatiftir. Moleküller arasında oluşan yay gerilir ve boşalır sonrasında salınım yaparlar. Sistemde fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar oluşur. Bu ikisi arasındaki fark fiziksel etkileşimde bağların daha zayıf olmasıdır. Bal mumunun erimesi ve kaynaması fiziksel reaksiyonlara örneklerdir. Asetik asidin su içinde çözünmesinde eski hidrojen bağları kırılır ve yenileri oluşur, bu oluşan bağlar Van der waals bağlarından daha kuvvetlidir. Bu etkileşim bir tür kimyasal reaksiyon olarak tanımlanır. Hidrojen bağları su içinde oldukça iyi çözünürlüğe sahiptirler. Sistemin serbestleşme enerjisi reaksiyonun yönünü belirler. Çözünme sırasında eski bağların kırılma oranı oluşacak yeni fazların oluşma derecesini belirler [63, 64].

Malzeme çözüldüğünde iyonik ve koordinasyon bağları da önem kazanır. Örneğin NaCl tuzu güçlü bir şekilde iyoniktir ve kolaylıkla su içinde çözünür.

NaCl su içinde daha güçlü iyonik bağlar oluşturur. Bu durum yönlennmeyi sağlar. Eğer yüksek oranda polar iseler, yeni iyonik bağlar oluşturamazlar. NaCl oldukça kuvvetli bağlar içerir ki toluen içinde çözünmez, çünkü toluen'in π elektronları yeterli oranda sodyum ve klor arasında iyonik bağ oluşturmaya yeterli değildirler. Çizelge 1.8 bazı maddelerin polarlık derecelerini göstermektedir [63].

Çizelge 1.8. Bazı maddelerin polarlık dereceleri [64]

Polarlık derecesi	Tipik katı	Tipik sıvı
Çok düşük	Balmumu	Yağ
Düşük	Naftalin	Toluen
Belirgin	PMMA	Aseton
Yüksek	PVA	Alkol
Çok yüksek	Tuz	HCl

1.6.2.2. Organiklerin Çözücülerle Etkileşimleri

Seramikçiler oldukça iyonik olan birkaç polimeri kullanırlar. Kullanılan polimerlerin çoğu oldukça iyonik veya oldukça polardırlar bunlara örnek PVA ve PVB'dir. Van der waals ve hidrojen bağları bir maddenin bir sıvı içerisinde çözünme karakterini belirler. Çözünürlük belli sayılarla belirtilir, bu sayılar çözünme parametreleri olarak bilinirler. Bu parametreler polarlığı ve hidrojen bağ eğilimini belirler [63].

Genel olarak kimyasal açıdan birbirine benzer maddeler (her ikisi alkol veya her ikisi eter) birbiri içerisinde daha kolay çözünürler. Örneğin PMMA karbonsal C=O gruplarını ester yapısında içerirken benzer yapıdaki aseton bu polimeri çözer. Bu çözünme sırasında polimerin moleküler ağırlığının yüksek olmaması gerekir. Kısacası çözücünden beklenen temel bazı özellikler Çizelge 1.9'da verilmektedir [56, 63].

Bu durum plastikleştirici seçiminde önemlidir. Örneğin PVB ve PEG bir ester oksijeni içerirler ve bundan dolayı PEG, PVB içerisinde çözünür. Böylece plastiklik sağlanır.

Çizelge 1.9. Çözücü özellikleri [56]

Diğer ilaveleri çözmelidirler
Düşük viskozite yüksek katı oranı içermelidirler
Daha az kabarcık oluşturmalarıdır
Yüksek buharlaşma kabiliyetine sahip olmalıdırlar
Sağlık ve çevre açısından güvenli olmalıdırlar
Düşük fiyat içermelidirler
Kullanılan toza kimyasal olarak zarar vermemelidirler

Organik kimyasalların birbiri içerisinde çözünmeleri için benzer polarlığa sahip olmaları gerekir. Örneğin PVB etil alkol içerisinde çözünür çünkü her ikisi de benzer polarlığa sahiptirler [64].

1.6.2.3. Hidrojen Bağının Etkileri

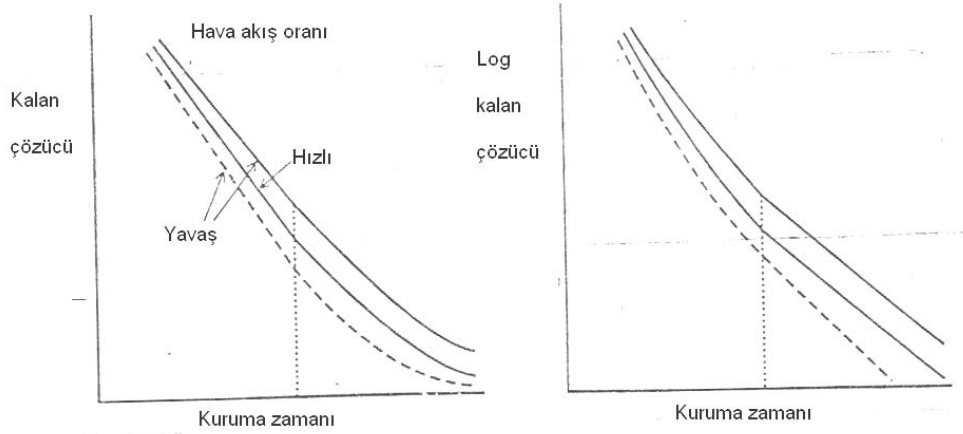
Suyun moleküler ağırlığı metan ile aynı olmasına rağmen, su metandan daha yüksek viskoziteye sahiptir. Metan yüksek basınç ve düşük sıcaklıkta sıvı formdadır. Su yapısında hidrojen bağı akışkanlığa karşı direnç gösterir. Bunun yanında metan hidrojen bağı oluşturmaz. Çoğu seramik tozları, hava ile etkileşimden kaynaklanan yüzeyde OH gruplarını içerirler. Böylece seramik tozları su ile kuvvetli hidrojen bağları oluştururlar. Bu yapılanma sistemin viskozitesini artırır. Daha fazla toz, daha fazla katı yükü ve daha yüksek viskozite oluşturur [64].

Hidrojen bağları su molekülleri arasında Van der waals bağlarından daha yüksek ilgi gösterirler. Suyun yüzey gerilimi bu yüzden metandan daha yüksektir. Yüksek yüzey gerilimi kabarcıkları stabilize eder. Su, toluen benzeri sıvılara göre öğütme veya karıştırma sırasında köpük oluşturur. Dağıtıcı köpüklenmeyi kontrol eder. Yüksek oranda hidrojen bağı içeren çözümler toluen gibi Van der waals bağları içeren, çözümlere göre buharlaşmak için daha fazla enerji gerektirirler. Çizelge 1.10 buharlaşma parametrelerini bazı çözümler için göstermektedir [62, 64].

Çizelge 1.10. Bazı çözücülerin termal özellikleri [65]

Çözücü	Buharlaştırma ısısı (Kal/g)	Kaynama noktası (°C)	Yanma noktası (°C)	Patlama limitleri % hacim
Su	540	100	-	-
Etanol	204	78	20	3-19
Di etil eter	84	35	40	1-37
Heptan	76	98	1	1-7
Tri klor etilen	57	87	-	-

Şerit dökümün milyarlarca dolarlık bir marketi oluşturduğu düşünüldüğünde çözücülerin buharlaşma karakterlerinin önemi ortaya çıkmaktadır. Su çok yavaş buharlaşan bir sıvıdır. Su sisteminde, yapıdaki hidrojen bağını kırmak için çok uzun süre gerekmektedir. Buharlaştırma ısısı, buharlaşma oranını kontrol eden önemli bir faktördür. Bu değeri referans kitaplarında bulmak oldukça zordur. Bu değer yerine kaynama noktası kullanılır. Kuruma iki temel kademe oluşur, bunlar: sabit oran kademesi ve azalma oranı kademesidir. Bu durum Şekil 1.11’de verilmektedir [63].



Şekil 1.11. Yeni şekillendirilmiş bünyenin kuruma oranları [63]

Bu şekilde kesikli çizgi, daha yavaş hava akışında daha yüksek sıcaklıklarda kuruma davranışlarını göstermektedir. İkinci kademe noktasal çizgiden sonra sıcaklık hızla artmaktadır. Kuruma sırasında aşağıdaki olaylar gerçekleşmektedir,

- çözücü yüzeye doğru difüze olur

- buharlaşma başlar
- çözücü havaya karışır
- bu basamaklardan ikincisi ve üçüncüsü en yavaş kademelerdir.

Birinci kademedede ıslak malzeme üzerinde sıvının uzaklaşması oldukça hızlıdır. Yavaş gerçekleşen reaksiyonlar hızı belirler. Sisteme ısı uygulayarak ve hava sirkülasyonu oluşturarak buharlaşma hızlandırılır. Bir kabuk şeklinde oluşmuş bağlayıcı filmi de buharlaşmayı yavaşlatır [56].

1.6.2.4. Çözücülerin Güvenilirliği

Çözücünün buharlaşmasını önleyen iki faktör vardır. Bunlar: hidrojen bağı ve yüksek moleküler ağırlıktır. Moleküler ağırlıkta artma kaynama noktasını artırır [63]. Yavaş buharlaşan çözücüler için seramik prosesleri açısından yanma problemi vardır. Örneğin klorokarbon çözücüleri yanıcı değildirler fakat zehirleyici özellikleri vardır. Diğer bir örnek propilen karbonattır, iyi bir çözücü olmasına rağmen seramik sektöründe pek fazla tanınmamaktadır. Şerit döküm makinesinde oluşan statik elektrik yanma tehlikesi oluşturur. Kuruma sırasında bir küçük kıvılcım çözücünün alev almasına neden olur. Özellikle toluen ve MEK'in çözücü olarak kullanıldığı şeritler döküm sistemlerinde yanma tehlikesi yüksektir. Son zamanlarda yanıcı olmayan tri klor etilen ve etanol karışımı bir çözücü geliştirilmiştir. Klor veya halojen içeren sistemlerde yanıcıdır [65].

Yanıcılığın belirteci alevlenme noktasıdır. Bu değer yanlış anlaşılmaktadır. Alevlenme noktası organik maddenin yanmaya başladığı nokta değildir. Bu nokta yeterli buharlaşmanın olduğu seviyedir. Örneğin etanol 20°C'de dahi yanmazken küçük bir kıvılcım ile yanma gerçekleşmektedir. Bazı organik sistemler zehirli olabilir ve çok az miktarlarda solunum yoluyla zehirlenme olur. Seramik sektöründe bu tür proseslerde havalandırma oldukça önemlidir. Bu tür zehirli maddeler için birçok sınırlama hükümetler tarafından ortaya konmuştur. Bazı maddeler çok az oranda zararlı olmazken, yüksek oranda zehirli olurlar. Toluen ve tri klor etan çözücülerin hayvanlar üzerinde denenmesi sonucu zehirli oldukları ortaya çıkmıştır. Bunların kullanımı yasaklanmıştır [65].

1.6.2.5. Fiyat Açısından Çözücülerin Değerlendirilmesi

Su çok ucuz bir çözücü olmasına rağmen, hızlı buharlaşan ve yüksek katı yükü sağlayan sıvılar tercih nedenidir. Örneğin tri klor etilen (TCE) ve etanol (EtoH) karışımı iyi bir çözücülük ve yanıcı olmayan özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bazı organik çözücüler çok ucuz olmalarına rağmen özellikleri oldukça kötüdür ve insan sağlığına zararlıdır [56, 63].

1.6.2.6. Çözücülerin Seramik Tozları ile Etkileşimleri

Seramik süper iletkenlerde, ferroelektrik malzemelerde hammadde olarak kullanılan alüminyum nitrür su ile etkileşime geçtiğinde su tarafından saldırıya uğrar ve özellikleri değişir. Bazı durumlarda toz yüzeyi hidrofobik adsorbe olmuş bir tabaka içerir. Alüminyum nitrür için silan veya sterik asit yüzeyi korumak için kullanılır. Fakat ince koruyucu tabaka öğütme sırasında zarar görür. Bu sistemde pH 6' da çalışarak alüminyum nitrürün hidrasyonu önlenir. Kullanılan çözücülerin seramik tozuna zarar vermemesi gerekir [56, 63].

1.6.3. Dağıtıcılar

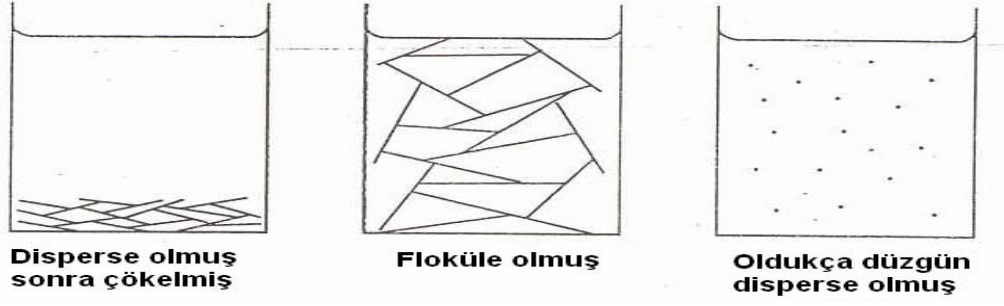
Dağıtıcılar seramik sektöründe oldukça önemli bir role sahiptirler. Dağıtıcı seramik tozlarının yüzeyini kaplayarak onların yüzey özelliklerini değiştirir. Seramik tozlarının yüzey yüklerini artırır veya azaltır. Dağıtıcılar seramik tozlarının üzerlerinde benzer yükler oluşturarak onların birbirlerini itmelerini sağlarlar. Aynı zamanda taneleri birbirinden uzak tutarak diğer ilavelerin kolaylıkla yüzeye adsorbe olmalarını sağlarlar, ortalama bir viskozite ile katı yükünü artırır, kullanılan çözücü miktarını azaltırlar, kuruma özelliklerini etkilerler, kolaylıkla sistemden uzaklaşarak kalıntı bırakmazlar [66].

Seramik toz sistemlerinde Van der waals tipi çekici kuvvetler tozların topaklanmasını (floküle) olmasını sağlarlar. Sıvı içerisinde seramik tozlarının yüzeyleri çok düşük ıslanma kabiliyetine sahiptirler. Dağıtıcılar seramik tozlarının katı-sıvı yüzey enerjisini düşürerek kolay ıslanma özelliği sağlarlar.

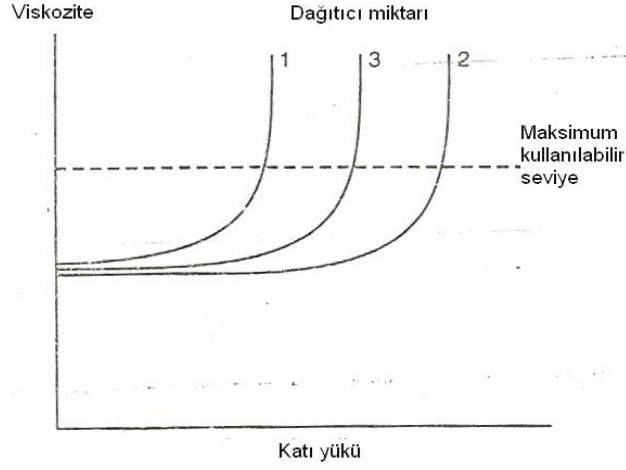
1 µm ile 5 µm arasında tane boyutuna sahip bir seramik tozu çok iyi bir şekilde bir sıvı içinde dağılmış (defloküle veya deaglomera) ise yer çekimi kuvvetinin etkisi ile birkaç saat sonra taneler kabın dibine çok sıkı bir paketlenme ile çökelirler. Bazen çözücü sistemde yağlayıcı görevi görür, böylece daha iyi paketlenme sağlanır [67].

Çözücünün yağlayıcı özelliğinin yanında dağıtıcılarda toz yüzeylerini kaplayarak tanelerin birbirlerini itmelerini sağlarlar. Şekil 1.12 etkin paketlenme oranlarını göstermektedir. Çok zayıf dağılmış (floküle olmuş) sistemler düşük paketlenme faktörü gözlenmektedir, bu durumda dağıtıcının tam olarak çalışmadığı söylenebilir. Çok ağır şekilde topaklanmış sistemlerde çökelmeyi gözlemek oldukça zordur. Bu durumda topaklar bütün kabı doldurur. Sediment yüksekliği dağıtıcının ne denli etkin olduğunu ortaya koyar. Sistemin tane boyutu da sedimantasyon üzerinde etkindir. Daha küçük taneler daha iyi disperse olur ve daha yavaş çökelirler. Yüksek sediment yüksekliği zayıf veya etkin olmayan dağıtıcıyı, düşük sediment yüksekliği iyi dağılmayı veya iyi çalışan dağıtıcıyı içerir [67].

Dispersiyonun etkinliğini belirlemek için ikinci yöntem çamurun viskozitesidir. Düşük viskozite daha iyi dispersiyon sağlar. Dağıtıcı oranı artırıldığında viskozite düşer bunun nedeni dağıtıcının toz yüzeylerine adsorbe olması ve tanelerin arasında itme oluşmasıdır. Minimum viskozite için gerekli dağıtıcı oranı birçok faktöre bağlıdır. Bu faktörler tozun yoğunluğu, spesifik yüzey alanı, dağıtıcı moleküllerinin büyüklüğü gibidir. Katı yükü üzerinde kullanılan dağıtıcı türü ve miktarı etkindir. Farklı katı yüklerinde farklı dağıtıcı oranları denenerek optimum viskoziteye göre oranlar ayarlanır. Şekil 1.13'de farklı katı yüklerinde farklı dağıtıcı ilavelerinin viskoziteye etkileri görülmektedir. Yüksek viskozite zayıf dağıtıcı etkinliğini gösterir. Bu durum topaklanmadan (aglomerasyon) kaynaklanır. Bu taneler arası bağlar tanelerin kolay hareketlerini zorlaştırır. Oluşan bu bağların kırılması zor olur. Yaş yoğunluk dağıtıcının efektifliğine bağlıdır [68]. Yığınsal yoğunluk topakların kırılmasının da bir göstergesidir. Sistemin viskozitesi arttığında yoğunluk düşer, bunun sebebi sulu sistemde kullanılan tozun yüzey alanının fazla olmasıdır. Bu durumda daha fazla dağıtıcı ilave edilir.



Şekil 1.12. Dağıtıcı etkisi ile çökelme davranışları [56]



Şekil 1.13. Dağıtıcı etkinliği için maksimum katı yükü testi sonuçları [74]

1.6.3.1. Anyonik Dağıtıcılar

Anyonik dağıtıcının negatif yüklü ucu toz partiküllerinin yüzeyine adsorbe olur. Bu halde taneler birbirlerini iterek elektrostatik olarak stabilize oluştururlar. Bu tür dağıtıcılar genelde polar olmayıp veya çok az polardırlar. Bunlar tozlar ile Van der waals bağları oluştururlar. Bu dağıtıcıların diğer uçları oldukça iyoniktir ve su içinde hidrojen başlığı oluşturur. Böylece polar olmayan maddeleri çekerler [67, 68].

1.6.3.2. Katyonik Dağıtıcılar

Bu tür dağıtıcılarda adsorbe olmuş yüzey pozitif olarak yüklenmiştir. Bu dağıtıcılar seramik tozlarına çok iyi bir şekilde bağlanmazlar. Bu tür dağıtıcılar asidik seramik çamurlarında daha çok kullanılırlar. Katyonik dağıtıcılar çok uygun ıslatıcılarıdır [67, 68].

1.6.3.3. İyonik Olmayan Dağıtıcılar

Bu dağıtıcılar kolayca iyonize olabilecek kadar polar değildirler. Bir uç genelde diğerinden daha fazla polardır. Böylece bu uç sıvı yüzeyine hareket eder. Suyun yüzey gerilimini düşürür, bunlar köpük giderici olarak kullanılırlar. Cam suyu olarak adlandırılan sodyum tetra silikat killer için yaygın olarak kullanılan bir inorganik dağıtıcıdır. Zayıf bir asit olduğundan su ile reaksiyona girer ve güçlü bir sodyum hidroksit bazı ve zayıf bir tetra silikat asidi oluşturur. Sistem sonuçta baziktir. Böylece kil negatif olarak yüklenir. Sistemde belli oranda polimerizasyon oluşur. Poli fosfat dağıtıcılarda benzer olarak polimerize olurlar. Bu dağıtıcılar çok iyi dağıtma özelliği sağlarlar ancak sinterleme sırasında inorganik kalıntılar bırakırlar. Bazı tuzlarda bu grup içinde yer alırlar [63, 64].

1.6.3.4. Sulu Sistemler ve Dağıtıcı Etkileşimleri

Sulu sistemde pH'ı artırmak veya azaltmak seramik tozlarının yüzey yüklerini etkiler. Organik dağıtıcının pozitif ve negatif iyonları seramik tozlarının yüzeylerine adsorbe olurlar. Büyük iyonlar küçük iyonlardan daha fazla adsorbe olurlar. Suspansiyon kuvvetli olarak asit olduğunda pozitif iyonlar daha fazla adsorbe olur ve toz yüzeyleri bu durumda pozitif yüklenirler. Çok kuvvetli asitler organik dağıtıcıları daha az iyonize hale getirir. Eğer dağıtıcı bir katyon olursa zıt yükler sistemde yer alır. Sulu sistemde DLVO teorisine göre sterik itme yükleri ve sterik oluşum, dağıtıcılar sayesinde gerçekleşir. Böylece itme ile maksimum katı yükü elde edilir. Yüksek katı yüklerinde dağıtıcılar yağlayıcı olarak davranırlar. Genel olarak sulu sistemde birçok organik dağıtıcı kullanılır. Poli akrilatlarla ilave

olarak sodyum içeren dağıtıcılar sulu sistemlerde oldukça etkindirler. Bazı maddeler hem dağıtıcı hem de bağlayıcı olarak davranırlar. Bu durum moleküler ağırlık yüksek olduğunda gerçekleşir. Eğer dağıtıcı bir farklı boyut dağılımına sahip ise küçük taneler, dağıtıcı olarak, orta boyuttakiler, plastikleştirici ve büyük olanlar bağlayıcı görevini görür [68, 69].

1.6.3.5. Su Dışı Sistemler ve Dağıtıcı Etkileşimleri

Toluen gibi polar olmayan çözücüler sistemi stabilize etmek için iyonize olurlar. Bu durumda elektroforezis olayı dağılmış tozların en düşük hareketliliğe sahip oldukları durumu ortaya koyar. Bir çok polar olmayan sistemde sterik itme stabilizasyon mekanizması etkindir. Örneğin balık yağı içinde ve tri klor etilen ve etanol karışımı bir çözücüde alümina tozları elektrik alanı ile hareket ederler. Balık yağı burada çok iyi dağıtıcı olarak davranır ve sterik etki gösterir. Eğer alkol veya diğer polar sıvılar kullanıldığında sistemin polaritesine bağlı olarak sistemde iyonlaşma gerçekleşir. Örneğin metiletiketon (MEK) ve etanol karışımı bazı dağıtıcılar ile elektroforetik olarak hareket ederler. Bu su dışı sistemde elektrostatik ve sterik itme gözlenir. Çoğu sistemlerde iyonik iletkenlik oldukça düşüktür. Genelde sterik itme ana mekanizma olarak gözlenir. Sterik itme için aşağıdaki şartlar sağlanmalıdır [70]:

- dağıtıcı toz yüzeyini yeterli miktarda kaplamalıdır
- çözünün içine sarkmalı ve diğer partikülleri itmeli
- yeterli oranda yumuşak olmalı ki diğer tanelere yapışmasın

Dağıtıcının toz yüzeyinde kalınlığı yeterli oranda olmalı ki, taneler arasında Van der waals çekim kuvvetlerinin etkisini ortadan kaldırılsın. Bazen öyle olur ki tane yüzeyini kaplayan dağıtıcı kalınlığının fazla olması Van der waals bağları da oluşturabilir. Bu durumda kalın kaplama hem taneler arası mesafeyi artırır, hem de yapışma ihtimalini fazlaştırır [70].

Organik çözücüler aynı zamanda dağıtıcı olarak davranırlar. Polar olmayan çözücüler toz tanelerinin yüzeylerine Van der waals bağları ile bağlanırlar. Fakat alkoller gibi oldukça polar çözücüler toz yüzeyine çok güçlü şekilde bağlanırlar. Çözücü toz yüzeyine bağlayıcı ile toz yüzeyine bir yarış halinde toz yüzeyine

adsorbe olurlar. Bilyeli öğütme toz yüzeyindeki adsorbe olmuş su tabakasını ortadan kaldırır ve çözücü ve diğerleri bu yüzeye adsorbe olur. Daha büyük alkol molekülleri küçük olanlara göre daha fazla adsorbe olurlar. Bu sistemde dağıtıcılar genelde dağıtıcılar çok küçük oranda ilave edilirler [70, 71].

1.6.4. Plastikleştiriciler

Plastikleştirici şeridi elastik hale getirir ve böylelikle şerit çok kolaylıkla elle tutulur hale gelir. Plastikleştirici ile şerit kırılmadan kolay bir şekilde şekillendirilebilir. Plastikleştirici şerit döküm sisteminde şekillenebilirlik ve plastikliği sağlayan ilavelerdir. Plastikleştiriciler hem taneleri bir arada tutar hem de taneleri birbirinden uzaklaştırır. Taneler plastikleştiricinin sterik itmesiyle birbirinden uzaklaşır. Plastikleştiricinin bu etkisi dağıtıcılık etkisinden kaynaklanır [72, 73].

Plastikleştiriciler sistemdeki polimerlerin bağlarını yumuşatarak esnekliği sağlarlar. Plastikleştirici olmadığı durumda yapı sert ve gevrek olur ve yük altında hemen kırılır. Plastikleştirici ilave edildiğinde yapı plastikleşir ve yük altında kolayca esner. Çizelge 1.11 şerit döküm sistemlerinde kullanılan bazı plastikleştiricileri göstermektedir. Plastikleştiriciler diğer polimer ilavelerinin cam geçiş sıcaklığını (T_g) düşürerek polimer zincirlerini gererek kırılmaksızın eğilip bükülmesini sağlarlar [72, 73].

1.6.5. Bağlayıcılar

Bağlayıcılar şerit döküm sistemlerinde kullanılan en önemli ilavelerden birisidir. Bağlayıcı bütün sistemi bir arada tutar. Bağlayıcı bütün seramik tozlarını bağlayarak bir arada tutar. Seramik tozları bağlayıcı havuzu içerisinde birbirleriyle bağlı ve toplu bir şekilde bulunurlar. Bağlayıcının yaş şeritin mukavemetine, esnekliğine, plastikliğine, laminasyona, tokluğuna, işlenebilirliğine ve yüzey düzgünlüğüne etkileri vardır. Bağlayıcıların çözünebilirlikleri, viskoziteleri, fiyatları, mukavemetleri, cam geçiş sıcaklıkları (T_g) ve yanma veya uzaklaşma sıcaklıkları oldukça önemlidir [73].

Çizelge 1.11. Şerit dökümde kullanılan bazı plastikleştiriciler [56]

Fatalatlar	Glikoller	Diğerleri
n-Butil (dibutil)	(Poli) etilen	Etiltoluen sulfanamid
Dioktil	Poliaklen	Gliserin
Butil benzil	(Poli) propilen	Tributil fosfat
Karışık esterler	Trietilen	Butil sterat
Dimetil	Dipropilglikol	Metil abitat
	Dibenzot	Triksesil fosfat
		Propilen karbonat

Yaş şerit üretiminde kullanılan bağlayıcılar genelde iki grupta incelenirler. Bunlar: poli vinil ve poli akrilat bağlayıcılarıdır. Vinil bağlayıcılara en basit örnek poli vinil klorit (PVC)'dir. Bu aileden su dışı sistemlerde poli vinil butural (PVB) ve su sistemlerinde poli vinil alkol (PVA) kullanılır. Akrilatlara örnekler poli akrilat ester ve poli metil meta akrilat gibidir [72, 73].

Bağlayıcı ilavesinin amacı yaş ürünün sinterleme ye kadar şeklini korumasıdır. Bazen bağlayıcı ilavesi gerekmeksizin çözücüler gerekli yaş mukavemeti sağlarlar. Birçok plastik ve yapıştırıcı yaş mukavemet sağlamak için kullanılır. Çizelge 1.12. farklı prosesler için yaygın kullanılan bağlayıcı türlerini göstermektedir.

1.7. Seramik Suspansiyonlarda Etkin Tanelerarası Kuvvetler

Taneler arası kuvvetlerin dikkatli bir şekilde kontrolü ile suspansiyonlar disperse edilebilir, zayıfça floküle edilebilir ve kuvvetli floküle sistemler oluşturulabilir. Şekil 1.14'de bu durumlar şematik olarak verilmektedir.

Dispersiyon durumunda taneler bir itme kuvveti ile birbirini iterler ve bir itme bariyeri ($\gg k_b T$) oluştururlar. Zayıfça floküle olmuş sistemlerde taneler bir minimum enerji ($= 2-20 k_b T$) çukurunun içerisine düşerek topaklar oluştururlar. Bu durumda agrega olmuş taneler arasında bir denge mesafesi bulunur. Aşırı koagülasyon durumunda tanelerin içerisine düştükleri enerji çukuru oldukça

yüksektir. Suspansiyonlarda denge toplam taneler arası potansiyel ile kontrol edilir. Bu potansiyel aşağıdaki şekildedir [73].

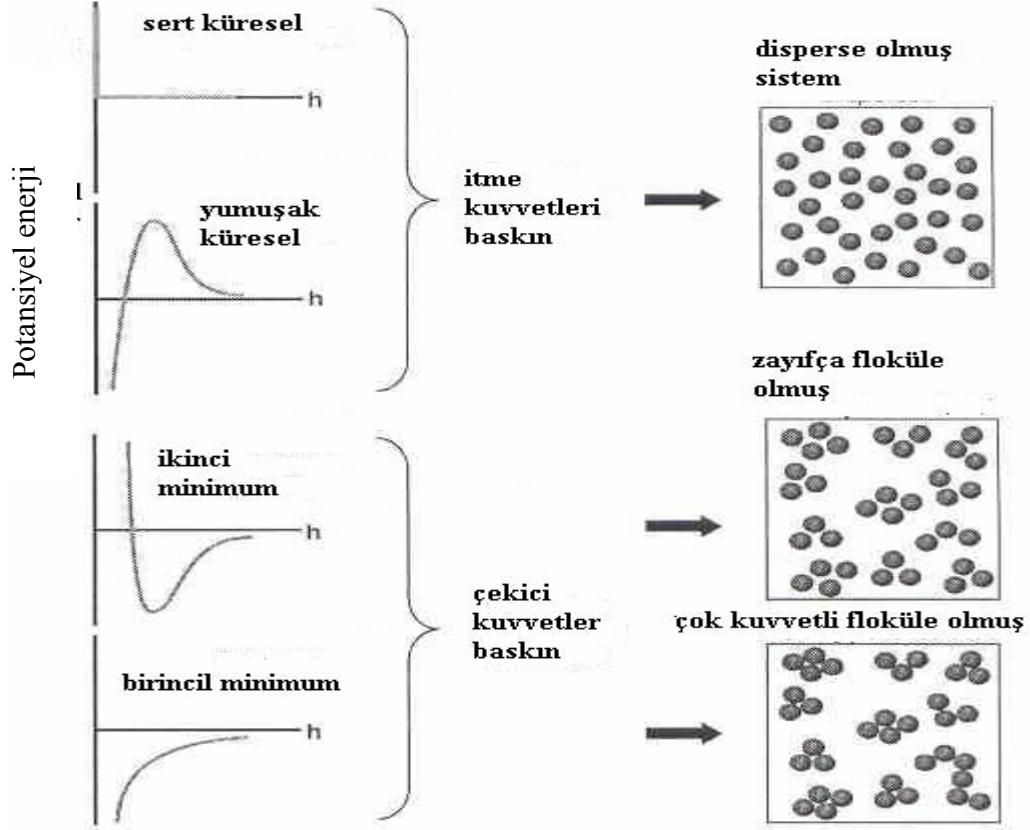
Çizelge 1.12. Yaygın kullanılan bağlayıcılar [63]

Uygulama alanı	Bağlayıcı	Avantajlar
Slip döküm	Nişasta	Ucuz
	Sodyum ligno sulfat	Ucuz
	Sodyum karbo metil selüloz	Ucuz
	Sodyum silikat	Güçlü
	Amonyumpoli akrilat	Yüksek katı yükü
Şerit döküm	Polivinil butral	Güçlü
	Metil akrilat (MEK içinde)	Kolay buharlaşan
	Metil akrilat (solusyon)	Kolay buharlaşan
	Amonyumpoli akrilat	Yüksek katı oranı
Ektrüzyon	Metil selüloz	Isı ile kolay jelleşme
	Nişasta	Ucuz
	Sodyum silikat	Güçlü
Enjeksiyon kalıplama	Bal mumu ve polietilen	Kolay buharlaşma
	Epoksi	Çok güçlü
Baskılama	Alginatlar	Ucuz
	Sakızlar	Ucuz
	Etil selüloz	Pseudoplastik
	Polivinil butral	Kolay buharlaşma
Sır kaplama	Sakızlar	Ucuz
	Sodyum karbo metil selüloz	Ucuz
	Sodyum silikat	Güçlü

$$\text{Toplam tanelerarası potansiyel (} V_{\text{toplam}}) = V_{\text{vdw}} + V_{\text{elekt}} + V_{\text{sterik}} + V_{\text{yapısal}} \quad (1.3)$$

Burada, V_{vdw} , tanelerarası Van der waals çekici kuvvetlerinin oluşturduğu potansiyel, V_{elekt} , benzer yüklü tanelerarası etkileşimden kaynaklanan itme potansiyel enerjisi, V_{sterik} , yüzeylerine polimer adsorbe olmuş tanelerin

oluşturduğu itme potansiyeli, $V_{yapısal}$ sistemdeki adsorbe olmamış bağımsız ürünlerden kaynaklanan stabiliteyi azaltan veya artıran potansiyeldir [68].



Şekil 1.14. Toplam taneler arası potansiyel değişimi ve sonuçta oluşan yapıların şematik görünümü [73]

Bu eşitlikteki ilk iki terim Derjaguin ve Landau ve Verwey ve Overbeek tarafından geliştirilmiş çok iyi bilinen DLVO teorisi ile ilişkilidir. Bu teori polar sıvılar içerisindeki tanelerin stabilitesini belirler. Bu teori modern koloidal bilimi için çok önemlidir ve sistemin denge şartlarını belirler [69].

1.7.1. Van Der Waals Çekme Kuvvetleri

Bütün seramik tozları genel olarak Van der waals kuvvetleri ile etkileşim halindedirler. Bu kuvvetler elektrodinamik temele sahiptirler. Van der waals çekme kuvvetleri etkileşen iki ortamda titreşen veya hareket eden dipollerin etkileşimlerinden kaynaklanır. Hamaker sabiti (A) bu ilişkinin derecesini

belirleyen önemli bir faktördür. Örneğin D mesafesi ile birbirinden ayrılmış R, yarıçapında iki küresel tane arasındaki van der Waals kuvvetinin, V_{vdw} değeri aşağıdaki şekilde verilir [68]:

$$\text{Van der waals çekme kuvveti (} V_{vdw} \text{)} = - A R / 12 D \quad (1.4)$$

Bu durum da, $D \ll R$ dir.

Hamaker sabiti iki malzemenin dielektrik sabitine ve etkileşim halinde buldukları ortama bağlı değişen malzeme sabitidir. Van der waals enerjisinin mesafeye bağımlılığı tanelerin şekline göre değişir. Eğer partiküller paralel plakalar şeklinde iseler Van der waals kuvvetleri D^{-2} mesafesi ile orantılıdır. Eğer taneler küresel iseler D^{-1} ile orantılıdır. Hamaker sabiti mikroskobik yaklaşımlarla belirlenir. Etkileşen iki tanenin arasındaki atomların yoğunluğu ve yönlenebilirlikleri hesaplanarak ortaya konur. Lifshitz, Hamaker sabitini belirlemek için yeni bir yöntem geliştirmiştir. Bu yöntem malzeme ve içinde bulunduğu ortamın optik özellikleri belirleyerek Hamaker sabitini hesaplama esasına dayanır. Gerekli optik veriler literatürden veya spektroskopik elipsometre veya refraktometre kullanılarak hesaplanır. Bütün seramik malzemeler hava içerisinde çok yüksek Hamaker sabitine sahiptirler. Fakat seramik malzemeler bir sıvı ile etkileşime geçtiklerinde Hamaker sabiti azalır. Çizelge 1.13'de bazı seramik malzemelerin Hamaker sabitleri göstermektedir [68, 73].

Van der waals kuvvetleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile Hamaker sabitlerinin ölçülmesi vasıtasıyla belirlenir. Van der waals kuvvetleri tanelerin boyutuna, kompozisyonuna, atomların paketlenme yoğunluklarına bağlı olarak değişirler [68, 73].

Taneler arası Van der waals kuvvetlerinin suspansiyon dengesini artırmak için azaltılması gerekir. Bu kuvvetleri azaltmak için uygun bir yol çözücü içinde dağıtmaktır. Dengeyi artırmak için Van der waals kuvvetlerini dengeleyecek itici kuvvetlerin oluşması gerekir. İtici kuvvetler çok uzun ve çok kısa mesafelerde etkin olurlar [68, 73].

Çizelge 1.13. Bazı seramiklerin Hamaker sabitleri ($\times 10^{20}\text{J}$) [73]

Malzeme	Hava	Su
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	15,2	3,67
BaTiO ₃	18	8
BeO	14,5	3,35
CaF ₂	6,96	0,49
CaCO ₃	10,1	1,44
CdS	11,4	3,40
MgO	12,1	2,21
Mica	9,86	1,34
PbS	8,17	4,98
6H.SiC	24,8	10,9
$\beta\text{-SiC}$	24,6	10,7
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	18	5,47
Amorf Si ₃ N ₄	16,7	4,85
SiO ₂ -kuvars	8,86	1,02
SiO ₂ -silika	6,50	0,46
SrTiO ₃	14,8	4,77
TiO ₂	15,3	5,35
Y ₂ O ₃	13,3	3,03
ZnO	9,21	1,89
ZnS -kübik	15,2	4,80
ZnS -hegzagonal	17,2	5,74
3Y-ZrO ₂	20,3	7,23

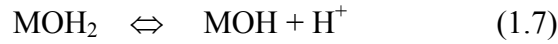
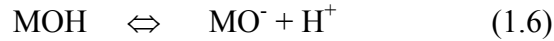
1.7.2. Elektrostatik Kuvvetler (Velekt)

Sulu sistemlerin dengesi suspansede olan tanelerin yüzeyindeki benzer yüklerin miktarına bağlıdır. Sonuç itme potansiyeli, Velekt, etkileşime giren tanelerin ve ortamın dielektrik özelliklerinin kuvvetine bağlı olarak mesafeye üstsel bağlılık gösterir. Velekt için analitik bir formül verilemez. Bu yüzden analitik yaklaşımlar veya nümerik çözümler kullanılmıştır. Eşit büyüklükte iki küresel partikül için Velekt aşağıdaki şekildedir [73]:

$$\text{Elektrostatik potansiyel (Velekt)} = 2 \pi \varepsilon_r \varepsilon_0 a \psi_0^2 \ln (1 + \exp (-k_h)) \quad (1.5)$$

Burada, ε_r , çözücünün dielektrik sabiti, ε_0 , vakumun geçirgenliği, ψ_0 , yüzey potansiyeli, k_h , çift tabaka kalınlığına bağlı sabittir.

Bir seramik tozunun su gibi polar sıvılar içerisinde dağıtılmasında katı-sıvı ara yüzeyinde bir yüklenme oluşur. Ara yüzey yükü solüsyondaki iyonik ürünlerin serbestleşmesi veya adsorbsiyonu ile oluşur. Bu durum hidroksil gruplarının yüzeyinden proton transferi veya iyonların adsorbsiyonu ile gerçekleşir. Anfoterik bir oksit için çözünme reaksiyonu aşağıdaki şekildedir [74]:



Net yük sistemin pH'ı ile belirlenir. Yükün sıfır olduğu nokta (PZC) MO^- ve MOH_2^+ konsantrasyonlarının eşit olduğu pH değeridir. $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ olduğunda yüzey yükü negatif ve $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ olduğunda pozitifdir. Ters yüklü iyonların yükü yüzey tarafından çekilir ve komşu tane yüzeylerinde bir yük bulutu oluşur. Bu oluşan çift tabaka elektrik çift tabaka olarak adlandırılır ve bu tabakanın kalınlığı oldukça önemlidir. Bu kalınlık çift tabakadan kaynaklanan itme miktarını kontrol eder. Elektrik çift tabaka kalınlığı çözültideki iyonların valansı ve konsantrasyonu tarafından kontrol edilir. Yüksek iyon konsantrasyonu yüksek iyonik mukavemet sağlar ve sonuçta ince bir tabaka kalınlığı oluşur. Bu ince tabaka kalınlığı Debye uzunluğu olarak bilinir ve Debye parametresinin tersidir ve aşağıdaki şekilde verilir [73, 74].

$$1 / k = (\varepsilon \varepsilon_0 k T) / (e^2 \sum n_i z_i^2) \quad (1.8)$$

Burada, k , debye parametresi, e , Elektronik yük, n_i , İyon konsantrasyonu, z_i , İyon yükü, ε , Solventin dielektrik sabiti, ε_0 , Vakumun geçirgenliğidir.

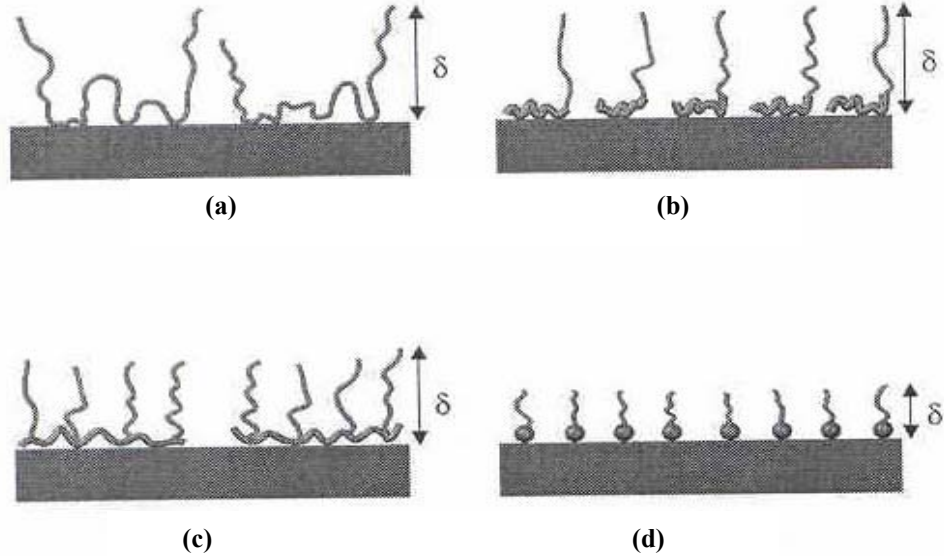
Polar ortam içerisinde iki tanenin üzerinde atmosferik basınç etkin olur ve böylece elektrik çift tabaka üstüste gelir. DLVO teorisinden çıkarımda bulunduğu gibi dispersiyon iyonik mukavemeti artırarak ve pH'ı izoelektrik

noktaya (IEP) doğru değiştirerek bozular. Lange ve ark. IEP'nin altında zayıfça çekme kuvvetlerine sahip alümina suspansiyonları hazırlamayı başarmışlardır [73]. Burada IEP' de (8,5) mevcut çekici kuvvetlere göre daha zayıf kuvvetler oluşmuştur. IEP' ye yaklaşıldığında sistem koagule olmaktadır fakat IEP'nin üzerine çıkıldığında sistem yeniden stabile olmaktadır. Çok bileşenli seramik sistemlerinde zıt yüklerin az olduğu aralıkta çalışılmalıdır. Bu durum heteroflokülasyon olarak bilinir ve proses sırasında istenmeyen fazların çökmesini engellenir. Sulu alumina-zirkonya sisteminde her iki bileşenin izoelektrik noktasının (IEP'sinin) altındaki pH'larda (2,5) segregasyon gözlenirken, IEP'ler arasındaki pH'larda (7) denge gözlenmektedir. Elektrostatik olarak stabile olmuş sistemler kinetik olarak ta stabilite olmuş sistemlerdir [73, 74].

1.7.3. Sterik veya Polimerik Kuvvetler

Sterik stabilizasyon sulu ve susuz sistemlerde stabilizasyonu sağlamak amacı ile kullanılan bir yöntemdir. Uygun tür ve miktarda polimer ilaveleri suspansiyon stabilitesini sağlar. Bu yaklaşımda adsorbe olmuş organik maddeler (polimerler) sterik itme kuvvetlerini oluştururlar. İlave edilen bu polimerler tanelerarası itme sağlayarak koagülasyonu (çökmeyi) engellerler. Partikül yüzeyine adsorbe olmuş polimer tabakaları itici kuvvetler oluşturarak sterik stabilizasyonu sağlarlar. Organiklerin etkin olması için, yeterli kalınlık ve yoğunlukta adsorbe olmaları ve sistemdeki Van der Waals kuvvetlerini kompanse ederek köprüleme flokülasyonunu engellemeleri gerekir. Eğer polimer taneleri tane yüzeyini çok iyi kaplayamazsa taneler bir araya gelerek köprüleme flokülasyonu gerçekleşir. Polimerler tane yüzeylerine oldukça iyi kök salmalıdırlar ki, çarpışma sırasında yerlerinden kopmasınlar. Kullanılan çözücünün ıslatılabilirliğinin çok iyi olması gerekir aksi halde polimer taneler arasında itme kuvvetleri yerine çekme kuvvetleri oluşur. Adsorbe olmuş tabakanın oluşumu çözücünün kalitesine, polimerin moleküler yapısına, köklenmiş grupların sayısına, aktif yüzey yoğunluğuna, suspansiyonda ki tane ve organik konsantrasyonuna bağlıdır. Şekil 1.15'de böyle bir organik bir tane yüzeyine

adsorbsiyonu göstermektedir. Burada çift polimer bloklardan oluşan kopolimer tarak tipi kopolimer ve fonksiyonel zincir dağıtıcıları gibi yapıların adsorbsiyonu görülmektedir [68].



Şekil 1.15. Farklı konfigürasyonlardaki polimerlerin partikül yüzeyi ile etkileşimleri : (a) tren konfigürasyonundaki homopolimer, (b) tabandan kilitli kopolimer, (c) tarak şeklindeki kopolimer (d) fonksiyonel kısa zincirli dağıtıcı [68]

1.7.4. Elektrosterik Kuvvetler

Verilen bir dispersiyonda ilave olunan polielektrolitler elektrostatik ve sterik stabilizasyonu etkilerler. Bu sistemler genellikle elektrosterik stabilize ediciler olarak bilinirler. Ayrıca polielektrolit olarak tanımlanırlar. Polielektrolitler iyonize olabilir karboksil ve sulfonik asit gruplarından bir tanesini içerirler. Bu sistemler kopolimerleri veya daha fazla iyonize olucu içerikleri bloke etmek için kullanılırlar. Örneğin poliakrilik asit gibi moleküler yapılar bu ilaveler sınıfına girerler.

Polielektrolitlerin yüzeye adsorbsiyonu katı yüzeyin kimyasal, fiziksel özelliklerine ve çözünün özelliklerine bağlıdır. Adsorbsiyon polielektrolit ve

tanenin farklı yüklerde olması halinde daha kolay olur. Polielektrolitlerin yüzeye az adsorbsiyonunda yüzeyin nötürlüğü veya köprüleme durumunda flokülasyon gerçekleşir. Yüksek oranda adsorbsiyonda ise elektrosterik etkileşimden dolayı oluşan itme kuvvetleri stabiliteyi artırır. Çözücünün pH'ı ve iyonik mukavemetle oynayarak polielektrolitlerin adsorbsiyonu veya serbest kalma derecesi kontrol edilebilir. Anyonik polielektrolitlerin iyonizasyon derecesi artan pH ile artar. Düşük pH'larda kompakt sargı davranışı gözlenir ve çok ince bir tabaka partikül yüzeyinde oluşur [68, 73].

Tamamen iyonizasyonun gerçekleştiği durumda anyonik elektrolitler arada oluşan itme kuvvetlerinden dolayı açık sargı şekli gösterirler. Bu yüksek yüklü ürünler yüzeye adsorbe olurlar. Yüksek iyonik mukavemette itme kuvvetleri perdelenir ve sistemde çekme kuvvetleri katı elektrolit arayüzeyinde etkin iken sterik itme kuvvetleri polielektrolit ve çözücü arayüzeyinde etkindir. Son zamanlarda, Biggs ve Heealy zirkonya yüzeyinde poliakrilik asit ile olan etkileşimi atomik kuvvet mikroskopunda incelemişlerdir. Sterik etkileşim mesafesi 1 nm (pH=1'de) olarak bulunmuştur. pH artıkça bu mesafenin arttığını gözlemişlerdir. Yaklaşık pH = 9'da mesafe 10 nm olarak bulunmuştur [68, 73].

1.7.5. Deplasman Kuvvetleri

Deplasman kuvvetleri genel olarak adsorbe olma kabiliyetine sahip olmayan polimer, polielektrolit veya düzgün kolloidal partiküllerin parçalarının büyük taneler içeren sistemlerde oluşturdukları kuvvetlerdir. Bu ürünler deplatör olarak bilinirler ve flokülasyon veya dengeyi sağlarlar. Deplasman kuvvetlerini sağlayan ürünler tane yüzeylerine yakın negatif yükteki deplatörlerle sağlanır. Bu ürünlerin konsantrasyonları tane yüzeyinde azalır ve çözücüye doğru artar. Deplatörler ve tanelerarası mesafe deplasman tabaka kalınlığı olarak bilinir. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki deplasman kuvvetleri yapısal bazlıdır. Çözücü içerisinde miktarları oldukça az olmasına rağmen stabilite üzerine etkileri oldukça dramatiktir. Artan deplatör konsantrasyonuna göre aşağıdaki ilişki gözlenir [73, 74]:

Stabil →Deplasman flokülasyonu →deplasman yeniden stabilizasyonu

Bu ürünler tanelerarası mesafeden uzak tutulduğunda stabilizasyon gözlenmez ve flokülasyon gözlenir. Bu ürünlerin sistemdeki konsantrasyonu artıkça denge sağlanır. Bu ürünlerde diğer stabilize kuvvetler gibi itme kuvvetleri oluşturarak stabiliteyi sağlarlar. Şekil 1.16'da bazı kuvvetlerin etkileşimi ve mekanizmaları görülmektedir.

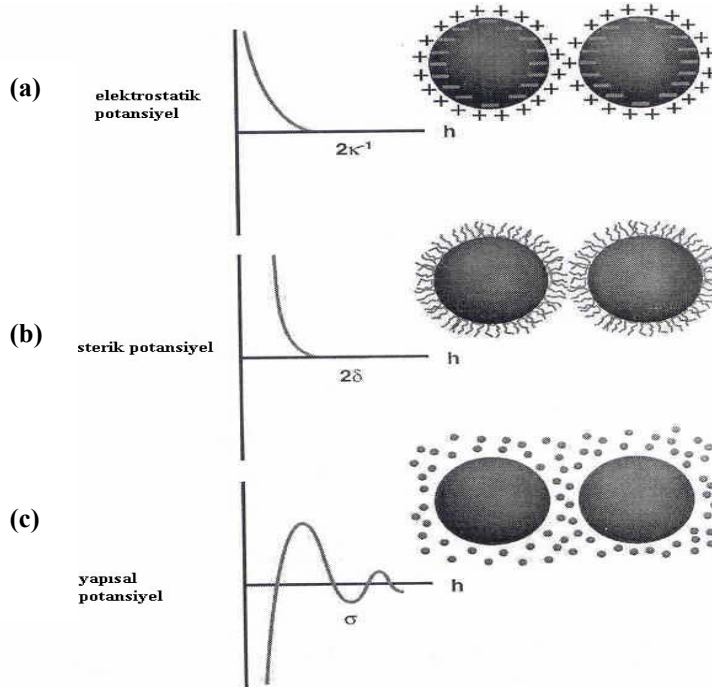
1.8. Seramik Çamurlarda Etkin Stabilizasyon Mekanizmaları

Bir suspansiyon içinde dağılmış faz uzun bir süre (günler, aylar, yıllar) bağımsız bir şekilde kalabiliyorsa bu suspansiyon stabil olarak tanımlanır. Bu tür stabil suspansiyonlar termodinamik veya kinetik sebeplerden dolayı dengededirler. Yaş seramiklerin üretimi genel olarak konsantre çamurlardan hareketle sağlanır. Örneğin slip döküm ve şerit döküm gibi çok iyi bilinen iki metotta olduğu gibi bir çamurun konsolidasyonu ile pişirilmek üzere yaş ürün elde edilir. Her türlü seramik prosesin de yaş ürünün özellikleri sonuç ürünün durumunu belirlemektedir. İstenilen özelliklerde bir yaş ürün elde etmek için suspansiyonun bazı özelliklerini kontrol altında tutmak gerekir. Bu özelliklerden en basit olanlarından birisi tane boyutunun çok yüksek olmamasıdır (10µm den büyük olmamalı). Sistemde Van der waals kuvvetleri vardır bu kuvvetlerin tanelerin bir arada tutulması için bulunması bir gerekliliktir. Fakat çok ilginçtir ki bu çekme kuvvetlerini minimum değerde olması istenir. Bunun içinde sistemde itme kuvvetleri oluşturulur. Seramik çamurlarında kuvvetlerin etkileşimi bakımından itme kuvvetleri oluşturma yöntemi ile sistemi dengelemek stabilizasyon olarak tanımlanır. Seramik sistemlerinde yaygın olarak gözlenen stabilizasyon yöntemleri: elektrostatik stabilizasyon (elektrik çift tabaka stabilizasyonu), polimerik stabilizasyondur [75].

1.8.1. Elektrostatik veya Elektrik Çift Tabaka (EDL) Stabilizasyonu

Çeşitli mesafelerde çekme etkisini özellikle uzun mesafelerde etkin itme kuvvetleri etkisiyle ortadan kaldırmak için kolombik itme kuvvetlerine ihtiyaç vardır. Sistemde mevcut potansiyel taneler arası mesafe ile azalır. Bir tanenin su gibi polar sıvılar içerisinde dağıtıldığında taneyi saran solusyon ile adsorbe olan veya olmayan iyonlar arasındaki ara yüzey yüklenmesi gerçekleşir. Zıt yüklü iyonlar birbirini çekerek partikül yüzeyinde bağ oluştururlar. Yüzeydeki bu tabaka stern tabakası olarak bilinir. Entropik sebeplerden dolayı partiküllere komşu difüz tabakası oluşur. Stern tabakası ve difüz tabaka elektriksel çift tabakayı oluşturur.

Çift tabakanın kalınlığı (Debye uzunluğu) solusyonda ki iyonların konsantrasyonuna bağlıdır. Daha fazla iyon daha ince çift tabaka oluşturur. Elektriksel çift tabaka (EDL) potansiyeli bir pozitif (itme) eksponansiyel fonksiyon ortaya koyar, bu fonksiyon aralığı iyonik mukavemete bağlıdır. Van der waals kuvvetleri bir negatif (çekici) üssel bir fonksiyon içerir. Bu kuvvetler iyonik mukavemete karşı dayanıksızdırlar [73].



Şekil 1.16. Potansiyel enerjinin şematik değişimi: (a) elektrostatik, (b) sterik, (c) yapısal ilaveler, κ^{-1} efektif çift tabaka kalınlığı, δ adsorbe olmuş tabaka kalınlığı, h partiküllerarası mesafe [68]

Polimer kalınlığının itme sağlayabildiği bir minimum kalınlık mevcuttur. Bu minimum tane boyutuna ve Hamaker sabitine bağlıdır. Bu makro moleküllerin bir avantajı elektrolit konsantrasyonundan bağımsız olmalarıdır, fakat elektriksel çift tabakada böyle bir etkileşim vardır. Polimerik stabilizasyon yüksek katı yüklemelerinde daha uzun süre dispersiyon sağladığı için elektrostatik stabilizasyona göre daha etkin ve kuvvetlidirler. Sistemde topaklanma geri dönüşümlüdür, bu durum çözücünün şartlarını kontrol ederek sağlanır. İki tür polimerik stabilizasyon mekanizması mevcuttur: sterik stabilizasyon ve deplasman stabilizasyonu gibi [73, 75].

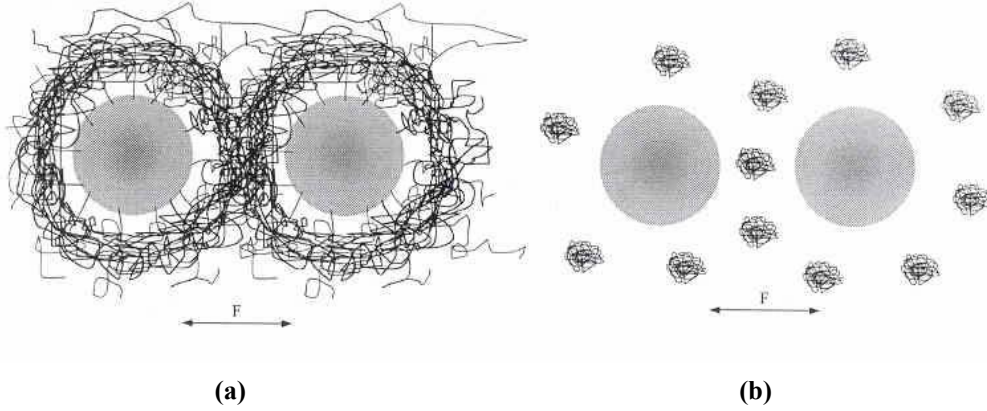
1.8.3. Sterik Stabilizasyon

Sterik stabilizasyon tane yüzeylerine adsorbe olmuş makromoleküller vasıtasıyla oluşur. Eğer yeteri miktar polimer partikül yüzeylerine adsorbe olursa polimer tabakaları arasında sterik itme kuvvetleri oluşur ve sistemdeki Van der Waals kuvvetleri bu oluşan sterik itme ile başa çıkamaz ve partiküller birbirinden ayrılarak stabilize sağlanır. Şekil 1.17’de bu mekanizma görülmektedir. Küçük partiküller için Brownian hareketinden dolayı partiküller yüzdürülürler [75].

Sterik stabilizasyonun yüzeyleri polimer kaplı iki partikülün etkileşimi sırasında polimer zincirlerinde bir kayıp entropisinden kaynaklanan itme ile oluştuğu söylenebilir. Bu durum sistemin serbestleşme enerjisinde bir artış oluşturmaktadır. Polimer zincirinin adsorbsiyonu ile bir pozitif ΔG oluşmakta bu sistemde entalpi ve entropi değişimi şu şekildedir [75]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.9)$$

Burada, ΔG , serbestleşme enerjisi, ΔH , potansiyel farkı, T , mutlak sıcaklık ve ΔS , entropidir. Bu halde stabilizasyon pozitif ΔH ve negatif ΔS değerlerine sahiptir. Eğer ΔH pozitif ve ΔS negatif ise sistem bütün sıcaklıklarda dengededir, fakat her ikisinde pozitif ise sistem stabilizasyon sıcaklığının üzerinde floküle olur. Her ikisinde negatif ise stabilizasyon sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda sistem floküle olur.



Şekil 1.17. (a) sterik ve (b) deplasman stabilizasyonun şematik görünümü [75]

Sterik stabilizasyonda taneler arası etkileşimler henüz tam olarak değerlendirilmemiştir. Polimerler arasındaki etkileşimi belirlemek için polimerin solüsyon özellikleri, ve polimerin katı-sıvı ara yüzeyindeki oluşumları göz önünde bulundurulmalıdır. İyi bir çözücü içerisindeki polimerlerden kaynaklanan sterik itme kuvvetlerini belirlemek için Gennes teorisi kullanılmaktadır. Bu teoride iki sistem mevcuttur bunlar çok az kaplamanın olduğu mantar modeli ve kaplamanın yüksek olduğu fırça modelidir. Burada itme U_s sıcaklığın ve partikül geometrisinin bir fonksiyonu olarak verilmiştir. Az kaplama durumunda yani mantar modelinde sterik itme kuvveti aşağıdaki formül ile verilir [68]:

$$U_s = kT / S^2 * f_1 (D_1 L_1 \delta) \quad (1.10)$$

Ve fırça modelinde:

$$U_s = kT / S^3 * f_2 (D_1 L_1 \delta) \quad (1.11)$$

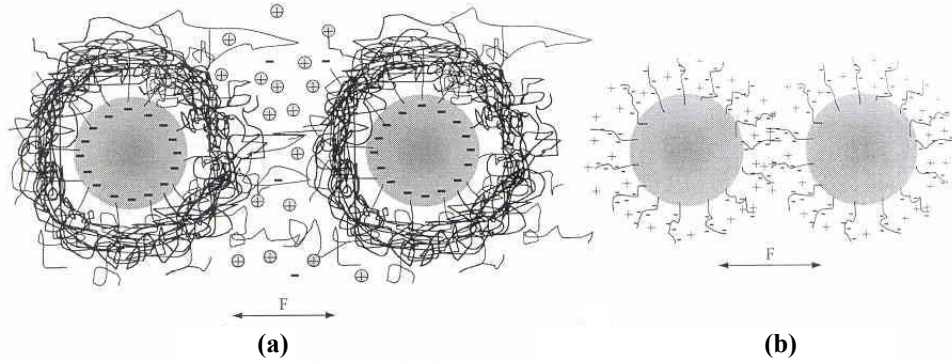
Burada, S , moleküllerarası mesafe, L_1 ve δ , iyi ve kötü çözücü durumunda polimer kalınlığı, D , partiküllerarası mesafe, k , Boltzmann sabitidir.

1.8.4. Deplasman Stabilizasyonu

Deplasman stabilizasyonu ile sterik stabilizasyon şu şekilde birbirinden ayrılır, sterik stabilizasyonda partikül yüzeylerine adsorbe olmuş polimerler itme kuvvetleri oluştururlar ve stabilize sağlanır ama deplasman stabilizasyonunda adsorbe olmayan serbest kalan ve solvent içinde yüzen polimer partikülleri itme kuvvetleri oluştururlar.

1.8.5. Stabilizasyon Yöntemlerinin Kombinasyonları

Elektrostatik ve sterik stabilizasyon kombine edilebilir ve elektrosterik stabilizasyon olarak anılır. Elektrostatik bileşen tane yüzeyindeki net yükten (Şekil 1.18a) ve / veya yüzeye bağlanmış polielektrolitten kaynaklanır (Şekil 1.18b). Elektosterik stabilizasyona ek olarak deplasman stabilizasyonunun sterik ve elektrostatik stabilizasyon yöntemleri kombinasyonlarına rastlanır. Bu tür stabilizasyonlar polimer solusyonlarında daha çok gözlenir [68, 73].



Şekil 1.18. Elektrosterik stabilizasyonun şematik görünümü: (a) iyonik olmayan polimerlerle partiküllerin kombinasyonu, (b) partikül yüzeyinde elektrolit etkileşimi [68]

2. KONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Çalış ve arkadaşları [76] yapmış oldukları çalışmada alkol ortamında şerit döküm yöntemi kullanılarak fonksiyonel aşamalı SiAlON seramikleri üretmişlerdir. Bu çalışmada beş farklı α/β -SiAlON kompozisyonlarında şerit döküm çamurları oluşturulmuş ve her bir tabakanın dökümü yapılarak istiflenmiştir. Sonuçta azot atmosferinde sinterleme ile fonksiyonel aşamalı SiAlON'lar üretilmiş ve karakterize edilmiştir.

Bulic ve arkadaşları [77] yapmış oldukları çalışmada infiltrasyon yöntemi ile fonksiyonel aşamalı SiAlON üretmişlerdir. Bu çalışmada, ağırlık % 79,02 Si_3N_4 , 8 Al_2O_3 , 8,24 AlN ve 4,25 Y_2O_3 bileşimi kullanılmıştır. Elde edilen yaş bünye 1600 °C'de 1 saat azot atmosferinde sinterlenmiştir. Elde edilen poröz numunelere özel bir çözelti infiltre edilerek 1780°C'de sıcak presleme ile sinterlenmiştir. Bu yöntem ile oldukça yüksek yoğunluğa ($3,2 \text{ g/cm}^3$) ulaşılmıştır. Oluşan numunelerin yüzeyi eş eksenli α -SiAlON'ca zengin ve merkeze doğru β -SiAlON artmaktadır. Bu yöntem ile elde edilen SiAlON fazları arasındaki faz geçişi belirgin olarak gözlenmektedir. Böyle keskin sınırların olması fonksiyonel aşamalı malzemeler açısından sakıncalıdır.

Bitterlich ve arkadaşları [17] Si_3N_4 seramiklerinin su ortamında reolojik ve şerit döküm özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışma SiAlON oluşturucu Si_3N_4 'ün davranışlarını ortaya koyması açısından oldukça önemlidir.

Shen ve Nygren [78] yaptıkları çalışmada spark plazma tekniği ile fonksiyonel aşamalı SiAlON seramikleri üretmişlerdir. Bu yöntem ile fonksiyonel aşamalı SiAlON üretiminde hızlı ısıtma ile geçici düşük sıcaklık fazlarının oluşumu engellenmiş, geçici sıvı faz ile $\approx 1300^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde kararlı fazlar oluşmadan önce yoğunlaşma sağlanmıştır. Oluşturulan bu yapıda da fazlar arasında keskin bir ara yüzey oluşmuştur.

Chen ve arkadaşları [79] toz yatağı yöntemi kullanarak yüzeyde sert α -SiAlON ve merkezde tok β -SiAlON oluşumu sağlamışlardır. Bu çalışmada β -SiAlON bileşimindeki sinterlenmiş numune yüzeyde α -SiAlON oluşturacak bir toz yatağı içine gömülerek azot atmosferinde sinterlenmiştir. Bu yöntem ile üretilen fonksiyonel aşamalı SiAlON malzemesinde bir uçta tok β -SiAlON ve

diğer uçta sert α -SiAlON oluşmuştur. Böyle bir malzeme kesici uç uygulamaları için üretilmiştir.

Kang ve arkadaşları [16, 79] toz yatağı yöntemi kullanarak farklı kompozisyonlardaki SiAlON bileşimlerinde fonksiyonel aşamalı SiAlON seramikleri üretmişlerdir. Bu çalışmada sertlik ve aşınma direncini arttırmak için β -SiAlON üzerine α -SiAlON modifikasyonu ve O-SiAlON modifikasyonu ile oksidasyon direncinin artırılması amaçlanmıştır. Ağ. % 73,5 Si₃N₄, 13,2 AlN, 6,9 Al₂O₃ ve 6,4 Y₂O₃ bileşimindeki β -SiAlON ve ağ. % 83,1 Si₃N₄, 9,4 AlN, 7,5 CaO kompozisyonundaki α -SiAlON toz yatağı kullanılmıştır. Toz yatağındaki malzeme transferinin ya sıvı faz yardımı ile elementin difüzyonu yada toz yatağından kütleye sıvı akışı ile gerçekleşebileceği düşünülmektedir. Bu çalışmada ikinci mekanizmanın daha etkin olduğu düşünülmüştür. Bu çalışmada elde edilen yüzeyin α -SiAlON ile modifiye edilmiş β -SiAlON monolitik β -SiAlON'a göre yüksek sertlik, aşınma direnci ve oksidasyon direnci gösterirken, kırılma tokluğu değişmemiştir. Bu araştırmacılar ayrıca β -SiAlON üzerine O-SiAlON [$x = 0$ ve $x = 0,1$] modifikasyonunu denemişlerdir. Yüzeyde, $x=0$ durumunda O-SiAlON oluşurken, $x=0,1$ durumunda oluşmamıştır. Bu sistemde faz etkileşimleri sıvı faz akışı ile olmaktadır. Isıl işlem sonrası SiO₂'ce zengin sıvı faz oluşan hızlı O-SiAlON oluşumu ile azalır. O-SiAlON oluşumu yavaş olduğunda sıvı faz daha fazla olur ve yüzey modifikasyonunda etkin olur.

Yüzey modifikasyonu yöntemi ile fonksiyonel aşamalı SiAlON seramikler üretilebilmektedir. Üretilen fonksiyonel aşamalı malzemelerin mekanik özellikleri geleneksel olarak sinterlenmiş SiAlON seramiklere göre daha iyi olarak bulunmuştur. Bu avantajların yanında fonksiyonel aşamalı SiAlON üretimi açısından bir kısım dezavantajlar oluşmaktadır. Bunlar yüzey modifikasyonu için özel bir sinterleme gerektirmektedirler ve sinterleme sırasında bekleme periyodunda yüzey tabaka kalınlığı değişmektedir. Ayrıca bekleme süresinin uzun tutulmasında tane büyümesi ile malzeme mukavemetinde azalma gözlenmektedir. Bu proses aynı zamanda her seferinde toz yatağı hazırlamayı gerektirdiğinden oldukça çaba gerektiren bir yöntemdir. Bu malzemelerin kesici uçlarda kullanımı sınırlıdır, çünkü kesici uç uygulaması için yüzey taşlaması gerekmektedir. Buda yüzeydeki tabakanın kaldırılmasını içerir ve performans düşer.

Mandal ve arkadaşları [80] yapmış oldukları çalışmada AlN toz yatağı içerisinde sinterleme işlemi yaparken malzeme yüzeyinde α -SiAlON fazında artış gözlemişlerdir. Bunun sonucu olarak mekanik özellikler iyileşmiştir. Bu çalışmada samaryum katkısı ile yoğunlaştırılmış α/β -SiAlON seramikleri basınçsız olarak 1550-1850°C arasında AlN toz yatağında sinterlenmiştir. Ayrıca mukavemeti artırmak için Y₂O₃ ilave olunmuştur. Bu çalışmanın sonucunda samaryum katkısı ile oluşan α/β -SiAlON seramikler daha üstün özellikler sağlamışlardır. itriyumun samaryum yerine az miktar ilavesinde sertlik artışı gözlenmiştir.

Mandal ve Thompson'un [81] yaptığı bir çalışmada (Y, Ln)_{0.053}Si_{1.77}Al_{0.24}O_{0.35}N_{2.42} ve (Y, Ln)_{0.053}Si_{1.71}Al_{0.32}O_{0.027}N_{2.47} bileşimleri hazırlanarak, sıcak izostatik presleme (HIP) ve basınçsız sinterleme yöntemi ile sinterlenmiştir. Basınçsız sinterleme 1775 ve 1825°C'de iki saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan fırın büyük olduğundan soğuma hızı yavaş olmuş ve camsı faz kristalleşmiştir. Bundan dolayı bir ikinci fırında 900°C'ye çıkılmış ve hızlı bir şekilde soğutulmuştur. Böylece kristalleşme önlenmiştir. Yapılan analizlerde $\alpha/(\alpha+\beta)$ oranının arttığı gözlenmiştir. Bu durumda mukavemet korunarak sertlik artırılmıştır.

2.1. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Silisyum nitrür seramiklerden sonra geliştirilen SiAlON seramikler silisyum nitrür seramiklere göre daha üstün özellikler sağlamaktadırlar.. SiAlON seramikler yüksek aşınma direnci, yüksek tokluk, kimyasal kararlılık ve ısı dayanım özellikleri sağlarlar. Son yıllarda SiAlON seramiklerin yapısal seramik uygulamalarında kullanımları sağladıkları bu özelliklerden dolayı hızla artmaktadır. α ve β -SiAlON'un özelliklerini geliştirmek amacıyla α/β -SiAlON kompozitler geliştirilmiştir. Bu yapılarda α ve β -SiAlON oranları ayarlanarak sertlik ve tokluk değerleri değiştirilebilmektedir. Fakat kompozit yapılarda hala fazlar arasında keskin sınırlar bulunmaktadır, bu durumda özelliklerde ani değişimlere neden olmaktadır.

Mikro yapısal keskin sınırları azaltmak için fonksiyonel aşamalı malzemeler (FAM'lar) geliştirilmiştir. Son zamanlarda bu tür malzemeler üzerine çok yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinde sertlik aşamalı olarak azalırken tokluk aşamalı olarak artmaktadır. Bu düşünce içerisinde mikro yapısal sınırlar minimuma indirilmiştir. Fonksiyonel aşamalı SiAlON üretimi şuanda başlangıç aşamasındadır.

Bu çalışmada fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerin şerit döküm yöntemi kullanılarak üretilmesi ve oluşturulan şerit döküm çamurlarının reolojik ve döküm özelliklerinin alkol ve sulu ortamlarda incelenmesi amaçlanmıştır. Sonuçta elde edilen fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerin karakterizasyonu yapılmıştır. Bu çalışmada bu konuda yapılan çalışmalara göre çok farklı bir şerit döküm bileşimi kullanılmıştır. Başlangıçta dağıtıcının etkinliği incelenmiştir. Daha sonra su ve organik bazlı şerit dökümde reolojik özellikler, döküm özellikleri ve ilavelerin etkileri incelenmiştir. Diğer iki bölümde, su ve organik bazlı şerit döküm yöntemi kullanılarak fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretimi amaçlanmıştır. Son bölümde ise samaryum katkılı fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretimi amaçlanmıştır.

3. DAĞITICI İLAVESİNİN SiAlON OLUŞTURUCU TOZLARIN DİSPERSİYON ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

3.1. Giriş

Hızlı bir şekilde gelişen teknoloji yeni malzemelerin üretimini ve mevcut malzemelerin gelişmesini içermektedir. Yapısal seramikler bu gelişen teknolojiye önemli yer tutan malzemelerdir. Azot bazlı seramikler özellikle silisyum nitrür (Si_3N_4) ve Si_3N_4 'ün bir formu olan SiAlON'lar birçok yapısal seramik uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu seramiklere ilginin nedeni, bunların sahip oldukları yüksek mukavemet, aşınma direnci ve kimyasal direnç özellikleridir [82].

Si_3N_4 uzun süre çalışılmasına rağmen, SiAlON seramikler son 30 yıl içinde geliştirilmiştir [83,84]. SiAlON seramikler yüksek sıcaklıkta Si_3N_4 'e göre daha kolaylıkla şekillenebilir malzemelerdir [85]. SiAlON malzemeler bilinen en basit seramik alaşımlarıdır. Bu malzemeler, Si_3N_4 sistemi üzerine kurulmuştur. Si_3N_4 yapısında Si-N ile Al-O'nun yer değiştirmesi ile SiAlON seramikleri oluşur [12, 86].

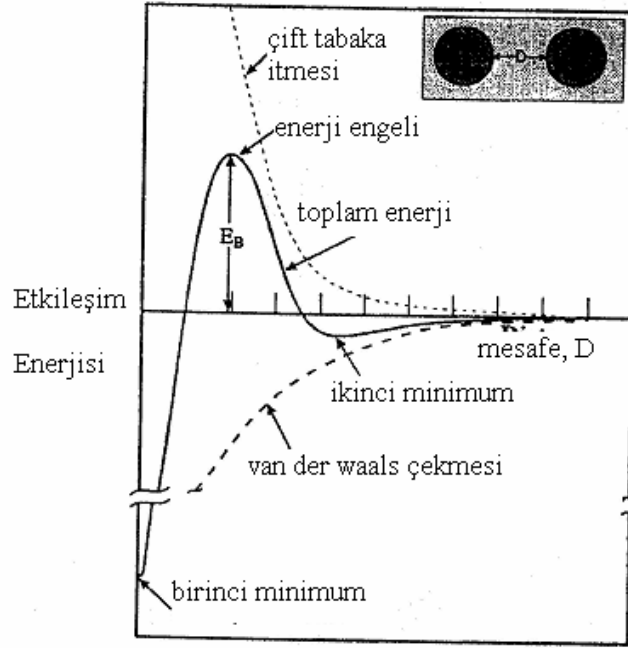
Mühendislik malzemelerinin genellikle çok iyi yoğunlaşma ve düşük maliyetle üretim kabiliyetine sahip olmalıdırlar. İstenilen özellikleri sağlamak özellikle şekillendirme sonunda yaş ve elde edilen bünyelerin fiziksel özelliklerine, paketleme karakterlerine ve bunların sonucu olarak sinterleme davranışına bağlıdır. Bütün bu özellikler şekillendirme sırasında kullanılan kolloidal özellikleri içerir. Kolloid üretim teknolojisi yalnızca üretilen ürünlerin dizayn kolaylığından değil ayrıca güvenilirliği artırması ve üretim maliyetini azaltmasından dolayı oldukça önemli bir proses kademesidir [87]. Homojen, düşük viskoziteli, yüksek katı yükünde suspansiyonların üretilmesi kolloidal prosesler için önemlidir. Bu özelliklerin elde edilmesi mükemmel taneler arası kuvvetlerin kontrolünü içerir [64].

Şerit döküm gibi önemli seramik prosesleri dengeli, iyi disperse olmuş kolloidal suspansiyonlardan oluşurlar. Bu özellikler, döküm ve yaş bünyenin özelliklerini ve hatta bütün proses kademelerini etkiler. Kolloidal sistemler

tamamen yüklenmiş tanelerden oluşurlar. Eğer bu elektriksel yükler itme için yeterli ise tanelerin aglomerasyonunu engelleyerek dengeli suspansiyonlar oluşturulur. Yüzey yükleri sistemin pH'sını değiştirerek ve/veya uygun dağıtıcılar kullanarak modifiye edilebilir. Seramik tozlarını dağıtıcı ilavesi ile su ortamında dağıtmak için sistemin pH'sı, kullanılan seramik tozlarının yüzey kimyası, dağıtıcının özellikleri (moleküler ağırlığı, çözünme karakteri ve miktarı) oldukça önemlidir [88]. Bütün bu özellikler yüzey yüklerinin etkileşimi ile belirlenir. Yüzey yüklerinin ifadesinde genellikle zeta potansiyeli değeri kullanılır. Birden çok seramik tozlarının oluşturduğu suspansiyonların zeta potansiyelleri bu tozların hep birlikte dengede oldukları potansiyelin ve pH'nın belirlenmesini gerektirir. Aynı yüklerde zeta potansiyelinin yüksek olduğu bölgeler bütün seramik tozlarının kolayca dağıldığı aralığı belirler. Tane yüzeylerinin farklı yüklendiği bölgede taneler birbirini çekerek aglomerasyona sebep olur [89].

Sulu sistemlerde toz özellikleri tane/çözücü ara yüzeyindeki etkileşimlere bağlıdır. Bu durum kolloidal denge olarak belirlenir ve Derjaguin ve Landau [90] ve Verwey ve Overbeck [91] ve Verwey [92] tarafından geliştirilen DLVO teorisi ile açıklanır. Bu teori Şekil 3.1'deki gibi toplam enerji etkileşimlerini içermektedir. Etkileşim enerjisi Hamaker sabitine, yüzey potansiyeline ve iyonik mukavemete bağlı olarak bir itme engeli oluşturur. Şekil 3.1 DLVO teorisini çok iyi şekilde açıklamaktadır. Bir çok başlangıç çalışması, çift tabaka etkileşiminin DLVO ile ilişkisini incelemek için kolloidal prob tekniği kullanılarak yapılmıştır. DLVO teorisi yüklü seramik tanelerinin su içerisinde etkileşimini etkileyen bilinen en iyi teoridir [93, 94].

Düşük yüzey potansiyelinde veya yüksek iyonik mukavemette itme engeli ortadan kaybolur, ve taneler floküle olur. Bu durum elektrostatik olarak stabilize olmuş suspansiyonlar için iki farklı etkileşim oluşturur: tane yüzey yükleri pH'ın izoelektrik noktaya doğru kaydırılması ile azaltarak veya çift tabaka itmesini azaltarak, iyonik mukavemeti artırarak sağlanır. Çift tabaka itmesi ise yüzey potansiyeli ve iyonik mukavemet değiştirerek sağlanır. Tanelerin yüzeyleri yüklendikten sonra bu yüklere yakın zıt yüklü iyonlar oluşur. Bu tabaka stern tabakası olarak bilinir. Stern tabakası yüzey yükünü nötralize eder.

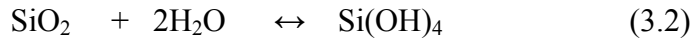
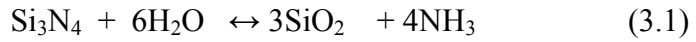


Şekil 3.1. Van der waals çekme ve çift tabaka itme etkileşimleri için enerji mesafe değişimi [68]

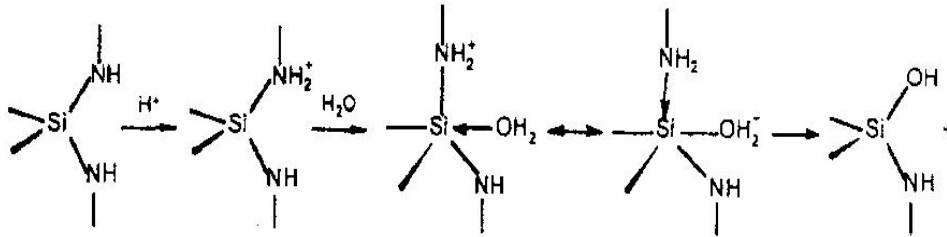
Aynı zamanda çözücü içinde iyonlar oluşur bu iyonlar difüz tabakayı oluşturur. Yüklü tanelerin yüzeyi, stern tabakası ve difüz tabaka elektriksel çift tabakayı meydana getirir. Yüklü tanelerin yüzeyinde potansiyel keskin bir şekilde azalır. Fakat difüz tabakada bu azalma daha yavaş olur. Daha yüksek zeta potansiyeli daha yüksek difüz tabaka bulutunu içerir. Bu durumda iki tane arasında itme oluşur ve dispersiyon meydana gelir. Süspansiyon ortamının iyonik mukavemeti dispersiyon dengesini etkiler. İyonların konsantrasyonları veya iyonların valansları arttığında çift tabaka kalınlığı elektrostatik itmede azalma sağlayarak düşer böylece süspansiyon stabilitesi azalır [68].

Birçok araştırmacı organik ortamlarda Si_3N_4 seramiklerinin dispersiyon özelliklerini incelemişlerdir [95-97]. Diğer taraftan SiAlON tozlarının sulu ortamda dispersiyonu konusunda da birçok çalışma mevcuttur [98-100]. Oksit dışı tozlar örneğin Si_3N_4 su ortamında çok kompleks ilişki gerçekleştirir. Bu ilişki daha sonraki süreç kademelerini etkiler. Si_3N_4 taneleri su içinde amorf yapıda oksijence zengin, oksijen kontrasyonunun yüzeye doğru değiştiği bir yüzey

tabakası oluşturur. Yüzeydeki bu oksit tabakası su içinde çözünebilir. Yüzey yükü bu çözünme ile değişir. Si₃N₄ yüzey etkileşimleri geniş oranda incelenmesine rağmen, hidrolizi ve çözünme özellikleri üzerine çalışmalar oldukça azdır. Sulu sistemlerde dispersiyonun sağlanması için seramik tozlarının yüzey kimyası değiştirilerek taneler arasında itme kuvvetleri oluşturulur. Si₃N₄ dispersiyonunu sulu sistemde artırmak için iki temel basamak bulunur [101]: (i) asidik silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) ve bazik amin ($\equiv\text{Si-NH}$) yüzey grupları arasındaki oranların değiştirilmesidir, (ii) bir elektrolit ilavesi ile elektrostatik ve sterik itme oluşturulmasıdır. İlave olunan oksitler ise su içerisinde katyon ve hidrolize olmuş gruplar içererek taneler arası potansiyeli etkiler. Si₃N₄ bazlı seramikler su ortamı ile etkileşime girdiklerinde aşağıdaki oluşumları gerçekleştirirler.



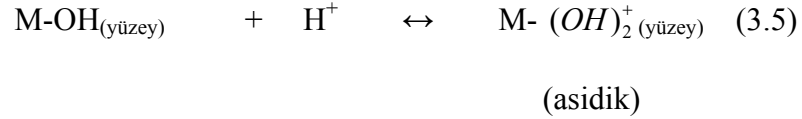
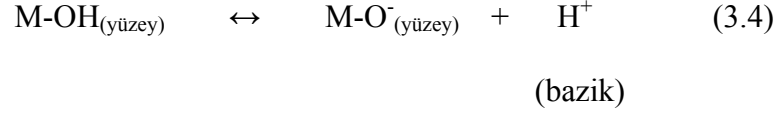
Laarz ve ark. [102] enerji diyagramı üzerinde yaptıkları salınım testleri sonucunda Si₃N₄'ün hidrolizinin aşağıdaki şekilde olduğunu açıklamışlardır:



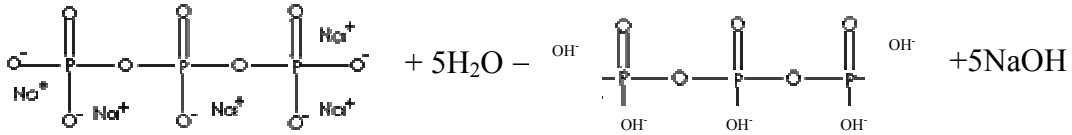
Bu çalışmada kullanılan AlN'nin su ile etkileşimi ise şu şekilde olmaktadır:



Su içerisinde Y_2O_3 benzeri oksit yüzeyleri amfoterik hidroksit grubu içerirler. Bu etkileşim genel olarak aşağıdaki gibi verilebilir:



Buradaki H^+ ve OH^- yüzey yükünü belirlerler. Dağıtıcı ilavesi taneler arası çekici kuvvetleri azaltarak veya artırarak dispersiyonu veya aglomerasyonu gerçekleştirir. Dağıtıcının ilavesi ile tane yüzey yükleri değiştirilerek taneler arasında itme oluşturulur. Bu etki çökeltme limitine kadar devam eder. Bu çalışmada kullanılan dağıtıcının (STPP) su ortamında etkileşimi aşağıdaki şekilde görülmektedir. Buradan görüldüğü gibi STPP su içinde tamamen bazik bir ortam oluşturmaktadır.



Polifosfatların organik çözücüler içinde bile tane yüzeyleri yüklenir, ve yüklenme mekanizması elektrostatik stabilizasyon mekanizmasıdır. Chartier ve arkadaşları [103] fosfat esterlerinin sterik dağıtıcı olarak da davrandıklarını ortaya koymuşlardır. Belirli bir kritik dağıtıcı oranından sonra stabilizasyon tersine döner ve flokülasyon oluşarak viskozite artar. STPP su ortamında nitrür ve oksit yüzeylerine adsorbe olur ve yüzeydeki iyonlarla fosfat grupları güçlü etkileşime girer. Bir başka deyişle STPP molekülleri toz yüzeylerine adsorbe olarak kationlarla bağlanır. Bu bağlanma sırasında su içinde sodyum çözünür ve TPP metal iyonuna bağlanır. Bu durumda STPP yüzeye adsorbe olur negatif yükler oluşturarak elektrostatik etki meydana getirir. Yüzeğe bağlanan uzun diğer uç

çözücü içerisinde uzanarak sterik etki ortaya koyar. Böylece STPP ile elektrosterik etki oluşturulur, kısacası STPP bir polielektrolit gibi davranır [103].

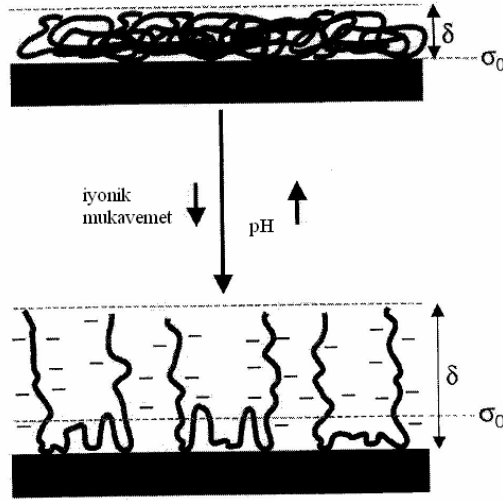
Şekil 3.2 yüzeye bir polielektrolit gibi davranarak bağlanan dağıtıcının pH ve iyonik mukavemete bağlı olarak adsorpsiyon karakterlerini vermektedir [73]. Bu etkileşimden görüldüğü gibi iyonizasyon derecesi ve pH arttırıldığında artmaktadır. Düşük pH'larda daha yoğun sarmal şeklinde polielektrolit adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Buna karşın tamamen iyonlaşma durumunda, açık sarmal oluşumu gözlenmektedir. pH arttırıldığında sterik etkileşim uzunluğunda artmayı etkin hale getirilir. Düşük pH' larda daha az anyonik polielektrolit yüzeye adsorbe olur ve yüzey yükü nötrleşmesi ve köprüleme mekanizması ile van der waals kuvvetlerinin etkisi artar ve flokülasyon gerçekleşir [73].

Sedimentasyon ve suspansiyon akışını, akış mekaniği ve taşınım özellikleri belirler. Sedimentasyonun temeli reoloji, tane boyutu ve şekli, tane-tane etkileşimleri, yüzey karakterleri, akma özellikleri ve konsantrasyona bağlıdır. Sedimentasyon yerçekimi kuvvetleri ile sıvının kaldırma kuvvetleri arasındaki etkileşim ile meydana gelir. Kolloidal tanelerin seyreltik suspansiyonlarındaki sedimentasyonları üzerine birçok çalışma bulunmaktadır [104-106]. Ayrıca sulu sistemlerde sedimentasyon davranışları geniş oranda incelenmiştir [69]. Bu çalışmalarda yapılan sedimentasyon testlerinde katı fraksiyonları 0.005 ile 0.1 arasında değişmektedir.

İlave olunan dağıtıcılar sedimentasyon davranışlarını etkilemektedir. İlave olunan uygun miktardaki dağıtıcı tane yüzey yüklerini etkilemekte ve benzer yüzeyler oluşturarak, taneler arasında itme kuvvetleri meydana getirmektedir. Böylece aglomerasyon engellenerek tanelere etkiyen merkezkaç kuvvetlerinin etkileri azalarak, taneler çözücü içinde kolaylıkla yüzebilmekte ve uzun süre sıvı içinde kalabilmektedir.

Dispersiyon öğütme seramik tozlarının dağıtıcı ilavesi ile çözücü içerisinde tane boyutunun homojen olarak azaltılmasını içerir. Bu aşamada dağıtıcının seramik toz taneleri yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Seramik çamurlarına ilave olunan dağıtıcılar taneler arası van der waals kuvvetlerini azaltarak dispersiyon öğütme verimini ve dispersiyon kabiliyetini etkiler. Seramik

tozlarının sulu ortamda dispersiyon öğütmesinde temel problemler, hidroliz ve kurutma sırasında sert aglomerelerin oluşmasıdır [107]. Dai ve arkadaşları [108, 109] tane yüzey gruplarının sulu ortamda dispersiyon öğütme kabiliyetini etkilediğini geniş oranda açıklamışlardır.



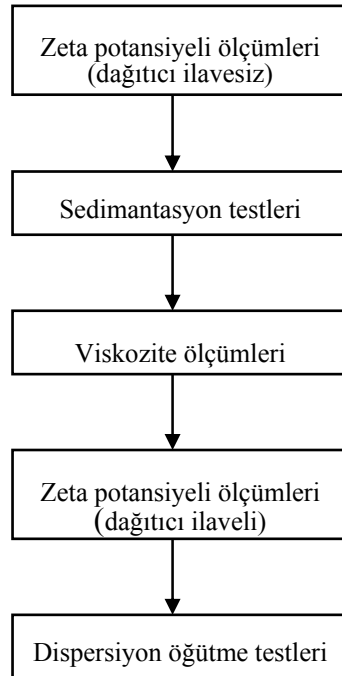
Şekil 3.2. Seramik yüzeyine adsorbe olmuş bir anyonik polielektrolitin farklı pH ve iyonik mukavemette etkileşimleri (δ , tabaka kalınlığı, σ_0 , yüzey yükü) [73]

Yüksek yaş yoğunluk için çok iyi disperse olmuş bir suspansiyon oluşumu gerekir. Silisyum nitrür bazik pH seviyelerinde bir organik ilavesi olmaksızın çok iyi disperse olur, fakat diğer ilavelerle örneğin bu çalışmada kullanılan Y_2O_3 ve AlN gibi farklı toz taneleri arasında koagülasyon gerçekleşir. Bu yüzden bu çalışmanın amacı SiAlON oluşturucu bu tozların sulu ortamda yüzey etkileşimleri ve reolojik özelliklerini anlamak ve bu anlayışla iyi bir dispersiyona sahip çamur üretmektir. Nihai olarak şerit döküm çamurlarının bu kompozisyona bağlayıcı ve plastikleştirici ilavesi ile oluşturulması amaçlanmaktadır.

3.2. Deneysel Çalışmalar

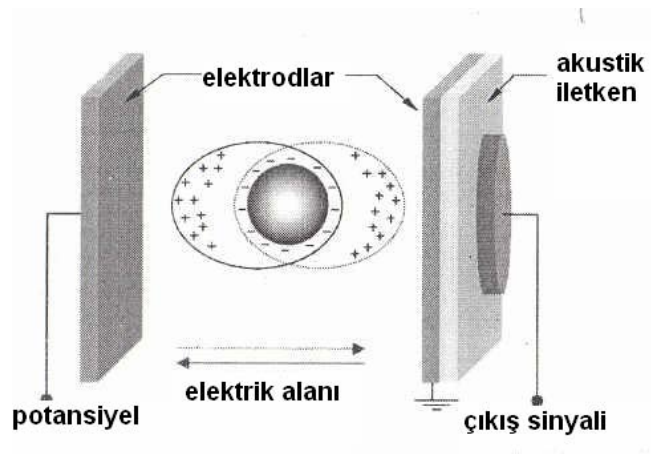
Ortalama tane boyutu $1.6 \mu m$ ve spesifik yüzey alanı $11.7 m^2/g$ olan bir ticari Si_3N_4 tozu (UBE(E-10), Japan), ortalama tane boyutu $2.4 \mu m$ ve spesifik yüzey alanı $4.9 m^2/g$ olan AlN tozu (H.tipi, Tokuyama, Japan) ve ortalama tane

boyutu 2.6 μm ve spesifik yüzey alanı 6.9 m^2/g olan Y_2O_3 tozu (H.C, Starch, Germany) bu çalışmada kullanılmıştır. Dağıtıcı olarak 367.86 moleküler ağırlığa sahip bir fosfat esteri sodyum tri poli fosfat ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, STPP, Esan, Turkey) sisteme dispersiyonu sağlamak için ilave olunmuştur. Bu çalışmada gerçekleştirilen deneylerin akım şeması Şekil 3.3'de verilmektedir. Dağıtıcı ilavesiz zeta potansiyeli ölçümlerinin amacı SiAlON oluşturucu tozların doğal haliyle yüzey yüklerinin belirlenmesidir. Sedimentasyon testi SiAlON oluşturucu tozların disperse olduğu dağıtıcı (STPP) oranını belirlemek amacıyla yapılmıştır. Sedimentasyon sonuçlarını desteklemek ve oluşan çamurların reolojik özelliklerini ortaya koymak amacıyla reolojik ölçümler yapılmıştır. Sedimentasyon ve reolojik ölçümler sonucunda gerekli dağıtıcı oranı belirlendikten sonra belirlenen bu dağıtıcı oranının ilavesi ile oluşturulan çamurların zeta potansiyelleri ölçülmüş ve dağıtıcının SiAlON oluşturucu tozların yüzey yüklerine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Son olarak şerit döküm çamurlarının üretiminde önemli bir kademe olan dispersiyon öğütme, gerekli dispersiyon öğütme süresinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır.



Şekil 3.3. Bu çalışmada kullanılan deneysel akım şeması

Zeta potansiyelleri ölçümleri, Malvern Nano ZS cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Bu ölçüm sisteminin mekanizması Şekil 3.4 'de görülmektedir. Zeta potansiyeli ağ. % 0.01 katı yükünde 10 dakika kıvamlaştırma süresinde hazırlanan suspansiyonlar kullanılarak belirlenmiştir. Yüzeylerin pozitif veya negatif yüklendiği asidik ve bazik bölgelerin belirlenmesi amaçlanmıştır. PH 2-12 aralığında zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Hazırlanan suspansiyonların pH'sı KOH ve HCl kullanılarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.4. Zeta potansiyel ölçüm prensibinin şematik görünümü [75]

Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Yüklü tanelerin bir sıvı içerisinde elektrik alan uygulandığı durumda taneler zıt yüklü elektroda doğru hareket ederler. Verilen elektrik alanında zeta potansiyeli tanelerin hızı artarak artar. Zeta potansiyeli elektroforetik hareket ile Smoluchowski eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır [110].

$$Z = 36 \times 10^4 \pi \eta V_e / D \quad (3.6)$$

Burada, Z, zeta potansiyeli, volts, η , sistemin viskozitesi, $\text{gcm}^{-1}\text{s}^{-1}$, V_e , elektroforetik hareket, $\text{cm}^2\text{volt}^{-1}\text{s}^{-1}$ ve D, ortamın birimsiz dielektrik sabitidir. Bu çalışmada SiAlON oluşturuıcı tozların ayrı ayrı dağıtıcı (STPP) ilavesiz ve ilaveli durumda zeta potansiyelleri ölçülmüştür.

SiAlON oluşturucu tozların karışımlarının (Si_3N_4 , AlN ve Y_2O_3) sedimentasyon testleri 10 farklı STPP ilavesinde ($0-0.036 \text{ g/m}^2$) gerçekleştirilmiştir. Hacimce % 20 katı yükünde Fritsh Marka Pulverisette 5 Model eksenel değirmende SiAlON kaplar ve bilyeler kullanılarak 1 saat öğütme sonrasında suspansiyonlar hazırlanmıştır. Sedimentasyon için hazırlanan suspansiyonlar silindirik kaplar (1.5cm çapında ve 15cm yüksekliğinde) 8cm yüksekliğinde doldurulmuştur. Elde edilen tüplerin ağızları bir tıpa ile kapatılmış ve suyun buharlaşması engellenmiştir. Sedimentin sıvıdan ayrıldığı en st yüzey 950 saat boyunca llmştir. Bazen bu ara yüzey oldukça belirgindir ve fakat iyi dispersiyon durumunda bu ara yüzeyi gözlemek oldukça zordur. Daha iyi disperse olmuş suspansiyonlar için deneysel belirsizlik olsa bile elde edilen değerler miktarsal olarak suspansiyon stabilitesinin belirtisidir.

Hazırlanan suspansiyonların viskoziteleri bir deformasyon kontrollü konsentrik viskozimetre (Haake K20, Germany) kullanılarak llmştir. Ölçümler sabit bir sıcaklıkta (25°C) gerçekleştirilmiştir. Kayma oranları her seferinde sabit bir oranda artırılmıştır ve sabit bir kayma değerinde (100 s^{-1}) viskoziteler farklı dağıtıcı oranlarında ($0-0.036 \text{ g/m}^2$) llmştir.

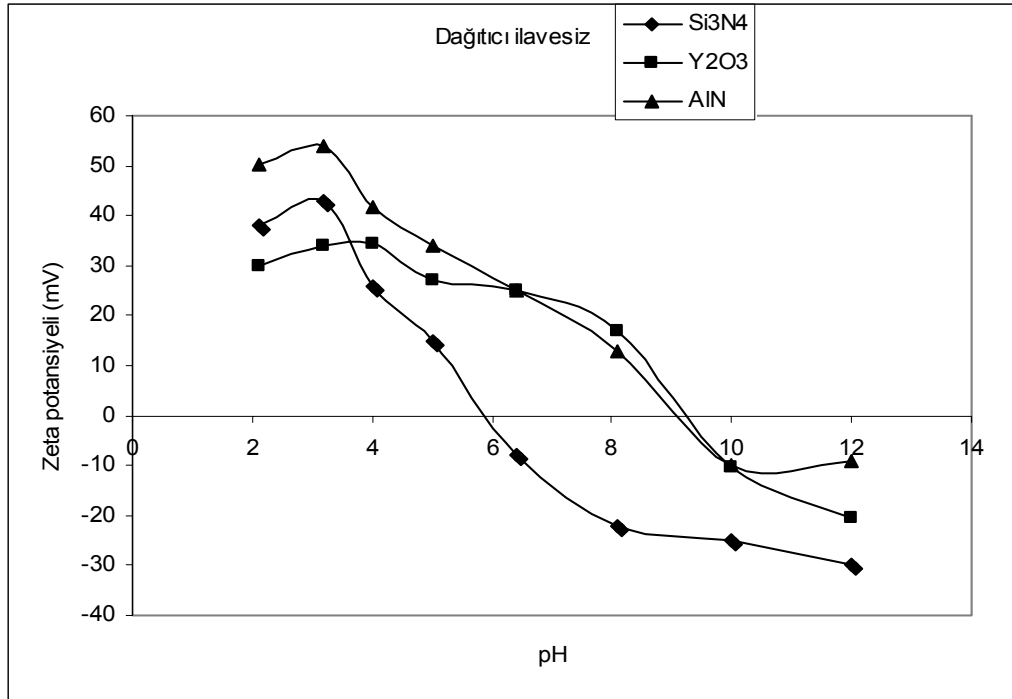
Sedimentasyon testi ile gerekli dağıtıcı oranı belirlenmiş amurlar SiAlON bilyalar ve değirmenler kullanılarak ayrı ayrı Pulverisette 5 Fritsh marka eksenel değirmen kullanılarak ğtlmştir. Her 5 dakikadan başlayarak 5 saate kadar her bir saatte tane boyut lm Malvern Master Sizer 2000G cihazı kullanılarak yapılmıştır. AlN tozunun suda hidrolize olma karakterinin yüksek olmasından ve eksenel değirmende öğütme sırasında koruyucu yüzey filminin kolaylıkla zarar görmesinden dolayı bu toz dispersiyon öğütme testine tabi tutulamamıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışma

Elektrokinetik davranış çalışması zeta potansiyeli ölçümünden kaynaklanan seramik tanelerinin bir sıvı içerisinde dağılımını belirlemeye yönelik bir çalışmadır. Şekil 3.5 SiAlON oluşturucu tozların Si_3N_4 , AlN ve Y_2O_3 için ayrı ayrı dağıtıcı (STPP) ilavesiz durumdaki zeta potansiyeli davranışlarını değişen pH'larda göstermektedir. Si_3N_4 tanelerinin suspansiyon içinde izoelektrik noktası

pH 6 civarında bulunmuştur. Oluşan maksimum negatif yük 30 mV civarındadır. Bu sonuçlar Bitterlich ve ark. sonuçları ile uyum halindedir. Bu çalışmada Si_3N_4 için dağıtıcı ilavesi olmaksızın izoelektrik nokta 6 olarak bulunmuştur [17].

AlN dağıtıcı ilavesiz durumda pH 9-10 civarında izoelektrik nokta oluşturmaktadır. Bu etkileşim maksimum 10 mV negatif potansiyelde gerçekleşmektedir. Bu değerler Oliveira ve ark.'ların yapmış olduğu çalışmaya benzerdir. Oliveira ve arkadaşları herhangi bir dağıtıcı ilavesiz durumda izoelektrik noktayı 12 civarında bulmuşlardır. Bu bazik izoelektrik değeri AlN yüzeyinde oluşan N-H ve N-H₂ amin gruplarından kaynaklanabileceği Oliveira ve arkadaşları tarafından belirtilmiştir [100]. Bu durum zeta potansiyelinin azalış trendinde etkindir. İzoelektrik noktaya doğru zeta potansiyeli hızlı bir şekilde azalmaktadır. Bu etkileşim taneler ve sıvı arasındaki hidrolizden kaynaklanmaktadır.



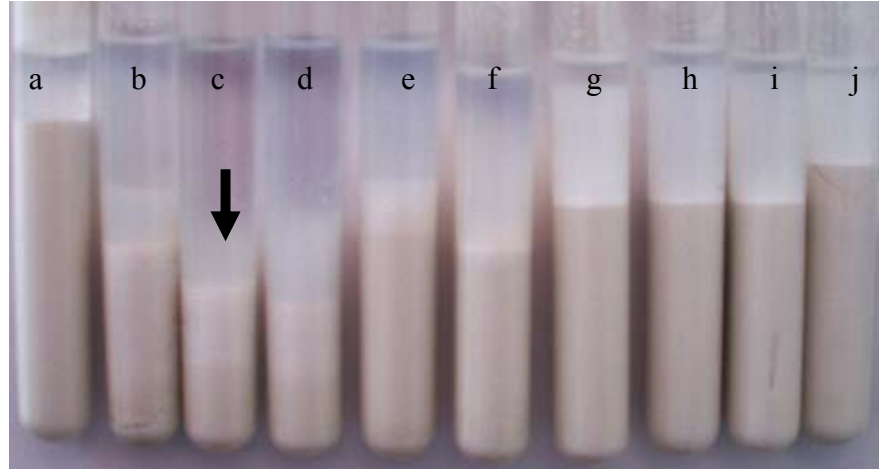
Şekil 3.5. Zeta potansiyelinin farklı pH'larda her bir SiAlON oluşturucu toz için dağıtıcı ilavesiz durumda değişimi

Dağıtıcı ilavesiz durumda Y_2O_3 pH 9-10 civarında izoelektrik nokta oluşturmaktadır. Maksimum oluşan negatif potansiyel bu bölgede 20 mV olarak

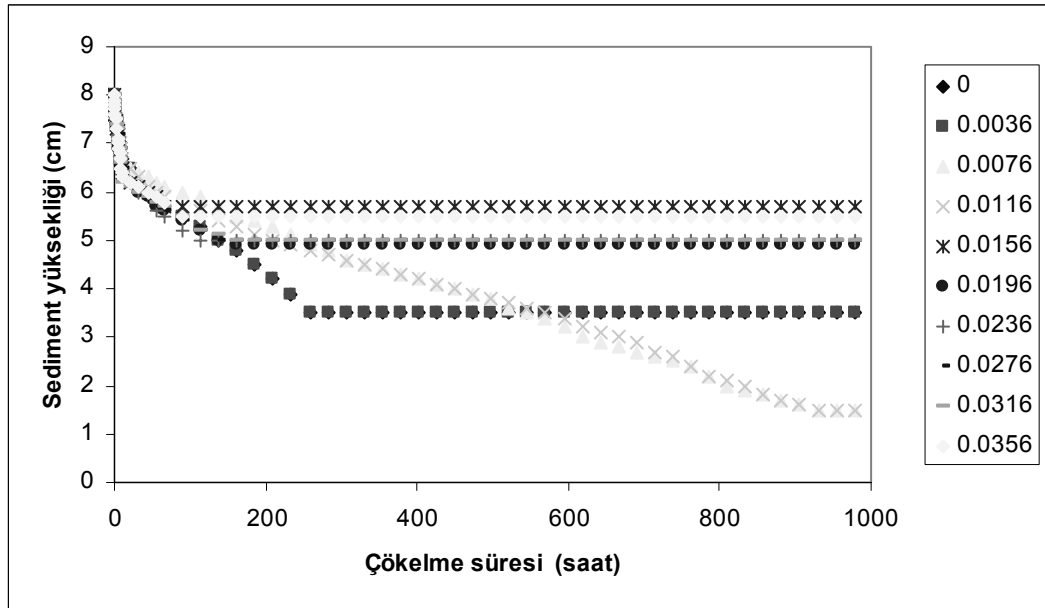
ölçülmüştür. Bu sonuçlar Albano ve arkadaşlarının elde etmiş oldukları sonuçları desteklemektedir [111]. Bu çalışmada Albano ve arkadaşları dağıtıcı ilavesiz durumda Y_2O_3 'ün izoelektrik noktasını 11 olarak bulmuşlardır. Bu aşamadan sonra gerekli dispersiyon oranını belirlemek maksadıyla sedimentasyon testi uygulanmıştır.

SiAlON oluşturuucu suspansiyonların çökelme davranışları Şekil 3.6 'da sedimentasyon tüpleri ile verilmektedir ve Şekil 3.7'de 950 saat boyunca çökelme kinetiklerini göstermektedir. Buradan görüldüğü gibi iki tür sedimentasyon davranışı görülmektedir. Bunlar flokülasyon ve birikme davranışlarıdır. Çok düşük ve çok yüksek dağıtıcı oranlarında sedimentasyon flokülasyon ile gerçekleşmektedir. Katı üstteki sıvıdan çok hızlı bir şekilde ayrılmaktadır. Böylece yüzeyde oldukça berrak bir sıvı oluşmaktadır. Bu durumda sıvı ile çökelti arasında oldukça keskin bir ara yüzey oluşmaktadır. Belirli oranlardaki STPP miktarlarında örneğin 0.0076 g/m^2 (c) taneler çok yavaş çökelmekte ve sedimentasyon birikme ile gerçekleşmektedir. Bu arada oluşan üst kısımdaki sıvı bulutlu bir durum oluşturmaktadır. Bu durum 950 saat sonunda bile korunmaktadır. Bu sedimentasyon davranışı çok iyi disperse olmuş dar aralıkta tane boyut dağılımına sahip seramik tozlarının sağladığı davranışa oldukça benzerdir. Bu arada küçük taneler çok fazla süre ile çözücü içerisinde daha fazla askıda kalabilmektedirler. Aynı etkileşimler bu sistemde olduğu gibi dağıtıcı ilavesi ile de gözlenmektedir. İlave olunan dağıtıcı miktarı sedimentasyon üzerine oldukça etkindir. Etkin bir sedimentasyon ve sıkı paketlenme için ilave olunan dağıtıcının ne çok az nede çok fazla olmaması gerekir. Düşük dağıtıcı oranlarında dağıtıcı tane yüzeylerini tamamen kaplayamamakta ve benzer yükler oluşmadığından flokülasyon oluşmaktadır. Daha yüksek dağıtıcı oranlarında sistemdeki fazla dağıtıcı topaklanmaya yol açarak yüzey yüklerini etkilemekte ve etkin van der waals kuvvetleri oluşturmaktadır. Her iki durumda da hızlı çökelme ve berrak sıvı oluşmaktadır (Şekil 3.6). Sedimentasyon tüplerinden görüldüğü gibi 0.0076 g/m^2 STPP oranında en düşük sediment yüksekliği, oldukça bulutlu bir sıvı ve çok yavaş bir çökelme hızı oluşmaktadır (Şekil 3.7).

Farklı oranlarda ilave olunan STPP'nin pH 11 değerinde çamur reolojisine etkileri Şekil 3.8'de verilmektedir.

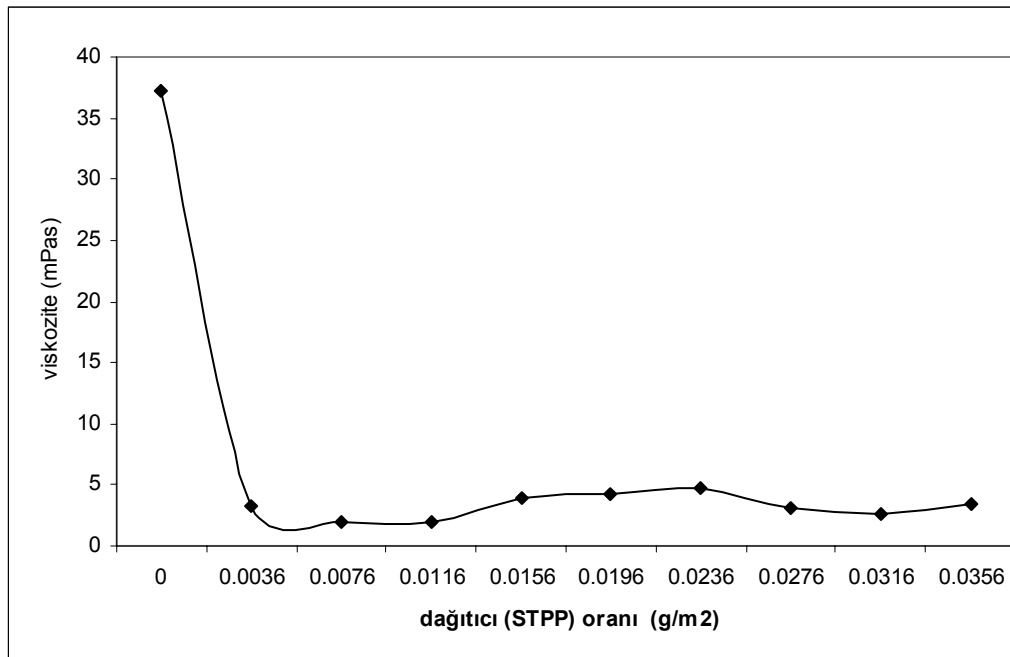


Şekil 3.6. SiAlON oluşturucu toz karışımlarının 10 farklı dağıtıcı oranında (0-0.036 g/m²) sedimentasyon tüpleri



Şekil 3.7. SiAlON oluşturucu tozların 10 farklı dağıtıcı oranında (0-0.036 g/m²) okelme kinetikleri

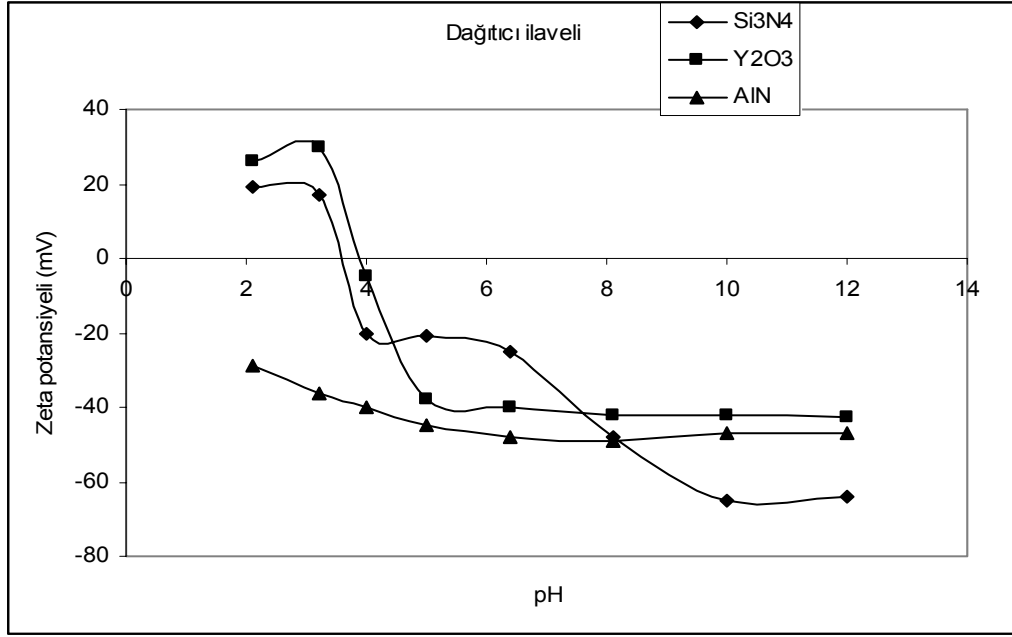
Dağıtıcı miktarı ile viskozite miktarı azalmakta ve bir minimum değere ulaşmaktadır. Çok düşük dağıtıcı oranlarında Van der waals kuvvetleri etkin olup topaklanma daha fazla olmakta ve sistemin viskozitesi maksimum olarak ölçülmektedir. Dağıtıcı ilavesi arttıkça itme kuvvetleri etkin olmaya başlamakta ve viskozite azalmaktadır. Bu yüksek viskozite değerinin sebebi yüksek kayma gerilmelerinde dahi oluşan aglomerelerin varlığını göstermektedir. Dağıtıcısında etkisi ile uygulanan gerilme aglomereleri birbirinden ayırmaya yetmekte ve bir minimum oluşmaktadır. Elde edilen minimum viskozitenin elde edildiği STPP oranından (0.0076 g/m^2) sonra viskozite artışı iki temel etkileşimden kaynaklanmaktadır [112]: (i) tane yüzeylerindeki elektrik tabakanın sıkışması, ve tane yüzeylerinde elektrostatik itmenin daha az etkin olması, (ii) Dağıtıcının polar olmayan uçları arasında oluşan çekimdir. Elde edilen viskozite ölçüm değerleri sedimentasyon testi sonuçlarını doğrulayıcı niteliktedir.



Şekil 3.8. Farklı dağıtıcı oranlarında viskozite değişimi (100 s^{-1})

Şekil 3.9 dağıtıcı (STPP) ilavesinde SiAlON oluşturuvcu üç tozun zeta potansiyeli özelliklerinin pH ile değişimini vermektedir. Dağıtıcı (STPP) ilavesi ile Si_3N_4 'ün

stabilizasyonu bazik ortam aralığında genişlemektedir. İzoelektrik nokta dağıtıcı ilavesiz durumda pH 6 civarındayken, izoelektrik nokta asidik bölgeye kayarak 3.5-4 arasında oluşmaktadır. Dağıtıcı ilavesiz durumda maksimum negatif yüzey potansiyeli 30 mV olarak ölçülmüşken, dağıtıcı ilavesi ile bu değer artarak 60 mV'ta ulaşmaktadır.



Şekil 3.9. Sabit oranda (0.0076 g/m²) STPP ilavesinde SiAlON oluşturuıcı tozların pH ile zeta potansiyeli değişimi

Bu artış bir anyonik dağıtıcının gösterdiği doğal etkidir. STPP ilavesi ile kullanılan pH aralığında AlN için zeta potansiyel eğrisi kayarak yüzey tamamen negatif yüklenmektedir. AlN bu pH aralığında dağıtıcı ilavesiz durumda pH 9-10 civarında izoelektrik nokta göstermesine rağmen, dağıtıcı ilavesinde AlN herhangi bir izoelektrik nokta göstermemektedir. Bunun sebebi yapılan dağıtıcı oranı ile AlN yüzeyinde yüksek oranda STPP adsorpsiyonu gerçekleşmesi ve yüzeyin tamamen negatif yüklenmesidir. Fakat bu halde bile dağıtıcı ilavesiyle farklı pH değerlerinde asidik bölgeye doğru artan bir potansiyel değişimi gözlenmektedir. Dağıtıcı ilavesiz durumda AlN maksimum 10 mV negatif potansiyel oluşturmuştur. Y₂O₃ için izoelektrik noktası dağıtıcı ilavesiz durumda pH 9-10

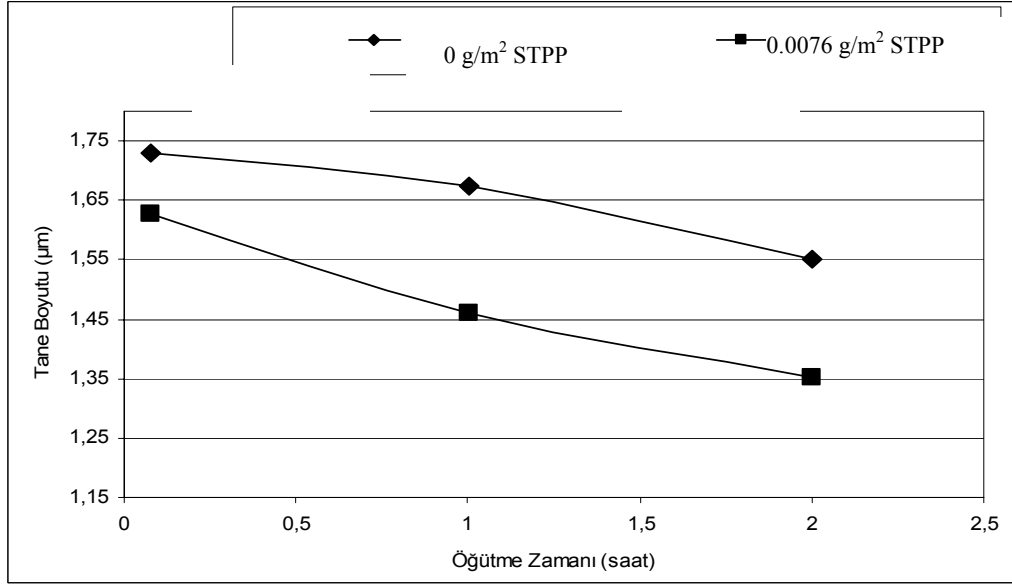
civarında oluşurken, diğer tozlarda olduğu gibi dağıtıcı ilavesi ile asidik bölgeye pH 4'e kaymaktadır. Dağıtıcı ilavesi ile 40 mV potansiyel sağlamıştır. Y₂O₃ dağıtıcı ilavesiz durumda maksimum 20 mV negatif potansiyel oluşturmuştur. Dağıtıcı ilavesinde bu potansiyel 30 mV olarak ölçülmüştür. STPP ilavesi ile bütün SiAlON oluşturucu tozların izoelektrik noktaları asidik bölgeye doğru hareket etmekte ve disperse olduğu bazik bölge genişlemektedir. Oluşan etkileşim anyonik dağıtıcıların gösterdiği genel karakteristik davranıştır. Bu durum kullanılan dağıtıcının (STPP) anyonik karakterde olduğunu ortaya koymaktadır. Bu anyonik karakter fosfat iyonlarının toz yüzeylerine kimyasal olarak adsorbe olduğunu göstermektedir. Dağıtıcı ilavesi ile bazik bölgede oldukça yüksek zeta potansiyelleri gözlenmektedir bunun sebebi bu bölgede fosfat iyonlarının daha fazla yüzey modifiye edici iyonlar içermesidir [100]. Kullanılan bu üç farklı toz daha sonra oluşturulacak şerit döküm çamurları için gerekli pH'nın 11 olacağını elektrokinetik ölçümler ile ortaya koymaktadır.

Şekil 3.10 dağıtıcının aksel öğütme üzerine etkilerini göstermektedir. Dağıtıcı ilaveli ve ilavesiz durumda SiAlON oluşturucu toz karışımının tane boyut değişimi görülmektedir. Dağıtıcı ilavesi ile öğütme verimi artmaktadır. Bunun sebebi dağıtıcının sağladığı iyi dispersiyon ile tanelerin öğütme ortamı ile etkileşiminin artmasıdır. Papo ve ark. kaolen suspansiyonları üzerinde yaptıkları çalışmada STPP'nin dağıtıcı olarak etkinliğini araştırmışlardır [113]. Şekil 3.11'de gerekli dispersant (STTP) oranı ve uygun dispersiyon şartları belirlendikten sonra gerekli dispersiyon öğütme davranışının sonuçlarını vermektedir. Belirgin miktarda STPP oranında öğütme periyodunun tayini amaçlanmıştır. Si₃N₄'ün başlangıç ortalama tane boyutu 1.6 µm ve Y₂O₃'ün 2.6 µm olarak belirlenmiştir. Bir saat sonunda yapılan aksel değirmende öğütme sonrası ortalama tane boyutu sabit kalmıştır. AlN'nin aksel değirmende hidroliz probleminden dolayı öğütme davranışları incelenememiştir.

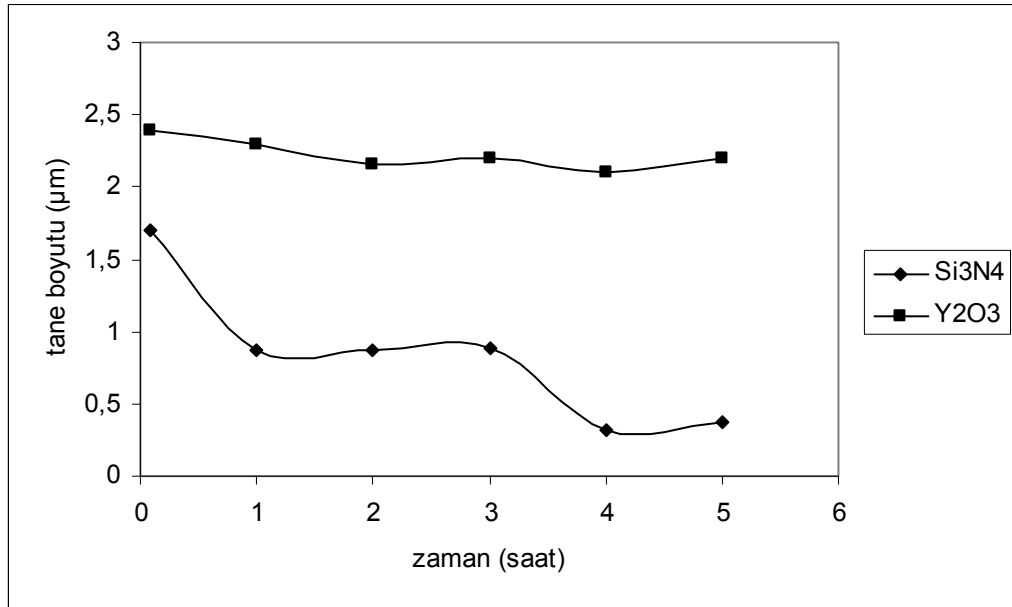
Yukarıdaki tartışmalara ilave olarak şu sonuçlar elde edilmiştir:

- (i) Dağıtıcı olarak STPP'nin SiAlON oluşturucu tozların zeta potansiyeli, sedimentsayon, reolojik ve dispersiyon öğütme özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. İlave olunan STPP SiAlON oluşturucu tozların

yüzey kimyasını, yüzey yük yoğunluğunu ve dispersiyon kabiliyetlerini etkilediği bulunmuştur.



Şekil 3.10. Dağıtıcı ilaveli ve ilavesiz durumda ortalama tane boyutu değişimi



Şekil 3.11. SiAlON oluşturuvcu tozlardan ikisinin dispersiyon öğütme ile tane boyutu değişimi

- (ii) Elektrokinetik ölçümler fosfat esterinin tane yüzeylerine kimyasal reaksiyonlarla adsorbe olduğunu göstermektedir
- (iii) Sedimentasyon ve reolojik ölçümler kullanılan fosfat esterinin kullanılan SiAlON oluşturduğu tozları iyi şekilde disperse ettiğini göstermektedir

SiAlON şerit döküm çamuru oluşturmadan önce gerekli süreç şartları bu aşama ile ortaya konmuştur.

4. SiAlON SERAMİKLERİN SULU ŞERİT DÖKÜMÜ

4.1. Giriş

Şerit döküm yöntemi elektronik altlıklarda, kapasitörlerde, piezoelektrik tepkileyicilerde (aktüatörlerde), sensörlerde ve lamine malzemelerin üretiminde kullanılan büyük ince ve düzgün plakaların üretimi için geliştirilmiş yaygın bir yöntemdir [60, 114, 115]. Bu yöntem ile daha iyi kırılma direnci, daha iyi termal şok direnci veya benzer özellikler arasında sürekli geçiş özelliklerine sahip fonksiyonel aşamalı malzemelerin üretimi mümkün olmaktadır [49]. Bu durum da her bir ürün için farklı şerit döküm kompozisyonları gerekir. Kullanılan çamurların reolojik özellikleri seramik tozunun, çözücünün, bağlayıcının ve plastikleştiricinin diğer ilavelerin cinsi ve kompozisyonuna oldukça bağlıdır. İdeal şerit döküm çamurlarının kayma incelmesi veya pseudoplastik az veya hiç tikzotropi içermemesi gerekir. Sonuçta oluşan ürünün kalitesi başlangıçta elde edilen şerit döküm çamurunun özellikleri ile ilişkilidir. Şimdiye kadar su dışı çözücüler şerit döküm prosesinde yaygın olarak kullanılmasına rağmen, bu sistemlerin zehirli olması gibi sağlık ve ekonomik sebeplerden dolayı sulu şerit döküm sistemleri geliştirilmiştir [116]. Sulu şerit döküm sistemi diğer sistemlere göre daha güvenli, daha düşük maliyetli, sağlık açısından sakıncasız bir prosestir [117]. Bütün bu pozitif etkilere rağmen sulu sistemlerde çözücünün etkisinden dolayı yüksek yüzey geriliminin oluşması ve suyun seramik tozlarının bazılarına karşı olan zararlı etkilerinden (örneğin, hidroliz olayı) dolayı bu sistemin kullanımı kısıtlanmıştır [102]. Ayrıca su sisteminde ticari olarak kullanılan bağlayıcıların çözünürlükleri de sınırlıdır. Su sisteminde kullanılan emülsiyon bağlayıcılar daha yüksek viskozite oluşturur buda ürün özellikleri ve şekillendirme kademesinde kötü etkiler meydana getirebilir [56].

Oldukça homojen, yoğun ve boyutsal kararlı şeritlerin eldesi için çok iyi dağılmış bir çamur oluşumu gerekir. Sulu şerit döküm sisteminde uygun ilavelerle maksimum derecede katı yükü elde edilebilir. Sulu şerit dökümde çamur hazırlama şartları, şerit döküm karakteristikleri ve kuruma şartları gibi proses parametreleri özellikler üzerinde oldukça etkindir. Bütün şerit döküm

proseslerinde olduğu gibi sulu şerit döküm proseslerinde ilavelerin oldukça az olması istenir, çünkü ilavelerin fazla olması durumunda sonuç ürünün özellikleri özellikle yoğunluğu ve mukavemeti düşük olur ve gözenekli bir yapı oluşabilir. İlavelerin az olmasının tercih edilmesinin bir diğer sebebi maliyet düşüncesidir [118]. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda sulu şerit döküm yöntemi konusunda oldukça önemli gelişmeler ortaya konmuştur [119]. Oksit seramiklerin sulu sistemde şerit dökümü ile ilgili birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen, oksit dışı seramiklerin bu ortamda şerit dökümü konusundaki çalışmalar sınırlıdır. Bunun sebebi su ile oksit dışı seramiklerin yukarıda belirtilen kimyasal etkileşimlerinin daha yüksek olma eğilimleridir [17].

SiAlON seramikler silisyum nitrür ve onun bir türevi olan yapısal seramiklerin önemli bir sınıfıdır. SiAlON yapısının oluşumunda Si_3N_4 yapısında Al-O ve Si-N yer değişimi gerçekleşir. SiAlON seramikler ticari olarak sağladıkları aşınma direnci, yüksek tokluk, kimyasal denge ve ısı direnci gibi özelliklerden dolayı oldukça fazla tercih edilen malzemeler sınıfındadır [12]. Bu üstün özelliklerinden dolayı, SiAlON seramikler özellikle aşınma direnci uygulamaları için kullanılırlar. SiAlON seramiklerin kimyasal bileşimi, mikro yapısı ve kristal kimyası bu seramiklerin mekanik ve kimyasal özelliklerini belirler. SiAlON seramiklerde iki farklı faz yaygın olarak kullanılır: α ve β -SiAlON. α -SiAlON eş eksenli tanelerden oluşur ve yüksek sertlik, iyi aşınma direnci fakat düşük kırılma tokluğu ve termal iletkenlik sağlar. Bunun yanında β -SiAlON çubuksu tanelerden oluşur, yüksek kırılma tokluğu ve iyi termal iletkenlik sergiler. Fakat düşük sertlik oluşturur. α - β -SiAlON seramiklerin birlikte üretimi ile her iki formun özelliklerinin iyileştirildiği kompozit malzemeler oluşturulmaktadır. Şerit döküm tabakalı yapıların üretiminde kullanılan yaygın bir yöntemdir [120]. Bu yöntem SiAlON seramikler için kullanılan oldukça yeni bir yöntemdir.

Daha önceki çalışmalarda SiAlON seramiklerin çamur döküm ve basınçsız sinterlemesi ile koloidal üretimleri gerçekleştirilmiştir [98, 100, 121, 122]. Bu çalışmalarda homojen ve yoğun α -SiAlON seramikleri başarı ile üretilmiştir. Bu çalışmalarda sonuç olarak koloidal proseslerin SiAlON seramiklerin paketlenme faktörlerini ve sinterleme karakterlerini artırdığı gözlenmiştir. Xu ve ark. son

zamanlarda yapmış oldukları çalışmada [122] α -SiAlON seramiklerinin alkol ortamında şerit dökümünü gerçekleştirmişlerdir. Açıkbaş ve ark.'ları yaptıkları çalışmada alkol ortamında şerit döküm yöntemini kullanarak α/β -fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerini üretmişlerdir [76]. Bu çalışmalardan farklı olarak şimdiki çalışmada sulu ortamda SiAlON oluşturuvcu seramik tozlarının (Si_3N_4 , AlN ve Y_2O_3) reolojik, şerit döküm ve ham, sinterlenmiş şerit özelliklerinin incelenmesi ve ayrıca yoğun α/β -SiAlON plakaların üretilmesi amaçlanmıştır.

4.2. Deneysel Çalışmalar

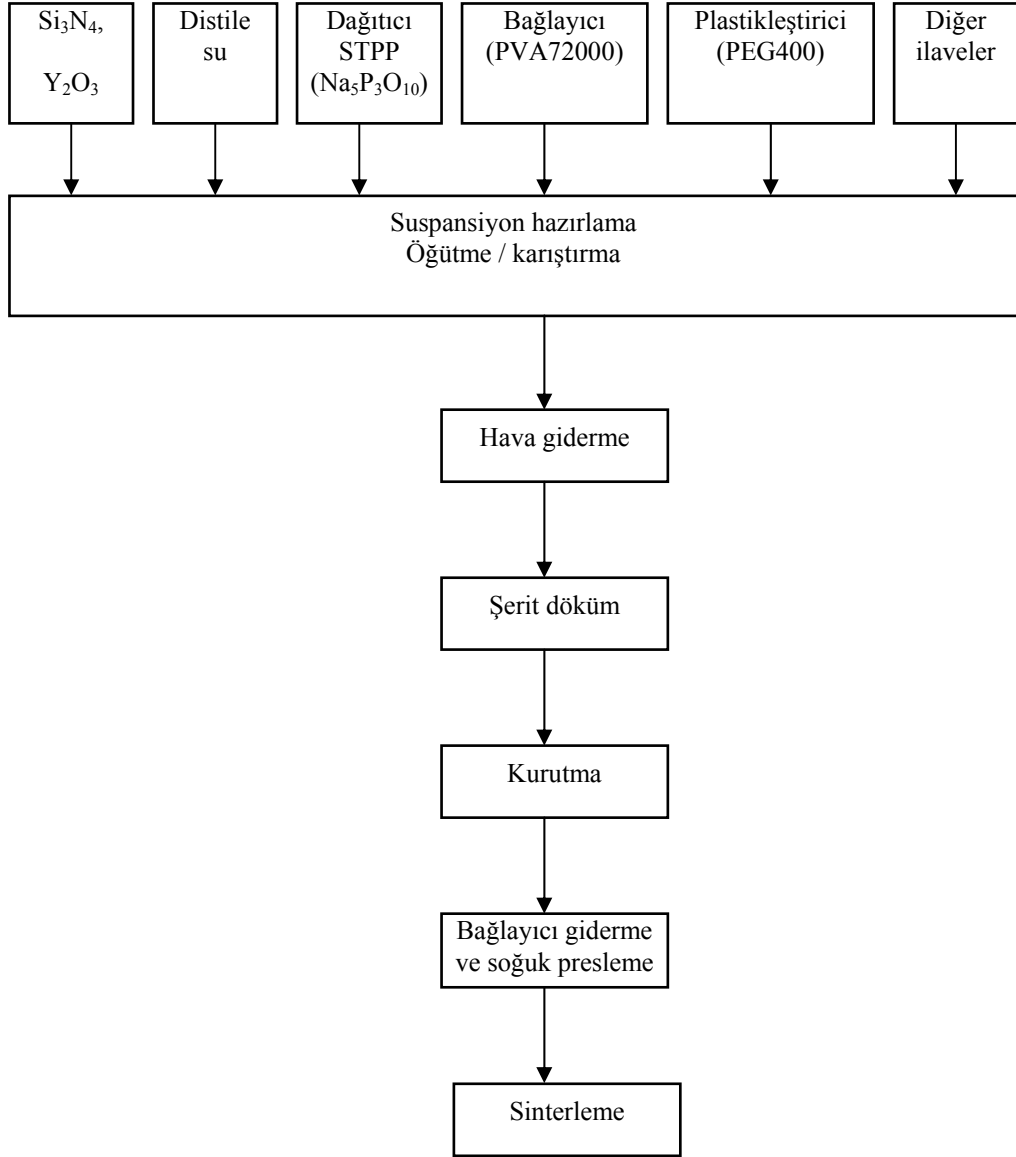
Bu çalışmada kullanılan hammaddeler Çizelge 4.1'de verilmektedir. Seramik tozlarını disperse edebilmek için 367.86 moleküler ağırlığa sahip bir fosfat esteri, sodyum tri polifosfat, STPP ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, Esan, Turkey) kullanılmıştır. Bağlayıcı olarak, poli vinil alkol, PVA 72000 (Merck, Germany) kullanılmıştır. Plastikleştirici olarak poli etilen glikol, PEG400 (Merck, Germany) kullanılmıştır. Şekil 4.1 bu çalışmada kullanılan süreç akım şemasını göstermektedir. Sedimentasyon ve zeta potansiyeli ölçümleri ile SiAlON oluşturuvcu seramik tozlarının (Si_3N_4 , AlN ve Y_2O_3) sulu ortamda çok iyi bir şekilde 0.0076 g/m^2 STPP oranında pH 11'de disperse olduğu daha önceki çalışmamızda ortaya konmuştur [Bölüm 3]. Bu verilerden hareketle su ortamında farklı katı (hacimce %35, 50, 59) ve polimer yüklerinde (hacimce %3-15) SiAlON çamurları hazırlanmıştır. Bu çalışmada toz hazırlama da karışık oksit ve nitrür metodu kullanılmıştır. Başlangıç tozları ağırlık % 84,5 Si_3N_4 + % 8,7 AlN ve % 6,8 Y_2O_3 olacak şekilde tartılmıştır. Bu bileşimde % 85 α ve % 15 β -SiAlON oluşumu amaçlanmıştır. AlN hariç oluşturulan toz karışımları Fritsh Marka Pulverisette 5 Model eksenel değirmende SiAlON değirmen ve bilyalar kullanılarak dağıtıcı ilavesi ile 1 saat süre ile öğütülmüştür. Burada AlN'nin hidroliz probleminden dolayı bu seramik tozu eksenel değirmende öğütmeye tabi tutulmamıştır. Bu başlangıç öğütmesi dağıtıcı ilaveli öğütme olarak tanımlanmaktadır. Buradaki amaç dağıtıcının tane yüzeylerine adsorbsiyonunu sağlamaktır.

Çizelge 4.1. Bu çalışmada kullanılan hammaddeler ve özellikleri

Malzeme	Kaynak	İçerdiği safsızlık ağı. %	Tane boyutu (μm)
Si_3N_4	UBE (E-10)	1,4 wt % yüzey oksidi	1,6
AlN	H-type, Tokuyama, Japan	1,6 wt % yüzey oksidi	2,4
Y_2O_3	H.C, Starch, Germany	% 99.999 saf	2,6

Dağıtıcı ilaveli öğütmeden sonra oluşan çamurlara AlN ilave edilmiştir. AlN ilaveli SiAlON oluşturuç çamur SiAlON bilyalı değirmende 1 saat süre ile öğütülmüştür. Bir saatin sonunda plastikleştirici olarak PEG400 ilave edilmiştir. Plastikleştirici ilave olunmuş çamur bilyalı değirmende 3 saat süre ile öğütülmüştür. Daha sonra çamura bağlayıcı ilave edilmiş ve hazırlanan karışım 18 saat süre ile öğütülmüştür. Farklı katı yüklerinde (hacimce %35, 50, 59) ve polimer oranlarında (hacimce %3-15) hazırlanan çamurlar şerit döküm için denenmiştir. Çizelge 4.2 bu çalışmada kullanılan bir şerit döküm bileşimini vermektedir. Hazırlanan çamurların reolojik ölçümleri bir silindirik başlıklı viskozimetre (Haake K20, Germany) kullanılarak 25 °C'de yapılmıştır. Reolojik ölçümlerden önce çamurlara bir ön karıştırma uygulanmıştır. Reolojik ölçümler 50-550 s⁻¹ kayma aralığında 8 dakika süre ile yapılmıştır.

Hazırlanan çamurlar temperlenmiş bir cam altlık üzerine bir doktor bıçağı kullanılarak dökülmüştür. Bıçak açıklığı 300 μm ve döküm hızı 2 cm/s olarak ayarlanmıştır. Döküm prosesi oda şartlarında yapılmıştır. Şeritler cam altlıktan alınmadan önce oda şartlarında kurumaya bırakılmıştır. Kurutulup 15x10 mm boyutlarında kesilerek laminasyon için hazır hale gelmiştir. Şerit kalınlıkları mikrometre kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen şeritlerin ham (pişmemiş) yoğunlukları geometrik metot kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.1. Şerit dökümde kullanılan süreç akım şeması

Çizelge 4.2. Bu çalışmada kullanılan bir şerit döküm bileşimi

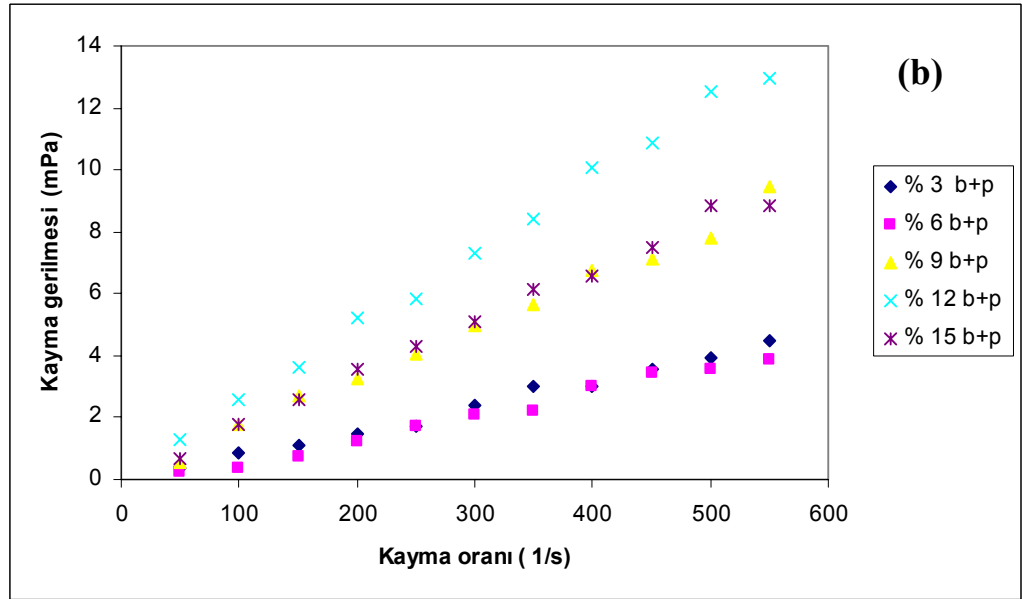
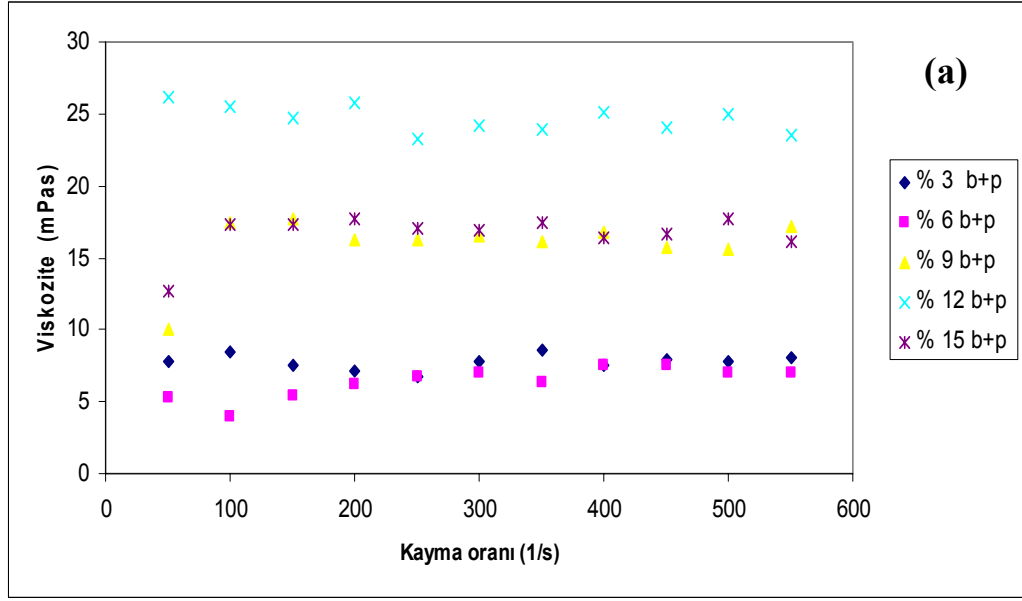
Bileşim	Fonksiyon	Hacimce %
Si ₃ N ₄ , AlN, Y ₂ O ₃	toz	59
STPP	dağıtıcı	0,6
PVA	bağlayıcı	1,5
PEG	plastikleştirici	1,5
SU	çözücü	37,4

Bağlayıcı giderme rejimini belirlemek maksadıyla termal gravimetri analizleri Linseis Thermawaage L81 cihazı kullanılarak 5°C/dak. ısıtma hızında yapılmıştır. Buradan alınan sonuca göre, bağlayıcı ve plastikleştirici 300°C'ye kadar 1°C/dak. ve 400°C'ye kadar 1.5°C/dak. ile ısıtarak giderilmiştir. Sinterleme tanelerin bir araya geldiği ve gözeneklerin azaldığı bir yüksek sıcaklık prosesidir. Bu çalışmada sinterleme işlemi azot atmosferinde 1750°C'ye 10°C/dak. ısıtma hızı ile çıkılmış ve bu sıcaklıkta 30 dak. boyunca 5 bar basınç uygulanmış ve daha sonra bu sıcaklıkta 30 dak. daha 22 bar basınç uygulanmıştır. Maksimum 1850 °C'de 1 saat bekleme ile sinterleme tamamlanmıştır. Malzemelerin kristal yapısı ve faz analizi için x-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Sinterlenmiş numunelerin x-ışınları analizi 32-38° 2θ aralığında Rigaku Rint 2200 model cihaz kullanılarak yapılmıştır. Mikro yapı analizleri taramalı elektron mikroskobu (Zeiss Supra VP50) kullanılarak döküm sonrasında, bağlayıcı giderilmiş durumda ve sinterlenmiş yüzeylerde incelenmiştir.

4. Sonuçlar ve Tartışma

4.1. İlavelerin Reolojik Özelliklere Etkileri

Daha önceki çalışmamızda SiAlON oluşturuvcu toz karışımı için gerekli STPP ve dispersiyon pH'ı belirlenmiştir [Bölüm3]. 0.0076 g/m² STPP ilavesi ile SiAlON oluşturuvcu tozların (Si₃N₄, AlN ve Y₂O₃) etkin bir şekilde dispersiyonu pH 11'de sağlanmıştır. Bu değerler kullanılarak çamurlar hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Şekil 4.2 a ve b hacimce % 35 katı yükünde farklı PVA+PEG oranlarında (hacimce % 3-15), viskozite ve kayma gerilmesi değişimlerini vermektedir. Bu katı yükünde oldukça düşük viskozite ve kayma gerilmeleri değerleri ölçülmüştür. Elde edilen en düşük ve en yüksek viskozite ve kayma gerilmesi değerleri (100 s⁻¹) sırasıyla 5-30 mPas ve 0.8-130 mPa olarak bulunmuştur.



Şekil 4.2. Hacimce %35 katı yükünde ve farklı PVA+PEG (hacimce %3-15) oranlarında (a) viskozite, (b) kayma gerilmesi değişimi

Elde edilen çamurlar şerit döküm için gerekli kayma incelmeleri ve tiksotropik olmayan davranıştan çok uzaktırlar. Bu çamurlardan yapılan şerit dökümlerinde şerit oluşumu bile gözlenmemiştir. Dökülen çamur kurduktan sonra bir toz kütlesi şeklinde altlık üzerinden sıyrılmıştır. Bu katı yükünde reolojik özellikler

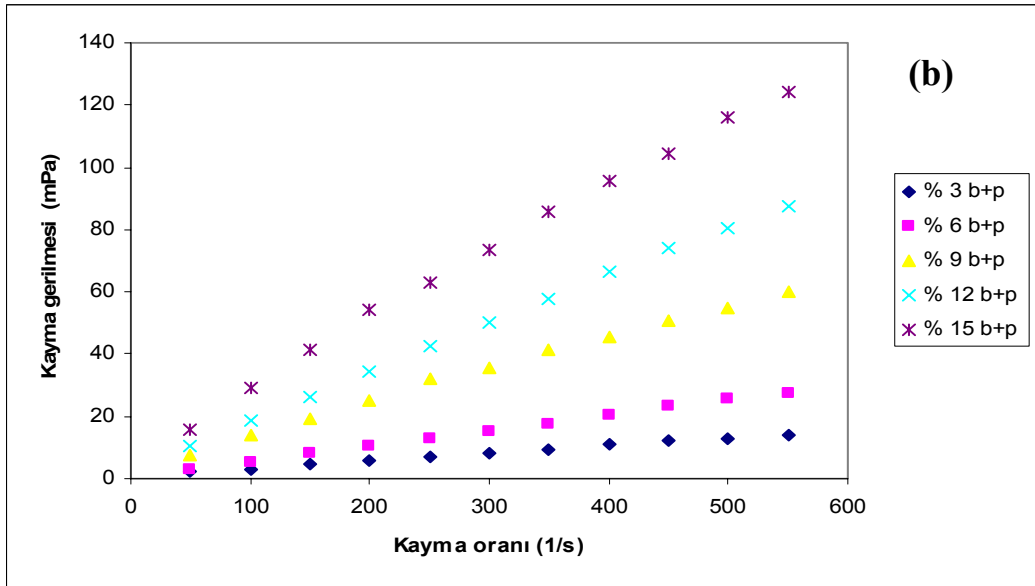
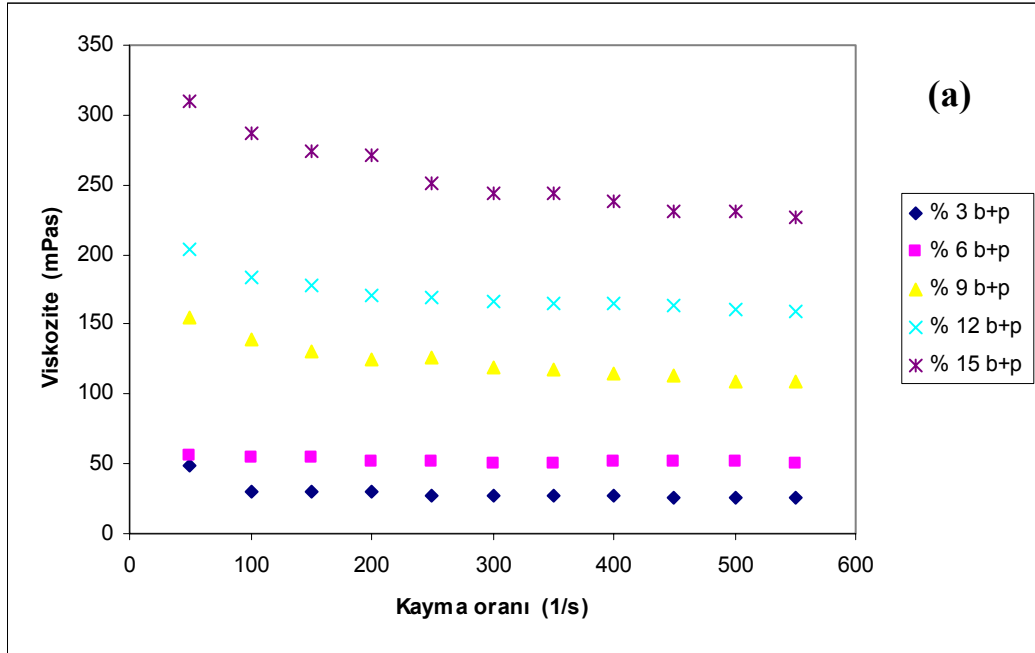
şerit döküm için gerekli özellikleri taşımazken yapılan döküm sonuçlarında bunu ispatlamıştır. Bu katı yükünde oluşan çamurlar Newtonsal davranış ortaya koymuşlardır [123] :

$$\tau = K \dot{\gamma} \quad (4.1)$$

Burada, τ kayma gerilmesi, $\dot{\gamma}$ kayma oranı, K kararlılık indeksidir. Taneler birbirinden oldukça uzak mesafelerde paketlenmekte ve sistemdeki bağlayıcı tam olarak etkisini gösterememektedir. Bu sonuçlar Bitterlich ve ark. yapmış olduğu çalışmada da ortaya konmuştur [17]. Bu çalışmada sulu sistemde Si_3N_4 'ün dispersiyonunda farklı dağıtıcıların etkileri incelenmiştir.

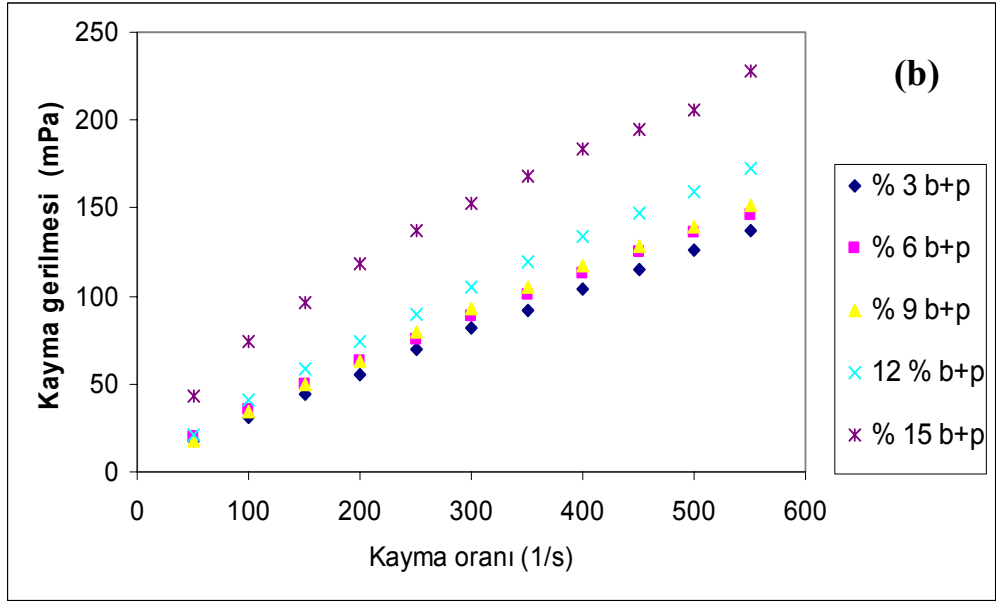
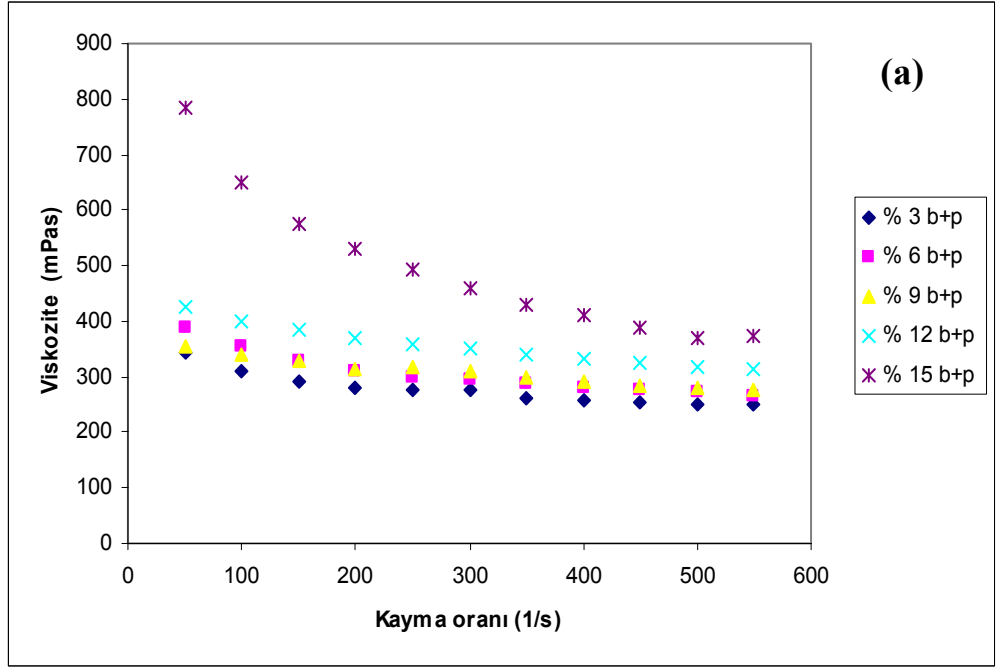
Şekil 4.3 a ve b hacimce % 50 katı yükünde farklı PVA+PEG (b+p) oranlarında viskozite ve kayma gerilmesi değişimini vermektedir. Bulunan en düşük, en yüksek viskozite ve kayma gerilmesi değerleri (100 s^{-1}) sıra ile 50-300 mPas ve 0.5-120 mPa olarak bulunmuştur. Bu katı yükünde oluşan çamurlar b+p miktarı arttıkça Newtonsal dan sapma göstererek daha fazla kayma incelmeleri veya pseudoplastik olarak davranmaya başlamışlardır. Bu katı yükünde çamurlar daha düşük katı yüküne (%35) göre fazla pseudoplastik ve hiç tiksotropi özellikleri sağlamışlardır. Fakat hala düşük b+p oranlarında çamurlar newtonsala yakın olarak davranırken yüksek b+p oranlarında, çamurlar baskın bir şekilde kayma incelmeleri veya pseudoplastik olarak davranmaya başlamışlardır. Bu davranışın temel sebebi ilave olunan polimer miktarının artması ile sistemin daha etkin bir şekilde dengeli bir yapı oluşturmasıdır. Ayrıca katı yükünün artırılması ile taneler birbirine daha yakın paketlenmektedir. Buna ek olarak daha öncede belirtildiği gibi bu çamurlarda zamana bağlı davranış gözlenmemektedir. Kayma incelmeleri ve tiksotropik olmayan davranış şerit döküm prosesi ile oldukça uyumlu reolojik davranışlardır [124]. %50 katı yükünde hacimce % 3 b+p oranından sonra uygun şeritler elde edilmiştir. Elde edilen şeritler başlangıçta oldukça esnek ve yeterli plastikliğe sahip iken zamanla bu özelliklerini kaybetmektedirler. Bunun sebebi suyun kuruma karakterinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.4 a ve b hacimce %59 katı yükünde viskozite ve kayma gerilmesi değerlerini farklı b+p oranları için vermektedir. Bu sistemde en düşük, en yüksek



Şekil 4.3. Hacimce %50 katı yükünde ve farklı PVA+PEG (hacimce %3-15) oranlarında (a) viskozite, (b) kayma gerilmesi değişimi

Döküm sırasında çamurun viskozitesi doktor bıçağının sağladığı kayma gerilmesi viskozite ve kayma gerilmesi değerleri: 300-800 mPas ve 30-200 mPa'dır. Bu çamurlarda yüksek b+p oranlarında kayma incelmeleri veya pseudoplastik ve tiksotropik davranış gözlenmektedir. Düşük b+p oranlarında çamurlar daha çok Newtonsal davranmaktadırlar. %59 katı yükünde elde edilen çamurların şerit



Şekil 4.4. Hacimce %59 katı yükünde ve farklı PVA+PEG (hacimce %3-15) oranlarında (a) viskozite, (b) kayma gerilmesi değişimi

Fakat bu şeritler zamanla esnekliklerini ve plastikliklerini kaybederek çok gevrek dökümünde daha önceki katı yükünde (%50) olduğu gibi hacimce % 3 b+p'den sonra uygun şeritler oluşmuştur. Bu şeritler başlangıçta 25 mm çapında bir silindir

üzerine defalarca çatlak ve kırılma olmaksızın sarılabilmektedir. ile azalmaktadır. Bıçağın hemen arkasında çamurun viskozitesi artmaktadır. Bu durum rasgele tane çökmesini önleyerek tanelerin hareketlerini kısıtlamakta ve homojen bir tane dağılımı sağlamaktadır. Yüksek katı ve polimer yüklerinde çamurlar şerit döküm şartlarını [125] reolojik olarak oluşturmaktadır. bir yapı oluşturmuşlardır. Bu etkileşim sulu sistemde yapılan şerit dökümün kuruma karakterinden kaynaklanan bir problemdir. Ayrıca kullanılan plastikleştiricinin etkinliği bu sertlik üzerinde etkindir. % 50-59 katı yüklerinde yüksek b+p yüklerinde çamurlar Oswald power law [126] modeline uyduğu gözlenmiştir. Bu model aşağıdaki formül ile verilmektedir:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (4.2)$$

Burada, τ_y akma gerilmesidir, n, pseudoplastik indeksidir, 1'den büyük ise yapı Newtonsal, 1'den ne kadar küçük ise pseudoplastikliğe o kadar yakındır. Bu aşamada yüksek katı yüklerinde (%50-59) n, 0.3-0.7 arasında bulunmuştur.

Düşük katı ve düşük polimer oranlarında newtonsal davranış baskın olup Newtonsal davranış (1. eşitlik) ile uyum içerisindedir. Yapılan polimer ilavesi ve katı oranı ile viskozite ve kayma gerilmesi artmaktadır. Bunun sonucu olarak üssel davranış etkin olmaktadır. Bunun sebebi tane yüzeyine adsorbe olan polimerler zincirlerinin oluşturduğu köprüleme flokülasyonu ve artan katı yükünden dolayı oluşan daha dengeli bir yapının oluşmasıdır [127].

Çizelge 4.3 hacimce % 59 katı yükü için elde edilen çamurların ve şeritlerin özelliklerini vermektedir. Bu çizelgeden görüldüğü gibi artan PVB+PEG oranı ile çamur viskozitesi ve kayma gerilmesi değerleri oluşan köprüleme flokülasyonun bir sonucu olarak artmaktadır. Elde edilen ham geometrik yoğunluklar artan PVB+PEG oranı ile azalmaktadır. Bu etkileşim kullanılan polimer yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. Yaş şeritlerin kalınlıklarında kayda değer değişim oluşmamaktadır.

Kullanılan bağlayıcı (PVA) ve plastikleştirici (PEG) arasında kritik bir oran vardır. Bu kritik oranı bulmak için en yüksek katı yükünde (%59) ve % 3 PVA+PEG oranında, PVA/PEG oranı 0.75-4.5 arasında olacak şekilde çamurlar

hazırlanmıştır. Oluşan çamurların reolojik ve döküm özellikleri incelenmiştir. Şekil 4.5 a ve b bu katı yükünde farklı b/p oranlarında viskozite ve kayma gerilmesi değişimlerini vermektedir. Bu sistemde en düşük ve en yüksek viskozite ve kayma gerilmesi değerleri sırasıyla 100-500 mPas ve 5-100 mPa olarak bulunmuştur. Artan PVA/PEG oranı ile viskozite ve kayma gerilmesi artmaktadır. Bu durum artan PVA ile oluşan köprüleme flokülasyonundan kaynaklanacağı düşünülmektedir. Oluşan çamurlar, kayma incelmesi göstermektedirler. Bu katı yükünde PVA/PEG oranı 1.5-3 aralığında uygun şeritler oluşmuştur. Çok düşük plastikleştirici oranında (0.75) oluşan şeritler oldukça mukavemetsizdir. Bu etkileşim bağlayıcının sistemde az olmasından kaynaklanmaktadır. Sistemde bağlayıcı artmaya başladığında şeritler oluşmaya başlamaktadır fakat PVB/PEG 3'ün üzerinde oluşan şeritler oldukça katı olmakta ve plastiklikleri oldukça düşük olarak gözlenmektedir. Bu etkileşimde sistemde plastikleştirici oranının az olmasından kaynaklanmaktadır.

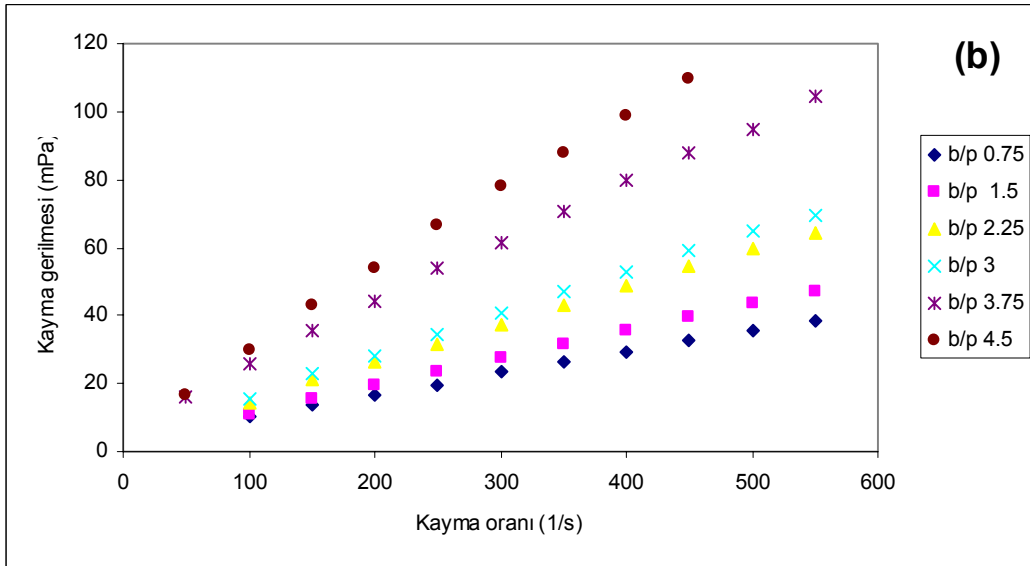
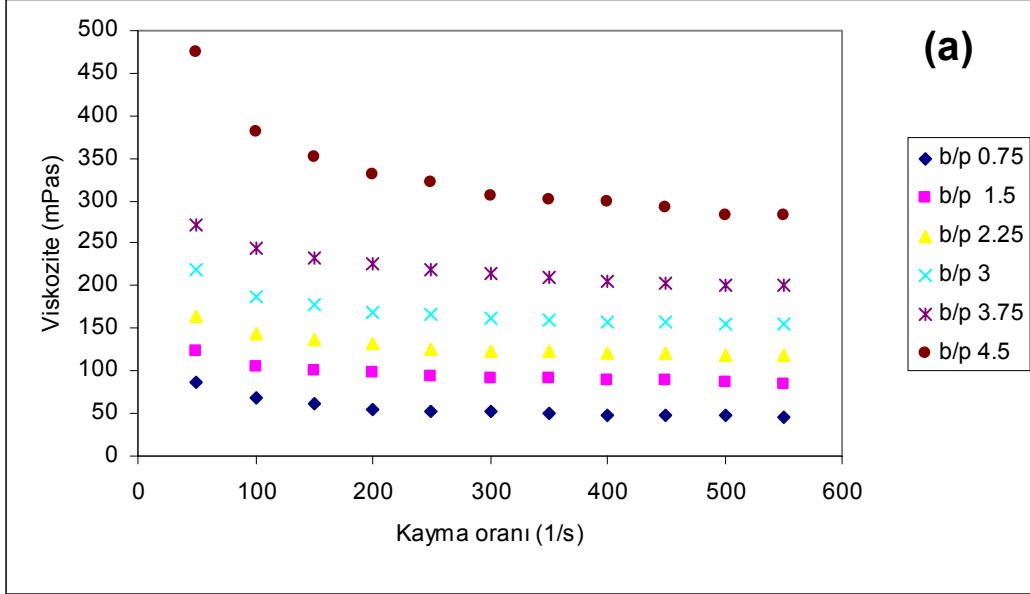
Çizelge 4.3. Hacimce % 59 katı yükünde SiAlON oluşturuçu tozların çamurlarının ve şeritlerin özellikleri

Bağlayıcı + plastikleştirici (hacimce %)	Viskozite (mPas, 100 s ⁻¹)	Kayma gerilmesi (mPa, 100 s)	Yaş şerit yoğunluğu (g/cm ³)	Pişme öncesi şerit kalınlığı (µm)
3	289	35	1,82	250
6	290	37	1,81	250
9	290	39	1,80	251
12	295	50	1,80	250
15	550	130	1,79	250

4.3.2. Şerit Döküm ve Şeritlerin Karakterizasyonu

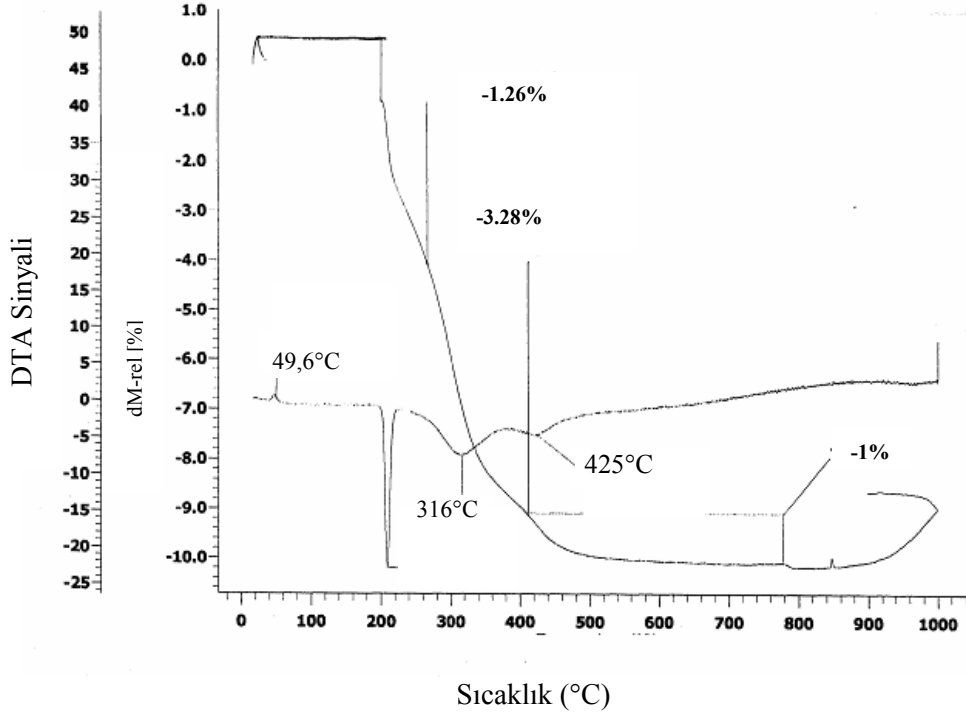
Dökülen şeritler oldukça düzgün yüzeye sahip ve belirli oranda esneklerler. Şekil 4.6 hacimce % 9 PVA+PEG oranında % 59 katı yükünde oluşan

şeridin termal gravimetrik analizini (TGA) vermektedir. Bağlayıcı giderme belirgin bir sıcaklık aralığında, 208-425°C gerçekleşmektedir.



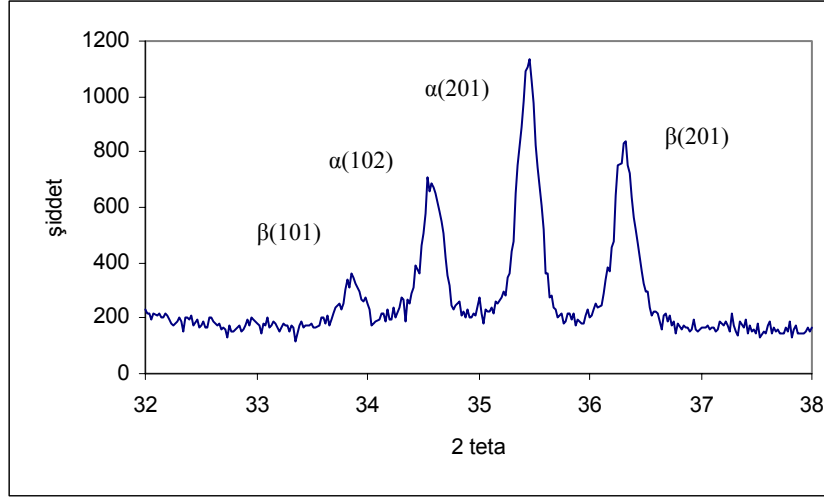
Şekil 4.5. Hacimce %59 katı yükünde ve farklı PVA/PEG oranlarında (0.75-4.5) oluşan çamurların, (a) viskozite, (b) kayma gerilmesi değişimi

208°C'de bozunma başlamaktadır. 208°C'de çok güçlü bir endotermik pik gözlenmektedir. Bu aşamada ağırlık kaybı başlamaktadır. Bundan sonra 316 ve 425°C'de iki endotermik pik daha oluşmaktadır. En fazla bağlayıcının uzaklaştığı sıcaklık aralığı 208-425°C'dir. Başlangıç endotermik pikinde PEG ve diğer iki sıcaklıkta ise PVA sistemden uzaklaşmaktadır.

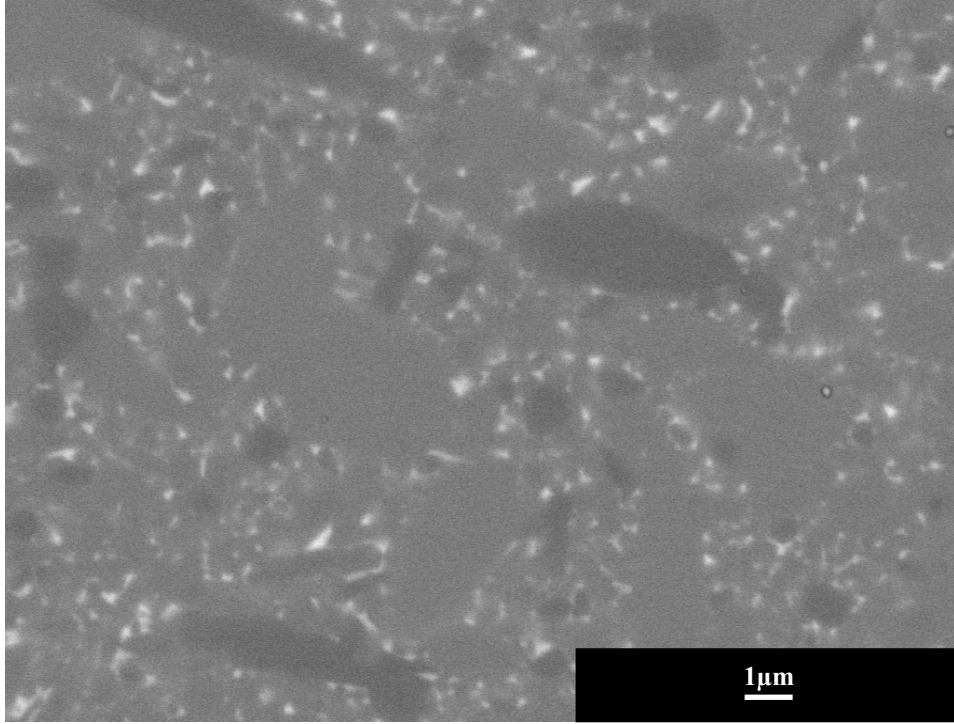


Şekil 4.6. Hacimce % 9 PVA+PEG oranında % 59 katı yükünde oluşan şeridin termal gravimetrik analizini (TGA) sonuçları

Hesaplanmış ortalama ham yoğunluk % 60 teorik değere ulaşmıştır. Şekil 4.7 1850°C'de azot atmosferinde sinterlenmiş şerit yüzeyinden alınan x-ışınları sonucunu göstermektedir. Bütün büyük pikler α -SiAlON'a aittir bu durum % 85 α ve % 15 β -SiAlON oluşumunu ortaya koymaktadır. Şekil 4.8 sinterlenmiş şeritin döküm yüzeyini göstermektedir. Eş eksenli α -SiAlON ve çubuksu β -SiAlON taneleri açık bir şekilde görülmektedir. Sinterlenmiş şeritlerin mikroyapıları homojen özellik sergilemektedirler. Böylelikle şeritin mekanik özelliklerinin yüksek olması beklenmektedir. Elde edilen 2500 kg/mm² Vickers sertliği bu hipotezi desteklemektedir.



Şekil 4.7. Sinterlenmiş şeritin döküm yüzeyinden alınan X-ışınları sonuçları



Şekil 4.8. Sinterlenmiş şeritin döküm yüzeyinden alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Bu çalışmada SiAlON oluşturuç tozların reolojik, döküm ve oluşan şeritlerin özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Oluşan SiAlON oluşturuç çamurların reolojik ve döküm özelliklerine katkı oranının ve ilavelerin oldukça etkin oldukları bulunmuştur

2. Elde edilen SiAlON çamurlarının yüksek katı yüklerinde (%50-59) reolojik ve döküm özellikleri açısından uygun çamurlar ve şeritler oluşturmuşlardır
3. SiAlON oluşturuıcı tozlardan elde edilen çamurlar için uygun PVA/PEG oranı 1.5-3 aralığında toplam hacimce % 3 polimer oranında bulunmuştur
4. Oluşan SiAlON çamurları düşük katı yüklerinde Newtonsal davranış ve yüksek katı yüklerinde Oswald power law modeline uygun davranmışlardır
5. Oluşan şeritler oldukça esnek ve mukavemetli olarak üretilmişlerdir. Ancak zamanla kurumunun etkisi ile bu özelliklerini kaybettikleri gözlenmiştir.

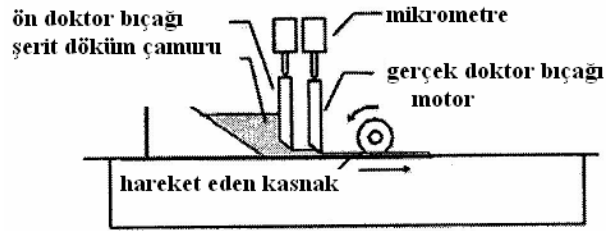
5. ORGANİK ÇÖZÜCÜLERLE HAZIRLANAN SiAlON SERAMİKLERDE ORGANİK REOLOJİ DÜZENLEYİCİ İLAVELERİN ÇAMURUN REOLOJİK ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

5.1. Giriş

Seramik malzemeler inorganik metalik olmayan malzemelerdir. Seramikler çeşitli metaller ve polimerlere göre sahip oldukları üstün özelliklerinden dolayı endüstriyel uygulamalarda oldukça fazla kullanım alanı bulabilmektedirler [1]. Silisyum nitrür (Si_3N_4) esaslı seramikler bu seramik malzemeler sınıfı içerisinde yapısal uygulama alanı bulan önemli bir malzeme grubudur. Genel bir deyişle SiAlON seramikler silisyum nitrür seramiklerine AlN, MgO, BeO, Y_2O_3 ve diğer metal oksitlerin ilavesi ile oluşan yapısal seramik malzemelerin sınıfıdır [128]. En yaygın SiAlON fazları α ve β - Si_3N_4 üzerine kurulu Si-N ve Al-O yer değişimi ile oluşan α ve β -SiAlON seramikleridir. α -SiAlON ilave olunan metal katyonu ile $\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ formülüne sahiptir. β -SiAlON ise $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ formülünden oluşur [129]. α ve β -SiAlON fazları termodinamik olarak aynı anda kararlı olduklarından, α / β -SiAlON seramikler geliştirilebilmektedir. Geleneksel olarak eş eksenli α tanelerinin oluşturduğu sertlik ile çubuksu β tanelerinin oluşturduğu tokluk özellikleri birleştirilerek tek fazlı α ve β ' ya göre daha üstün özelliklere sahip kompozit yapılar elde edilmiştir. α ve β oranları ayarlanarak uygulama alanına göre istenilen özelliklere ulaşılabilir [130]. Aynı zamanda α/β -SiAlON kompozitler tek faz α ve β - SiAlON'a göre daha iyi yoğunlaşma kabiliyeti oluştururlar ve daha iyi yüksek sıcaklık özellikleri sağlarlar, fakat 1400°C üzerinde bu özelliklerini koruyamazlar [43]. Mandal ve ark. 1450°C 'nin üzerinde farklı kompozisyonlarda α/β faz dönüşüm özelliklerini geniş oranda incelemişlerdir [131].

Şerit döküm yöntemi seramik tabakaların, tabakalı kapasitörlerin, katı elektrolitlerin, katı oksit yakıt hücrelerinin ve benzeri sistemlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Şerit döküm yöntemi yapısal seramiklerin tabakalı kompozit şeklinde üretilmesinde kullanılabilir [132]. Klasik şerit döküm prosesi çamur hazırlama ve şerit döküm aşamalarını içerir. Kararlı

çamurlar, seramik tozunun bir çözücü içerisinde dağıtıcı, bağlayıcı, plastikleştirici ve diğer ilavelerle dispersiyonun sağlanmasını içerir [133, 134]. Şekil 5.1’de şerit döküm prosesi şematik olarak görülmektedir. Şerit döküm prosesinde kullanılan ilavelerin döküm prosesi üzerine etkileri oldukça yüksektir. Şerit döküm ilaveleri konusunda birçok çalışma bulunmaktadır [135]. Bu çalışmalarda farklı polimer ilavelerinin reolojik özelliklere etkileri incelenmiştir. Öte yandan şimdiye kadar oksit ve oksit dışı seramiklerin reolojisi ve şerit dökümü konusunda birçok çalışma yapılmıştır [136]. Bu çalışmalarda ilavelerin reolojisi ve şerit döküm çamuru üzerine etkileri incelenmiştir.



Şekil 5.1. Şematik doktor bıçağı şerit döküm prosesi [137]

Şerit döküm ve benzeri kolloidal toz proseslerinde seramik tozların sıvı ortamda dispersiyonu gereklidir. İyi disperse olmuş bir suspansiyon için, sıvı içindeki seramik tanelerinin Van der Waals çekici kuvvetleri kompanse edebilecek kadar kolombik itme kuvvetleri oluşturması gerekir. Sistemi stabilize eden kuvvetler elektrostatik ve sterik karakterde olabilir. İtme kuvvetleri taneler ve sıvı arasında oluşturuluyorsa elektrostatik stabilizasyon, adsorbe olmuş polimerler tarafından oluşturulmuş ise sterik stabilizasyon veya bu ikisinin kombinasyonu şeklinde oluşursa elektro-sterik stabilizasyon olarak adlandırılır [68, 73, 138].

Şerit döküm prosesinde birçok organik ilave kullanılmaktadır. Bu ilaveler suspansiyonun stabilitesini ve reolojik özelliklerini etkilemekte, ayrıca sonuçta oluşan şeridin mekanik özelliklerini belirlemektedir [61]. Daha önceki yapılan çalışmalarda çözücü ve dağıtıcının tipinin su dışı sistemlerde suspansiyon dengesini etkilediği, bağlayıcı ve plastikleştiricinin ham şeridin mukavemet ve esnekliğini belirlediği ortaya konmuştur. Su dışı sistemlerde vinil ve akrilik bazı bağlayıcılar birçok çalışmada geniş oranda incelenmiştir [139]. Bu çalışmada

seçilen ticari olarak bulunan polivinil butural (PVB) birçok bağlayıcı arasında çok iyi ham mukavemet, çözücü içerisinde çözünebilme kabiliyeti ve diğer ilavelerle uyumundan dolayı en çok kullanılan bağlayıcı türüdür. Buna rağmen diğer bütün bağlayıcılar gibi plastikleştirici olmaksızın oldukça katı ve sert bir yapı oluşturmaktadır.

Polimerlerin plastikleşme derecesi, plastikleştiricinin kimyasal kompozisyonuna, moleküler ağırlığına ve içerdiği fonksiyonel grupların özelliklerine bağlıdır. Örneğin, düşük moleküler yoğunluk ve düşük polar grup içeren bir plastikleştirici daha yüksek oranda esneklik ve plastiklik sağlar. Diğer taraftan yüksek plastiklik mekanik mukavemeti düşürür. Bu durum tabakalamayı, preslemeyi ve yaş şekillendirmeyi zorlaştırır. Bundan dolayı yüksek moleküler ağırlığa sahip plastikleştiricilerle orta seviyede bir plastiklik ve yeteri derecede mekanik mukavemet elde edilir [140, 141]. Birçok çalışma plastikleştiricilerin şerit esnekliğine ve mukavemetine farklı prosesler açısından odaklanmıştır. Fakat temelde çoğu çalışma bağlayıcı ve plastikleştirici arasındaki kritik oranı bulmaya yönelmiştir [56, 142, 143].

Bundan önceki bir çalışmada [136] alkol temelli şerit döküm yöntemi kullanılarak α -SiAlON şeritlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada organiklerin çamur reolojisi üzerine etkilerinin incelenmesinden çok SiAlON şeritlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu tez çalışmamızın sonunda üretilmesi planlanan fonksiyonel aşamalı tabakalı SiAlON esaslı malzemelerin şerit döküm yöntemi ile üretilmesi için ancak çamur reolojisinin özelliklerini ve reolojik özelliklere organik ilavelerin etkisini iyi anlamakla mümkün olacaktır. Bu nedenle bu çalışmanın amacı organik çözücüler ile hazırlanan SiAlON esaslı çamurların reolojik özelliklerini araştırmak ve organik ilavelerin çamur reolojisini nasıl etkilediğini anlamaktır.

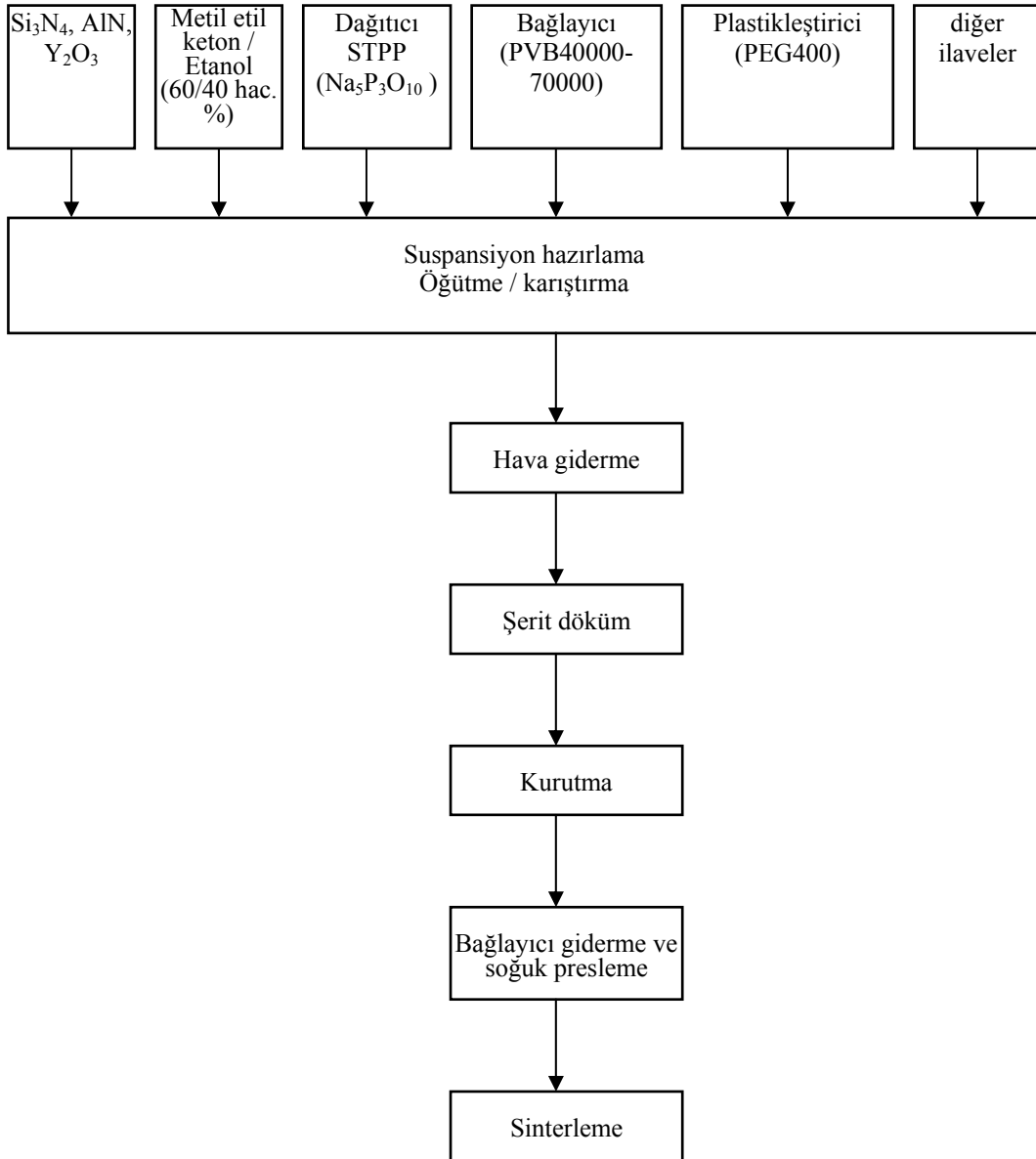
5.2. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada kullanılan hammaddeler Çizelge 5.1’de verilmiştir. Çizelge 5.2’de bu çalışmada kullanılan bir şerit döküm çamur bileşimi verilmektedir [76]. Bu çalışmada kullanılan akım şeması Şekil 5.2’de verilmektedir. Bir çözücü

karışımı olarak hacimce % 60 metil etil keton (MEK, Carlo Erba, Italy) ve hacimce % 40 etanol (E, Merck, Germany) kullanılmıştır. Bu çözücü karışımı yaygın olarak kullanılan dağıtıcı, bağlayıcı ve plastikleştiricilerle uyum içinde çalışan pek nadir bulunan ortalama polarlığa sahip çözücülerdendir [56]. Dağıtıcı olarak moleküler ağırlığı 367.86 olan sodyum tri polifosfat ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, Esan, Turkey) kullanılmıştır. Bu dağıtıcının SiAlON tozları için organik ortamda kullanımı ilk defa grubumuz tarafından gerçekleştirilmektedir. Bağlayıcı olarak 40000-70000 moleküler ağırlığa sahip poli vinil butural (PVB, ButvarB98, Solutia, USA) ve plastikleştirici olarak iki farklı polimer seçilmiştir. Bunlar, moleküler ağırlığı 380-420 olan poli etilen glikol 400 (PEG400, Merck, Germany) ve moleküler ağırlığı 278.34 olan di butil fatalat (DBP, Merck, Germany) ve bunların karışımı kullanılmıştır. Şekil 5.3'de bu ilavelerin yapıları görülmektedir.

Başlangıç tozları % 84.5 Si_3N_4 , %8.7 AlN ve % 6.8 Y_2O_3 oranlarında karıştırılarak % 85 α ve % 15 β -SiAlON oluşturacak şekilde çamurlar hazırlanmıştır. Hazırlanan toz karışımı iki saat süre ile MEK/E alkol ortamında Fritsh Pulverisette 5, Germany, marka aksenal değirmende SiAlON kaplar ve bilyeler kullanılarak öğütülmüştür. Öğütülmüş toz karışımı 70 °C'de 2 saat etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş toz karışımı 150 μm elekten geçirilerek çamur hazırlama için hazır hale getirilmiştir.

Farklı dağıtıcı (STPP) oranlarında (0-0.0356 g/m^2) hacimce % 20 katı yükünde hazırlanan suspansiyonlar 15 cm yüksekliğindeki cam tüplere 8 cm yüksekliğinde konularak sedimantasyon davranışları incelenmiştir. Sedimantasyon testinin amacı SiAlON suspansiyonları için gerekli dağıtıcı (STPP) oranının belirlenmesidir. Oluşan çökelti ve üstteki sıvı arasındaki ara yüzey belirli zaman dilimlerinde ölçülmüştür. Gerekli dağıtıcı ilavesi belirlendikten sonra, hazırlanan SiAlON çamurları dispersiyon öğütmeye tabi tutulmuştur. Dispersiyon öğütme sırasında, STPP'nin tamamen toz yüzeylerine adsorpsiyonu amaçlanmıştır. Dispersiyon öğütmeden sonra çamurlara farklı plastikleştiriciler (PEG, DBP ve PEG+DBP) ilave olunarak 3 saat süre ile SiAlON bilyalı değirmende öğütülmüştür. Daha sonra bağlayıcı ilave olunarak 18 saat süre ile bilyalı değirmende öğütülmüş ve oluşan çamurlar reolojik ölçümler ve döküme hazır hale gelmiştir. Hacimce %35, 50, 59 katı yükünde çamurlar oluşturulmuştur.



Şekil 5.2. Bu çalışmada kullanılan proses akım şeması

Her bir katı yükünde farklı oranlarda bağlayıcı + plastikleştirici (b+p), (hacimce % 3-15) ilave olunarak çamurlar hazırlanmıştır. En yüksek katı yüklerinde ve belirlenen b+p oranında bağlayıcı ile plastikleştirici arasındaki hassas bir oran vardır bu oranı bulmak için PVB/PEG (b/p), 0,75-4,5 aralığında değiştirilerek çamurlar hazırlanmış ve reolojik ve döküm özellikleri incelenmiştir. Oluşturulan çamurların reolojik özellikleri silindirik başlıklı Haake K20, Germany, marka reometre kullanılarak ölçülmüştür.

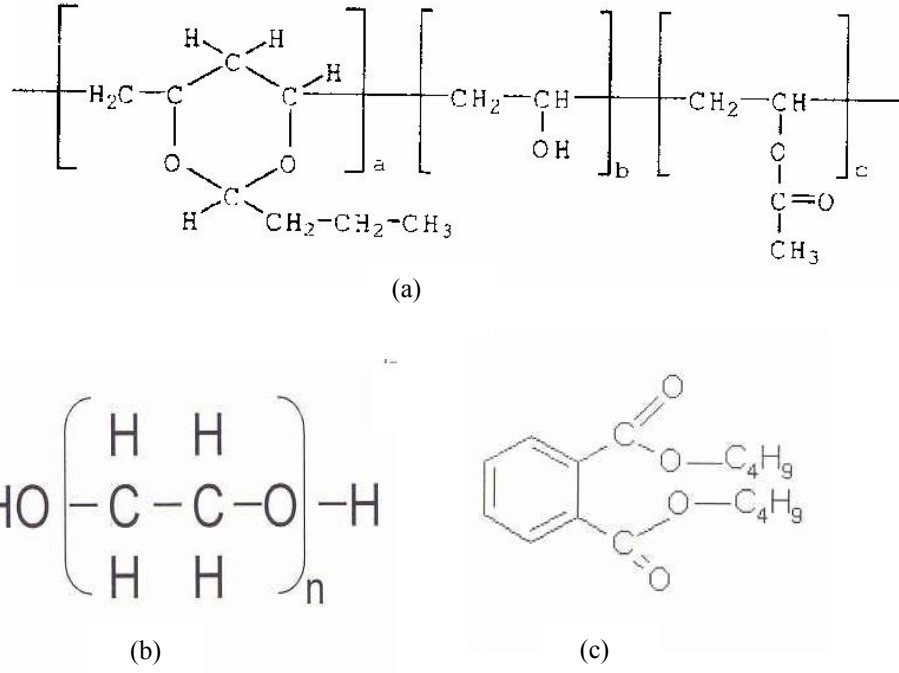
Çizelge 5.1. Bu çalışmada kullanılan hammaddeler ve özellikleri

Malzeme	Kaynak	İçerdiği safsızlık ağı. %	Tane boyutu (µm)
Si ₃ N ₄	UBE (E-10) Japan	1,4 wt % yüzey oksiti	1,6
AlN	H-type, Tokuyama, Japan	1,6 wt % yüzey oksiti	2,4
Y ₂ O ₃	H.C, Starch, Germany	% 99,999 saf	2,6

Çizelge 5.2. Bu çalışmada kullanılan bir şerit çamuru bileşimi

Bileşim	Fonksiyon	Hacimce %
Si ₃ N ₄ , AlN, Y ₂ O ₃	toz	59
STPP	dağıtıcı	0,9
PVB	bağlayıcı	3
PEG, DBP ve her ikisinin karışımı	plastikleştirici	3
60MEK/40E karışımı	çözücü	34,1

Reometre değişken kayma oranı ve kayma gerilmesi şartlarında ölçüm yapabilme kabiliyetine sahiptir. Viskozite ve kayma gerilmesi değişimi 50-550 s⁻¹ kayma aralığında 8 dakikada ölçülmüştür. Hazırlanan çamurların dökümü el yapımı sabit hazneli ve taşıyıcılı bir doktor bıçağı kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan çamurlar temperlenmiş bir cam altlık üzerine dökülmüştür. Dökülen şeritler 60 cm uzunluğunda ve 8 cm genişliğinde elde edilmiştir. Bu plakalardan 15x10 mm boyutlarında şeritler kesilmiştir. Elde edilen ham şeritlerin plastiklikleri 25 mm'lik bir silindir üzerine defalarca sarılarak incelenmiştir.

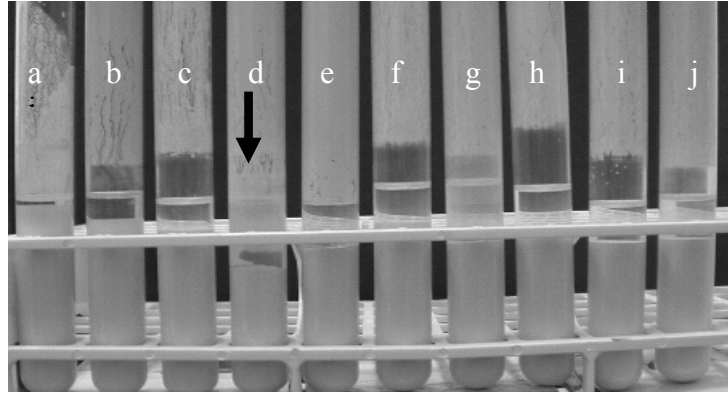


Şekil 5.3. Kullanılan polimerlerin yapıları, (a) PVB, (b) PEG ve (c) DBP [63, 152, 153]

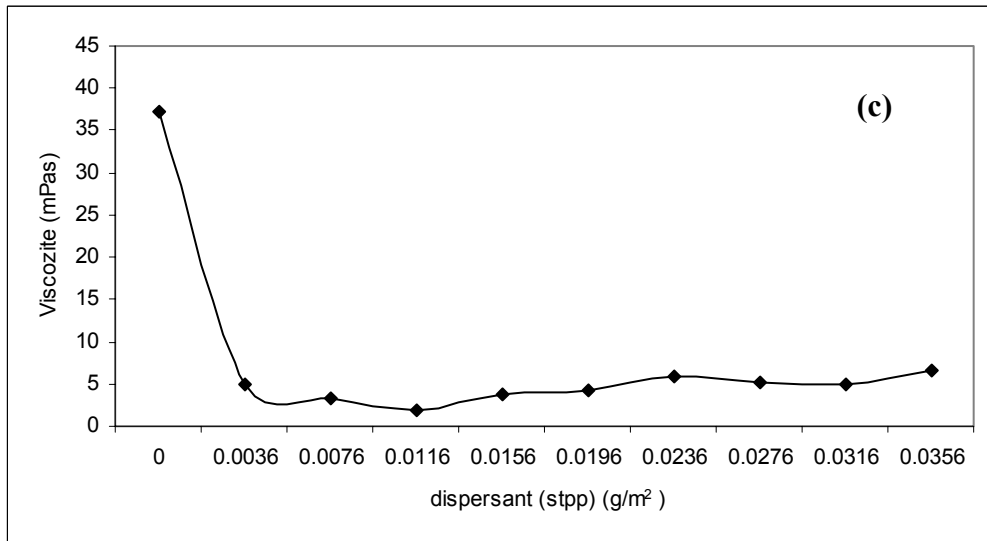
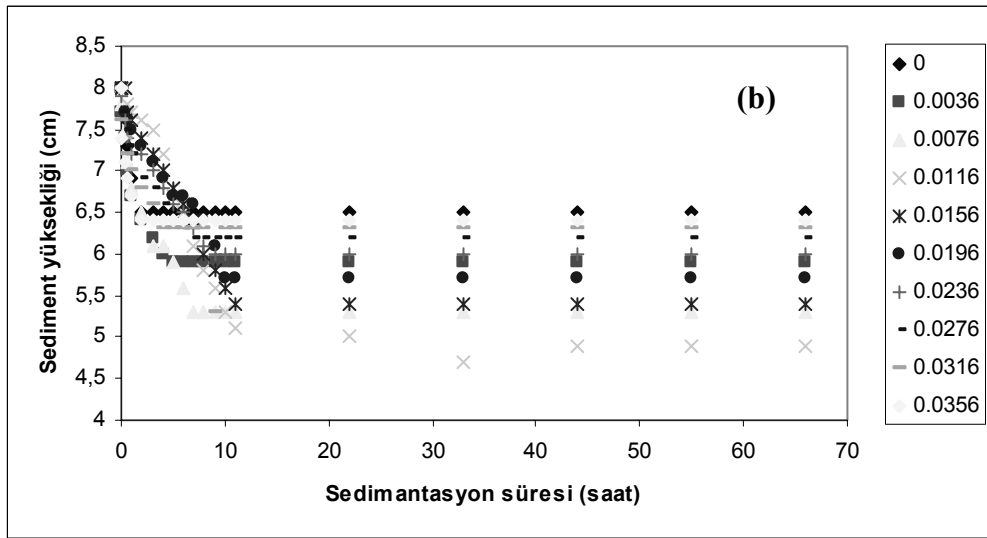
5.3. Sonuçlar ve Tartışma

5.3.1. Sedimentasyon ve Reoloji

Çamur stabilitesi farklı oranlarda dağıtıcı (STPP) ilavesinde tozların çökme davranışları ölçülerek belirlenmiştir. Şekil 5.4 a, b ve c sedimentasyon tüplerini, çökme kinetiklerini ve viskozite değişimini vermektedir. Farklı STPP oranlarında ($0-0.0356 \text{ g/m}^2$) 65 saat boyunca sedimentasyon davranışları belirlenmiştir. Oluşan çökelti ile üstte kalan sıvı arasındaki ara yüzey bazen oldukça keskin ve bazen kolaylıkla seçilememektedir. Zamanla bu ara yüzey hızla aşağıya inmektedir. Bu sedimentasyon davranışı tipik flokülasyon davranışının bir sebebidir. Taneler bu dağıtıcı oranlarında kolaylıkla topaklanmakta ve çökme hızlı olmaktadır. Çok az ve çok yüksek STPP oranlarında bu hızlı çökme davranışı gözlenmektedir.



(a)



Şekil 5.4. (a) Farklı oranlardaki (0-0.0356 g/m²) sedimantasyon tüpleri, (b) çökelme kinetikleri, (c) viskozite değişimi

Çok az dağıtıcı oranlarında toz yüzeylerine yeteri miktar STPP adsorbe olamamakta ve yeterli itme oluşturamamaktadır. Çok yüksek STPP oranlarında yüzeyi tamamen kaplayan ve arta kalan dağıtıcı sistemde yük dengesini bozarak Van der waals çekme kuvvetlerini artırmakta ve flokülasyon hızlanmaktadır.

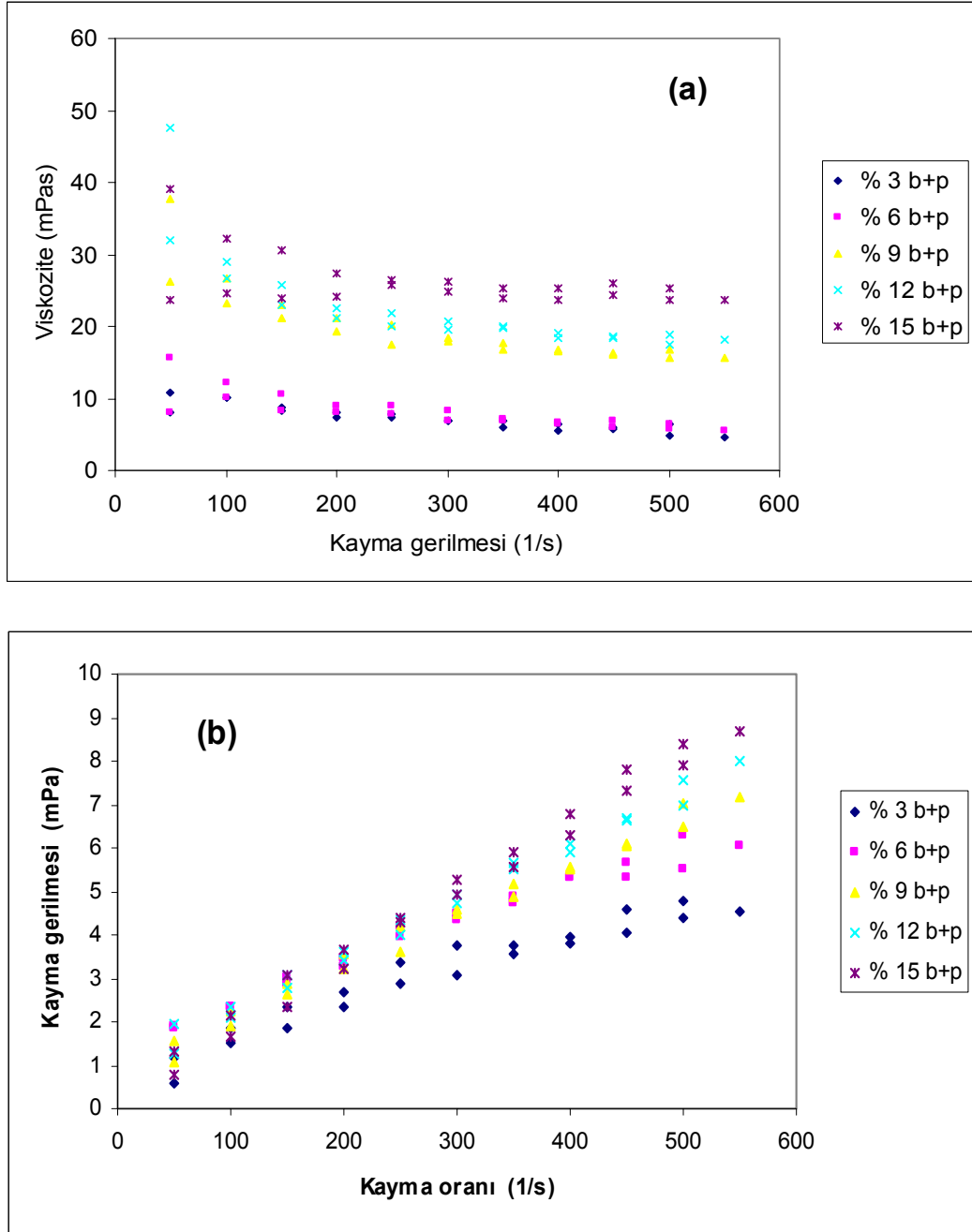
Belirli STPP oran veya oranlarında taneler çok yavaş çökmekte ve bulutlu bir sıvı ile sıkı paketlenmiş bir sediment oluşumu gözlenmektedir. Bu durum çözücü içerisinde askı halinde taneler bulunduğunu göstermektedir. Yapılan sedimentasyon testi sonucunda şekil 5.4'de de görüldüğü gibi SiAlON toz karışımının 0.0116 g/m^2 STPP oranında çok iyi disperse olduğu gözlenmektedir. Oluşan bulutlu sıvı Brownian hareketinden dolayı küçük taneler arasında oluşan dengelenmiş kuvvetlerin bir işaretidir. Bu noktada topaklanmanın minimum olduğu söylenebilir. Çok düşük ve yüksek seviyedeki dağıtıcı oranlarında sistemdeki topakları kırmak için uygulanan gerilme yeterli olmamakta ve viskozite yüksek olarak gözlenmektedir.

5.3.2. Polimerlerin Etkileri

5.3.2.1. PVB/PEG Sistemi

Elde edilen şerit döküm çamurlarının reolojik özellikleri şerit döküm prosesinin gereksinimleri ile uyuşmalıdır. Şerit döküm bıçağının altından geçerken viskozite kayma gerilmesinden dolayı azalmalıdır. Hemen bıçağın arkasında ise viskozite tekrar artmalıdır. Bu davranış çamurun akış özelliklerini kontrol ederken, seramik tanelerinin rasgele çökmesini engeller. Ayrıca şerit döküm çamurunun altlık ile etkileşime geçtiğinde gerekli şekli alabilecek akışkanlıkta olması gerekir. Şerit döküm çamurlarının kayma incelmesi veya pseudoplastik davranış ve hiç veya çok az tikzotropiye sahip olması gerekir [71]. Kayma incelmesi davranışı artan kayma oranı ile viskozitenin azalması olarak tanımlanır. Tikzotropik davranış genellikle kayma gerilmesi kayma oranı eğrisinde oluşan histerisis ile belirlenen ve boya ve bazı polimerlerde gözlenen davranıştır. [60].

Şekil 5.5 a ve b hacimce %35 katı yükünde hazırlanmış çamurların farklı polimer oranlarında, PVB+PEG (%3-15) viskozite ve kayma gerilmesi değişimini vermektedir.



Şekil 5.5. Hacimce % 35 katı yükünde ve farklı PVB+PEG oranlarında oluşan çamurların (a) viskozite, (b) kayma gerilmesi değişimleri

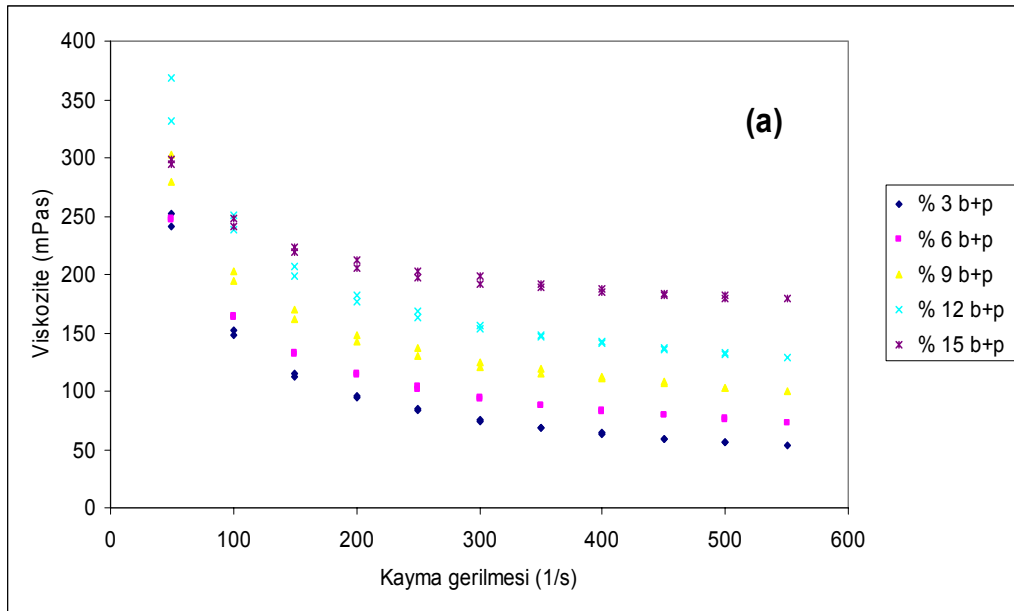
Artan PVB+PEG oranı ile viskozite ve kayma değerleri artmaktadır. Katı yükü düşük olduğundan, viskozite ve kayma gerilmesi değerleri diğer yüksek katı yüklerine göre oldukça düşük olarak elde edilmiştir. Bu katı yükünde en düşük ve en yüksek viskozite ve kayma gerilmesi değerleri sırayla, 5-30 mPas ve 1.5-7 mPa olarak ölçülmüştür. Yüksek PVB+PEG oranlarında çamurlar pseudoplastik olarak davranırken, düşük polimer oranlarında Newtonsal davranış göstermektedirler. Bu katı yükünde çamurlar çok az tiksotropi göstermişlerdir. Fakat bu tiksotropi diğer katı yüklerine göre daha belirgindir.

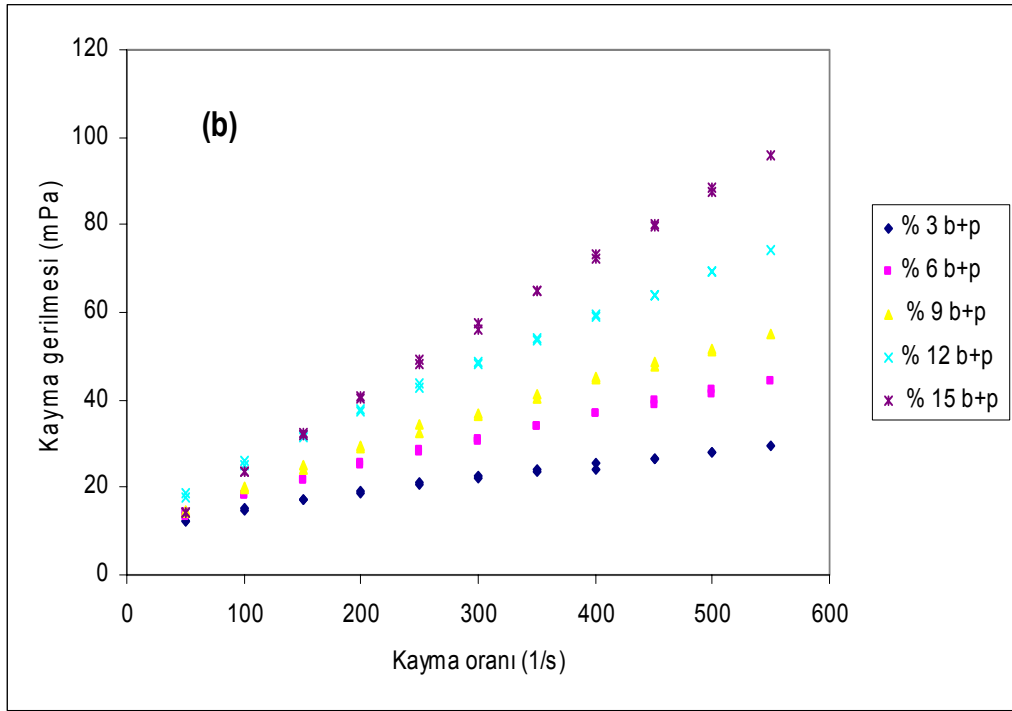
Bu katı yükü düşük olduğundan dolayı PVB zinciri içerisinde tanelerin stabilitesi düşük olmaktadır. Oluşan taneler arasındaki bağlar uygulanan kayma oranı ile kolaylıkla kırılmaktadır. Bundan dolayı oluşan yapı yarı kararlı karakterdedir [73]. Bu katı yükünde elde edilen çamurların şerit dökümü yapılmış ve şerit benzeri bir yapının eldesi bile çok zor olmuştur. Yüksek PVB+PEG oranlarında şerit benzeri yapılar belirginleşmesine rağmen, hala tatmin edici şerit oluşumları gözlenmemiştir. Elde edilen yapılar oldukça kırılğan ve dolayısı ile düşük plastikiğe sahiptir. Elde edilen reolojik özelliklerde bu katı yükünde oluşan çamurların şerit döküme uygun olmadığını göstermektedir. Bu sonuçlar daha önce yapılan çalışmalarla uyum içerisindedir [61]. Bu çalışmalarda düşük katı oranlarında elde edilen şeritler uygun özelliklere sahip ürünler oluşturmamıştır.

Şekil 5.6 a ve b hacimce % 50 katı yükünde farklı PVB+PEG oranlarında (hacimce 3-15) viskozite ve kayma gerilmesi değişimini vermektedir. Oluşan bu çamurlar düşük katı yüküne göre daha belirgin kayma incelmeleri ve tiksotropik olmayan davranış göstermişlerdir. En düşük ve en yüksek viskozite ve kayma gerilmesi değerleri sırayla, 50-300 mPas ve 10-100 mPa olarak ölçülmüştür. Daha önceki katı yükünde (% 35) olduğu gibi yüksek PVB+PEG oranlarında kayma incelmeleri daha belirgin olmakta ve düşük polimer oranlarında Newtonsal davranış oluşmaktadır. Viskozitede ve kayma gerilmesindeki artma katı yükünden ve oluşan polimerlerin oluşturduğu köprüleme flokülasyonundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bu katı yükünde PVB+PEG oranı hacimce % 9'dan sonra uygun şeritler oluşmaya başlamıştır. Fakat elde edilen bu şeritlerde tam olarak uygun şerit özelliklerine sahip değildiler. Bu şeritlerin esneklik ve plastiklikleri

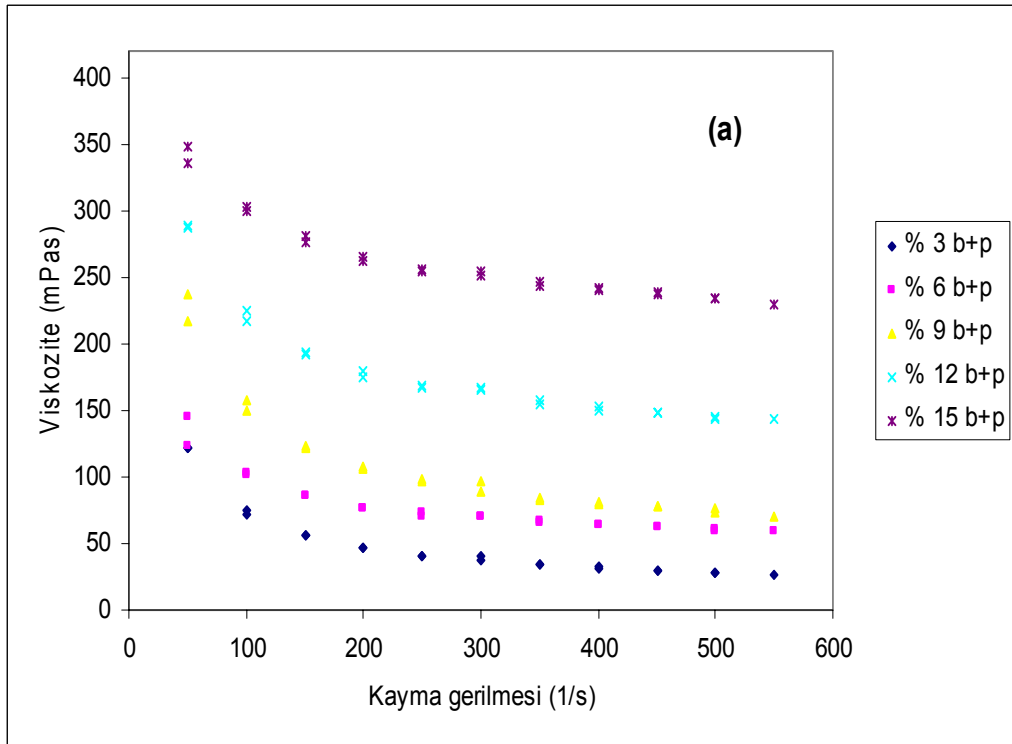
yeterli seviyede değildir. 25 mm'lik bir silindire birkaç kez sarıldıktan sonra kırılmaktadırlar.

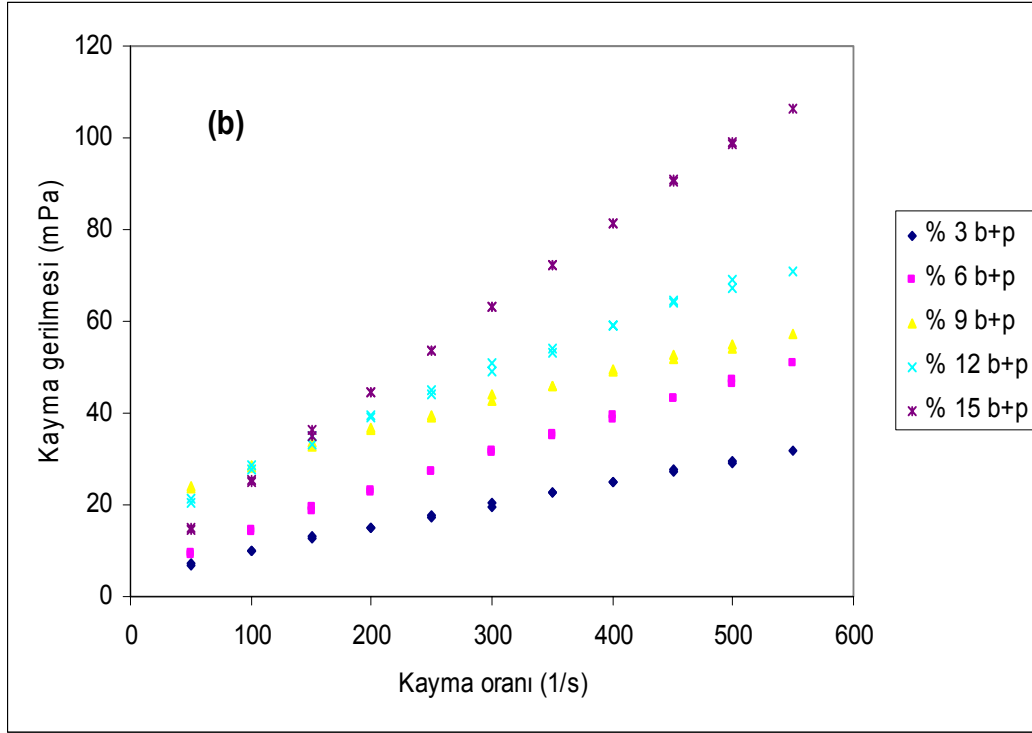
Şekil 5.7 a ve b hacimce %59 katı yükünde viskozite ve kayma gerilmesi değişimlerini farklı polimer (PVB+PEG) oranları (%3-15) için vermektedir. Bu katı yükünde en düşük ve en yüksek viskozite ve kayma gerilmesi değerleri, 50-360 mPas ve 15-120 mPa olarak ölçülmüştür. Viskozite ve kayma gerilmesi eğrilerine bakıldığında çamurların diğer katı yüklerine göre hazırlanan çamurlara nazaran daha dengeli davrandıkları görülmektedir. Bütün PVB+PEG ilavelerinde oluşan çamurlar pseudoplastik ve hiç tiksotropi göslenmemiştir. Hazırlanan en yüksek katı yükünde ve % 9 b+p oranında elde edilmiş SiAlON oluşturuç tozların çamurunun reolojik ve oluşan şeritlerin özellikleri Çizelge 5.3'de verilmektedir. Bu katı yükünde yapılan dökümler sonucu elde edilen şeritler diğerlerine göre daha iyi şartlar içermektedirler. Şeritlerin esnekliği ve plastikliği istenildiği kadar olmasa da diğer katı yüklerine göre daha iyidir. 25 mm'lik bir silindir üzerine daha fazla sarma sayısı içermektedirler, fakat sistem hala istenilen plastikliği sağlayacak seviyede değildir.





Şekil 5.6. Hacimce % 50 katı yükünde ve farklı PVB+PEG oranlarında oluşan çamurların (a) viskozite, (b) kayma gerilmesi değişimleri



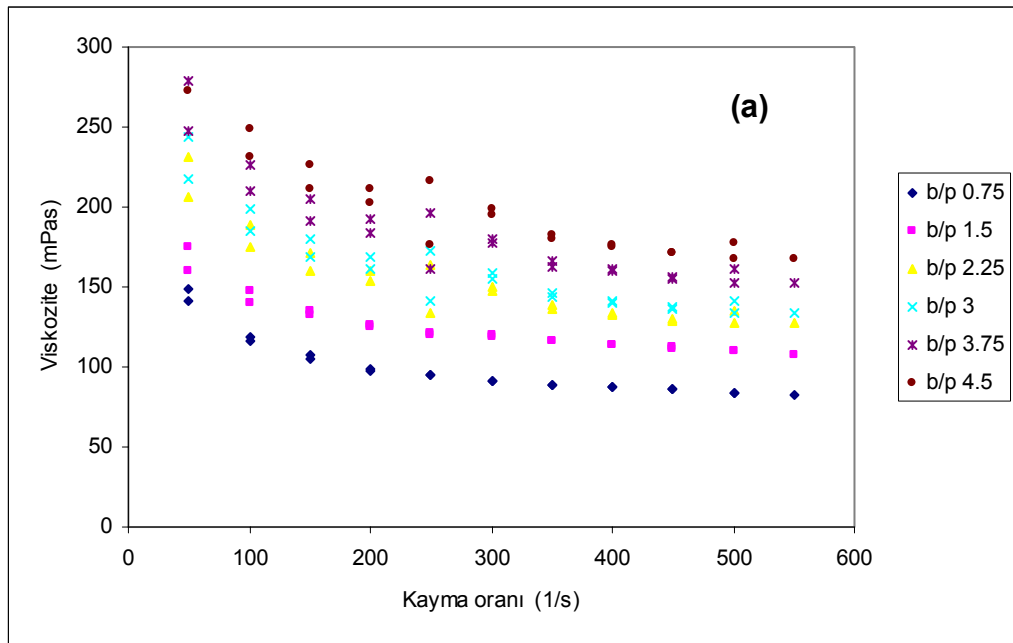


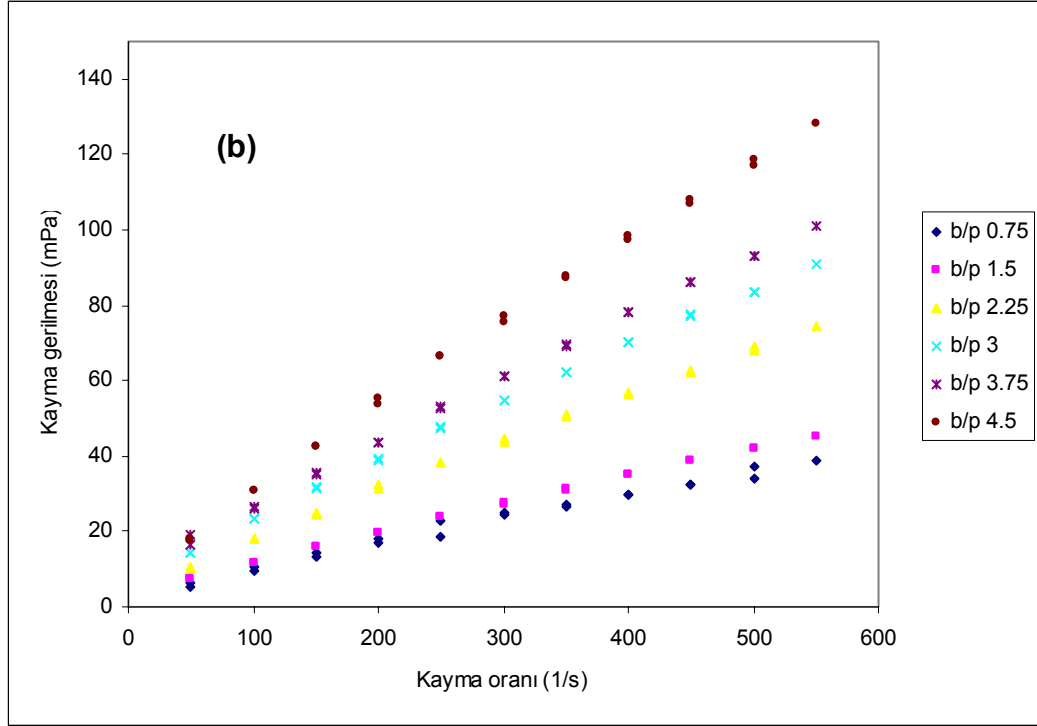
Şekil 5.7. Hacimce % 59 katı yükünde ve farklı PVB+PEG oranlarında oluşan çamurların (a) viskozite, (b) kayma gerilmesi değişimleri

Çizelge 5.3. Hacimce % 59 katı yükünde ve farklı b+p oranlarında oluşan çamurun reolojik ve oluşan şeritin özellikleri

Bağlayıcı + plastikleştirici (hacimce %)	Viskozite (mPas, 100 s ⁻¹)	Kayma gerilmesi (mPa, 100 s ⁻¹)	Yaş şerit yoğunluğu (g/cm ³)	Yaş şerit kalınlığı (µm)
3	53	5	1,85	250
6	100	7	1,82	250
9	150	10	1,80	251
12	250	12	1,80	250
15	300	14	1,80	250

Daha önce yapılan çalışmalarla PVB ve PEG arasında kritik bir oran olduğu belirtilmiştir [63]. Bu kritik oranı bulmak için en yüksek katı yükünde (%59) ve % 9 polimer oranında PVB/PEG oranları 0.75-4.5 arasında çamurlar hazırlanmış ve reolojik ve döküm özellikleri incelenmiştir. Şekil 5.8 a ve b bu katı yükünde farklı b/p oranlarında viskozite ve kayma gerilmesi değişimlerini göstermektedir. Bu sistemde en düşük ve en yüksek viskozite ve kayma gerilmesi değerleri sırasıyla 150-300 mPas ve 5-120 mPa olarak ölçülmüştür. Artan PVB/PEG oranı ile viskozite ve kayma gerilmesi artmaktadır. Bu durum artan PVB 'nin oluşturduğu katı zincir yapılarından kaynaklanmaktadır. Her bir çamur pseudoplastik ve hiç tiksotropi göstermektedir. Plastikleştiricinin oranının fazla olduğunda oluşan şerit oldukça plastik olmakla beraber mukavemet düşük olmaktadır. Bağlayıcının fazla olması durumunda mukavemet yüksek olmakta ve şerit plastikliği ve şekillenebilirliği oldukça düşük olmaktadır. Bu sistemde PVB/PEG oranı 1.5-2.5 arasında daha iyi özelliklere sahip şeritler elde edilmiştir. Oluşan bu şeritler diğerlerine göre optimum plastikliğe sahiptirler. Fakat bu halde dahi oluşan şeritlerin plastikliği istenilen seviyede değildir. Kullanılan plastikleştirici olarak PEG belirli oranda plastiklik sağlamakla beraber, bu plastiklik yeterli seviyede değildir. Daha iyi plastiklik sağlamak bizi farklı türde plastikleştiriciler kullanmaya sevk etmiştir. Bu amaçla DBP ve DBP ve PEG karışımı alternatif plastikleştirici olarak kullanılmıştır.





Şekil 5.8. Hacimce % 59 katı yükünde ve farklı PVB/PEG oranlarında (0.75-4.5) oluşan camurların (a) viskozite, (b) kayma gerilmesi değişimleri

5.3.2.2. PVB/DBP ve PVB/ DBP+PEG Sistemi

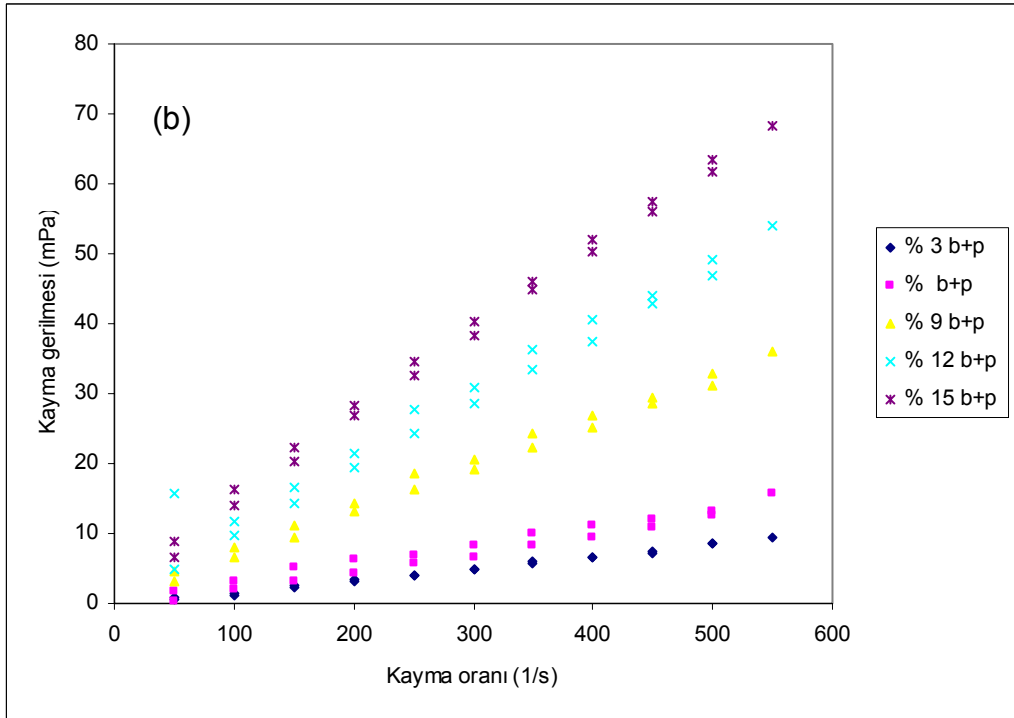
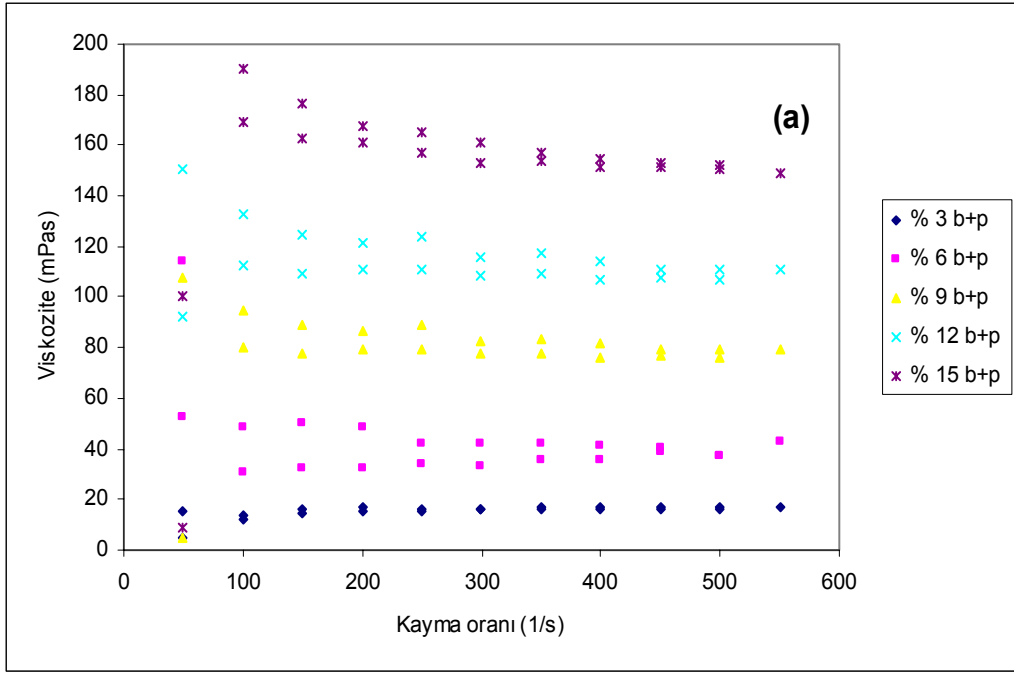
Her bir katı yükünde kullanılan PVB zincir yapısından dolayı anizotropik bir yapı oluşmaktadır [61]. Bu çalışmada kullanılan düşük moleküler yoğunluğa sahip PEG400 ile daha esnek şeritlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bunun nedeni PEG'in plastikleştirici olarak PVB zincirleri içerisine daha iyi difüze olma karakteridir. Plastikleştiricilerin PVB ile etkileşimleri daha önce yapılan çalışmalarda belirtilmiştir [61, 143]. Plastikleştiricilerin iki türlü etkileşimi PVB zincirleri içerisinde mevcuttur. Bunlar, (1) PVB zincirleri arasındaki sürtünmeyi azaltmak ve (2) PVB zincir yapısında oluşan ağ yapısını bozarak zincirler arasında oluşan çekme kuvvetlerini azaltmaktır. Fonksiyonel OH grupları içeren PEG çok güçlü bir plastikleştirici-bağlayıcı etkileşimi sağlamaktadır. Bu etkileşim oluşan hidrojen bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Fakat SiAlON oluşturu

sistemlerden oluşan çamurlardan yapılan dökümlerde ilave olunan PEG tam olarak plastikliği sağlayamamaktadır. Kullanılan plastikleştiricinin moleküler ağırlığı oldukça önemlidir. Düşük moleküler ağırlığa sahip plastikleştiriciler daha fazla plastiklik sağlamaktadır. Bu maksatla PEG sistemine göre daha düşük moleküler ağırlığa sahip DBP plastikleştirici olarak kullanılmıştır. Fatalatlar boya yapımında, çözücülerde, yapıştırıcılarda ve plastikleştiricilerde kullanılmaktadırlar ve fatalitik asitten elde edilmektedir. Çizelge 5.4 PEG ve DBP'nin özelliklerini vermektedir [146]. DBP'nin oluşturduğu uzun zincirlerden ve düşük moleküler ağırlığından dolayı daha iyi plastiklik sağlaması beklenmektedir. Ayrıca DBP aromatik gruplardan oluşur, PEG ise daha kısa zincir yapısında alifatik gruplar içerir. Bundan dolayı aromatik gruplar alifatik gruplara göre PVB zincirleri içerisine daha kolay difüze olabilmekte ve daha fazla sterik etki göstermektedir. DBP'nin SiAlON oluşturucu tozların reolojik ve döküm özelliklerine etkilerinin belirlenmesi için en yüksek katı yükünde (%59) çamurlar oluşturulmuş ve reolojik ve döküm özellikleri incelenmiştir. Şekil 5.9 a ve b PVB/DBP sisteminde oluşan çamurların viskozite ve kayma gerilmesi değişimlerini göstermektedir. Bu sistemde en düşük ve en yüksek viskozite ve kayma gerilmesi değerleri, 5-200 mPas ve 5-60 mPa olarak ölçülmüştür.

PVB/DBP sisteminde elde edilen viskozite ve kayma gerilmesi değerleri PVB/PEG sisteminden daha düşük olarak bulunmuştur. DBP'nin düşük moleküler ağırlığından, daha yüksek yağlayıcı karakterinden dolayı viskozite ve kayma gerilmesi daha düşük olarak ölçülmüştür.

Çizelge 5. 4. PEG ve DBP'nin özellikleri [63, 144, 146]

Özellikler	DBP	PEG
Moleküler formül	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	C ₂ H ₆ O ₂
Moleküler ağırlık	278,34	380-400
Ergime noktası (°C)	69	55-60
Kaynama noktası (°C)	340	250
Yoğunluk (g/cm ³)	1,045	1,2
Buhar basıncı	9,7	-
Suda çözünübilirlik (mg/lt)	10	-



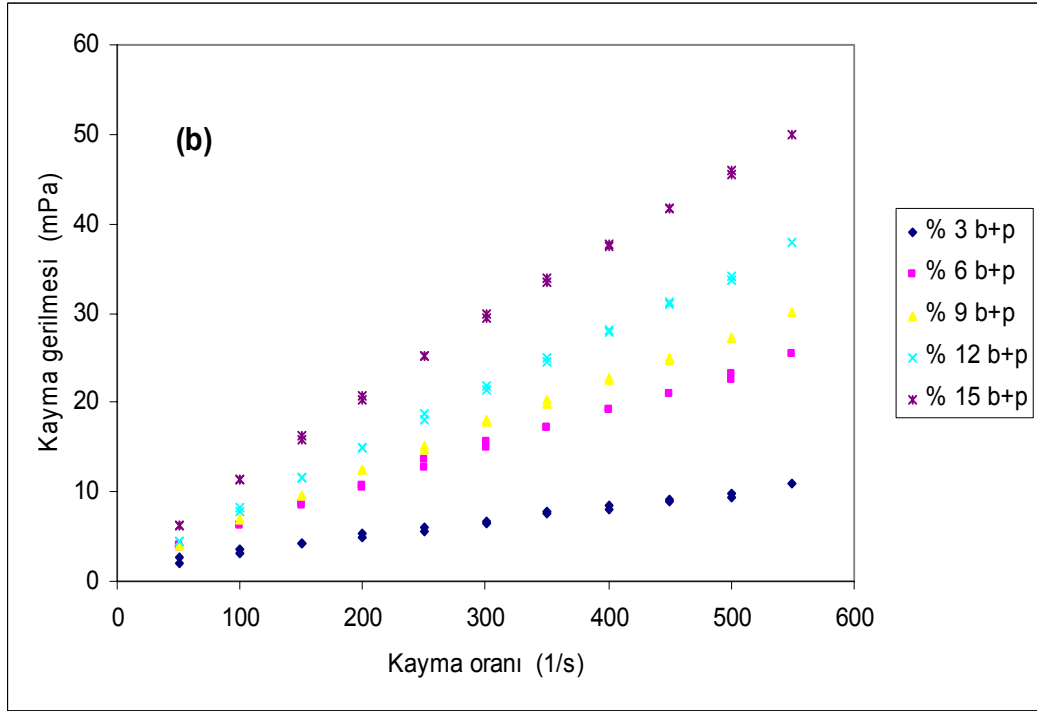
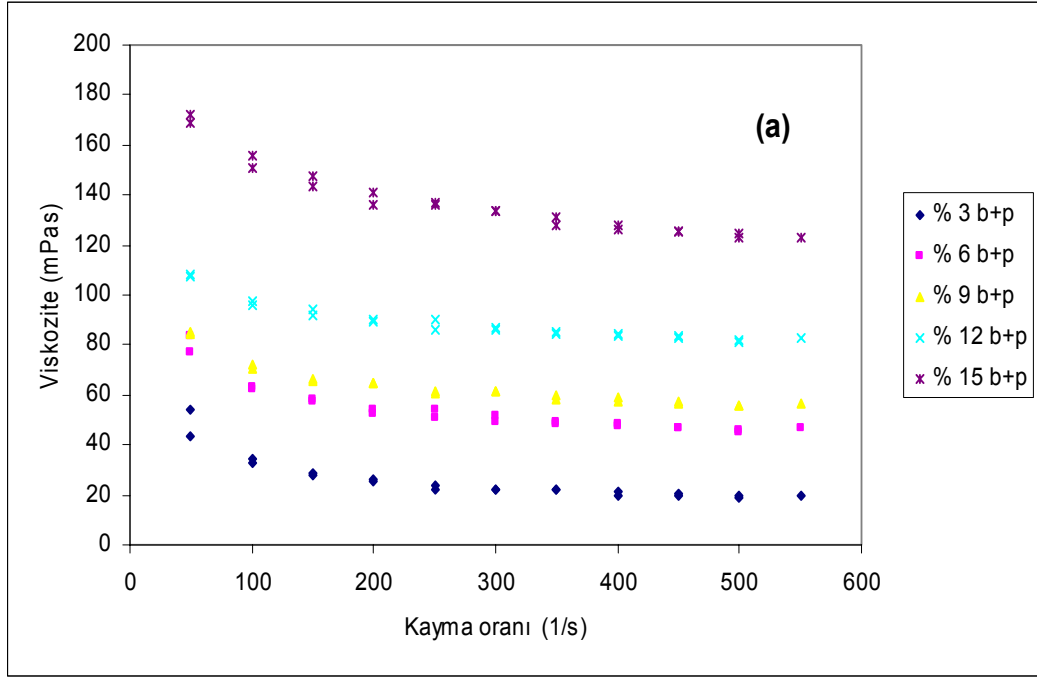
Şekil 5.9. Hacimce % 59 katı yükünde ve farklı PVB+DBP oranlarında oluşan çamurların (a) viskozite, (b) kayma gerilmesi değişimleri

Ayrıca DBP, PVB zincirleri arasına PEG'den daha fazla girebilmektedir. DBP sisteminde elde edilen şeritler oldukça plastiktirler fakat bu sistemde elde edilen şeritlerde merkezi çatlaklar oluşmuş ve şeritler altlığa yapışmıştır. Bunların temel sebebi şerit ile altlık arasında oluşan farklı orandaki adezyondur [56].

DBP'nin oluşturduğu bu olumsuzlukları azaltmak ve daha optimum bir plastiklik sağlamak amacıyla, PEG ve DBP karışımı plastikleştirici olarak kullanılmıştır. En yüksek katı yükünde (%59) eşit oranlarda PEG ve DBP ilavesi ile çamurlar oluşturulmuş ve reolojik ve döküm özellikleri incelenmiştir.

Şekil 5.10 a ve b bu iki plastikleştiricinin eşit oranda ilavesi ile oluşan çamurların viskozite ve kayma gerilmesi değişimlerini göstermektedir. Bu iki plastikleştiricinin ilavesinde elde edilen en düşük, en yüksek viskozite ve kayma gerilmesi değişimleri, 15-180 mPas ve 5-60 mPa olarak ölçülmüştür. Oluşan viskozite ve kayma gerilmesi PVB/DBP sisteminde olduğu gibi PVB/PEG sistemine göre daha düşüktür. Bu çamurlardan elde edilen şeritlerde de merkezi çatlaklar oluşmuş ve şerit altlığa yapışmıştır. Hem DBP ve hem de PEG+DBP sisteminde PEG sistemine göre daha iyi plastiklik oluşmuştur, fakat bu iki sistemde giderilmesi gereken problemler vardır. Bunlar oluşan merkezi çatlaklar ve şeridin altlığa yapışmasıdır.

Plastikleştirici olmaksızın şeritler oldukça gevrek ve kırılğan bir yapı oluştururlar. Fakat plastikleştirici ilavesi şeritleri oldukça esnek hale getirir. Genellikle polimerlerin fiziksel özellikleri polimer zincirlerinin etkileşimlerine bağlıdır. PVB kopolimerinin bağlayıcı olarak kullanıldığı durumda, polimer zincirleri şerit döküm süreci süresince vinil alkol birimlerinin oluşturduğu güçlü hidrojen bağları ile oluşur. İlave olunan plastikleştiricinin moleküler ağırlığı arttığında şeritler daha fazla kırılğan olmakta ve esneklik azalmaktadır. Düşük moleküler ağırlığa sahip plastikleştirici (DBP) PVB zincirleri arasında oluşan hidrojen bağı konsantrasyonunu azaltır [143]. Böylece çamurun dökümü ve kuruduktan sonra esnekliği daha iyi olmaktadır. Düşük moleküler ağırlığa sahip plastikleştiricinin oluşturduğu terminal gruplar, PVB zincirlerini kırarak rijitliği azaltır. Bu yüzden düşük moleküler ağırlığa sahip plastikleştiriciler şeritin mekanik özellikleri üzerinde oldukça etkindir.



Şekil 5.10. Hacimce % 59 katı yükünde ve farklı PVB+(PEG+DBP) oranlarında oluşan çamurların (a) viskozite, (b) kayma gerilmesi değişimleri

DBP, PEG'e göre içerdiği aromatik gruplardan dolayı PVB zincirinin plastikliği üzerinde daha etkindir ve PEG sistemine göre daha iyi plastiklik sağlamaktadır.

PEG'in sağladığı plastiklik SiAlON oluşturuvcu çamurlar için kullanılabilir sınırlar içerisinde kabul edilebilir, fakat DBP ve DBP+PEG plastikleştirici olarak oluşan merkezi çatlaklar ortadan kaldırıldıktan sonra PEG'den daha iyi reolojik ve şerit döküm özellikleri sağlamaktadırlar.

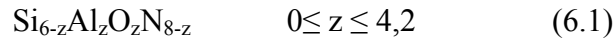
Çalışmanın bu aşamasında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- i) PVB/PEG sisteminde farklı katı yüklerinde çamurlar oluşturulmuştur. Oluşan çamurlar reolojik olarak şerit döküme uygun özellikler sağlamasına rağmen oluşan şeritlerin plastiklikleri düşük olarak bulunmuştur
- ii) SiAlON oluşturuvcu tozların (Si_3N_4 , AlN ve Y_2O_3) oluşturduğu çamurlar da PVB/PEG oranı 1,5-2,5 aralığında daha iyi şerit ve çamur özellikleri elde edilmiştir
- iii) PVB/DBP ve PVB/DBP+PEG sistemlerinde elde edilen şeritler PVB/PEG sistemine göre daha iyi plastiklik sağlamalarına rağmen oluşan şeritlerde merkezi çatlaklar oluşmuş ve şeritler altlığa yapışmıştır.

6. FONKSİYONEL AŞAMALI SiAlON SERAMİKLERİNİN SU BAZLI ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ

6.1. Giriş

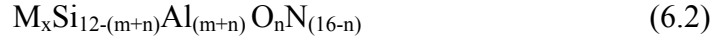
1970'lerde geliştirilen ve $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ katı çözeltisi olan SiAlON seramikler: gaz türbinleri, kesme takımları ve aşınma uygulamaları gibi özelliklere sahip yüksek performans gerektiren uygulamalar için kullanılabilen bir malzeme grubudur [147, 148]. SiAlON seramiklerinin oldukça yaygın kullanılan ve bilinen iki kristal şekli mevcuttur. Bunlar: α ve β -SiAlON seramikleridir [149]. β -SiAlON ilk keşfedilen SiAlON grubu olup, β - Si_3N_4 'deki Si'un 2/3 kadarının Al ile ve O'nin N ile yerdeğiştirmesi sonucu hegzagonal yapıda oluşur ve aşağıdaki formül ile ifade edilir [4]:



Formüldeki z değeri, (Si-N) ile (Al-O) yer değiştirme miktarını tanımlamakta olup, maksimum değeri 1700°C'de 4,2 iken, 1400°C'de ise 2 değeri alabilmektedir [150]. β -SiAlON'un kristallografik yapısı β - Si_3N_4 'e benzer olduğundan mekanik ve fiziksel özellikleri oldukça benzerdir. Kimyasal olarak ise Al_2O_3 'e benzerdir, fakat Al'nin oluşturduğu bağ farklı olduğundan bağ kuvveti Al_2O_3 'den daha fazladır [151]. β -SiAlON iğnemsiz taneler içeren yapısından dolayı, yüksek tokluğa (7-8 MPa.m^{1/2}) sahiptir. Bu malzemeler ayrıca 1 GPa'a varan iyi mukavemet değeri ve mükemmel termal şok direnci sergilerler [148].

İkinci tip katı çözelti olan α -SiAlON, α - Si_3N_4 birim hücresi üzerine kurulu bir çözeltidir. Genel gösterimi, M-Si-Al-O-N şeklindedir. Burada M, Li, Mg, Ca, Y, Ln (Yb ile Nd arasındaki tüm nadir elementler) gibi bir metal katyonunu temsil etmektedir. α -SiAlON yapısı boşluklar içerir ve bu boşluklara ilave atomlar girebilir. α -SiAlON sisteminde iki tür yer değiştirme vardır: Bunlardan birisi, β -SiAlON'da olduğu gibi Si ve N atomları eşit miktarda Al ve O atomları ile yerdeğiştirir. İkinci mekanizmada ise Si^{+4} ve Al^{+3} iyonları yer değiştirir. Bu kısmi

yer değiştirmeler sonucunda oluşan yük dengesizliği, yapıya giren ve fomlde M ile gösterilen katyon ile karşılanır [33]:



Burada x, yapıya ne kadar metal katyonu girdiğini, m ve n ise Si₃N₄ yapısında oluşan yer değişim miktarını göstermektedir. x değeri m değerinin katyonun taşıdığı yüke (valans) bölünmesi ile elde edilir [150]. α -SiAlON genel olarak eşeksenli tanelerden oluşmasından dolayı β -SiAlON'dan daha düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Ayrıca çok farklı boyuttaki atomlardan oluşmasından dolayı ısıl iletkenliği düşük ve dolayısıyla ısıl Şok direnci β -SiAlON'a göre daha düşüktür [152].

α ve β -SiAlON fazları aynı anda termodinamik olarak dengede olabilmektedirler. Bundan yararlanarak α/β -SiAlON kompozitler geliştirilmiştir. Son zamanlarda kompozitlerde oluşan ara yüzeyleri ve geçişlerin keskinliğini azaltmak ve özellikleri aşamalandırmak için fonksiyonel aşamalı SiAlON seramikler geliştirilmeye başlanmıştır. zellikleri malzemenin yönlerine göre aşamalı olarak değişen malzemelere fonksiyonel aşamalı malzemeler adı verilmektedir [153]. Fonksiyonel aşamalı malzeme düşüncesi ilk olarak metal-seramik ara yüzeylerindeki termal gerilme katsayısının uyumsuzluğundan kaynaklanan gerilmeleri minimuma indirmek maksadıyla Kawasaki ve Watanabe [154] tarafından ortaya atılmıştır. Bu çalışmada oluşturulan fonksiyonel aşamalı yapı ile ara yüzeylerde oluşan gerilmeler minimuma indirilmiştir. Genel olarak fonksiyonel aşamalı malzemelerde faz konsantrasyonunun kompozit yapı içerisinde aşamalı olarak değişimi gözlenir, bu özellik değişimi sayesinde fonksiyonel aşamalı malzemeler elde edilir [154]. Fonksiyonel aşamalı malzemelerle geleneksel homojen malzemeler arasındaki temel farklar: fonksiyonel aşamalı malzemelerde, yönlenmiş malzeme tasarımı, ve homojen olmayan bir mikro yapı oluşturulmasıdır [4, 155].

Fonksiyonel aşamalı malzemeler yüksek sıcaklık dayanımı, oksidasyon direnci, ısıl Şok dayanımı, aşınma direnci ve kırılma tokluğu gibi özellikleri aynı anda sağlayabilmektedirler [156]. Fonksiyonel aşamalı SiAlON'larda sertlik ve

tokluğun fonksiyonel aşamalı olarak değiştiği yapılar elde edilebilmektedir. Fonksiyonel aşamalı SiAlON yapısında sertlik yüzeyden içeri doğru azalırken tokluk içeri doğru aşamalı olarak artmaktadır [76].

Fonksiyonel aşamalı malzemelerin sağladıkları bu avantajların yanında üretim maliyetlerinin yüksek olması bu malzemelerin kullanımını kısıtlamaktadır. Bu yüzden düşük maliyetteki üretim yöntemlerinin geliştirilmesi için araştırmalar yapılmaktadır. Fonksiyonel aşamalı malzemelerin üretiminde kıvılcım (spark) plazma sinterleme, yanma sentezi, sol-jel ve tane birleştirme gibi yöntemler kullanılmaktadır [157]. Son zamanlarda fonksiyonel aşamalı malzemelerin üretiminde kullanılan şerit döküm yöntemi [60] bu tür malzemeler açısından oldukça yeni bir yöntemdir. Fonksiyonel aşamalı malzemelerde mikro yapı geçişlerinin çok az veya hiç belirgin olması istenmez bundan dolayı tabakalı yapılarda çok ince tabaka kalınlığı oluşan faz geçişlerini minimuma indirir. Şerit döküm sürecinin fonksiyonel aşamalı tabakalı yapılar açısından önemi bu minimum faz geçişi üzerine yoğunlaşmıştır.

Şerit döküm yöntemi oldukça yaygın, uygun maliyetli bir prosestir. Yüksek kalitede düzgün ve geniş alanlı yüzeyler bu yöntem ile üretilir [60]. İnce şeritler genellikle elektronik endüstrisinde kullanılır. Aynı zamanda bu yöntem kullanılarak çok tabakalı yapılar oluşturulabilir [158]. Çeşitli geometrilere üretilen tabakalı yapılar ile yüksek kırılma dirençli [159], daha iyi termal şok dirençli [117] ve özelliklerde aşamalanmanın olduğu malzemeler üretilir. Oksit seramiklerin şerit dökümü konusunda oldukça fazla çalışma varken, SiC ve Si₃N₄ gibi oksit dışı seramiklerin şerit dökümündeki çalışmalar göreceli olarak daha azdır. [118]. Bu çalışmaların çoğunda, organik çözücüler kullanılmaktadır [76]. Ancak suyun çözücü olarak zehirli ve yanıcı olmaması, kolay bulunması ve ucuz olmasından dolayı sulu prosesler tercih sebebidir [136].

SiAlON oluşturucu tozların organik çözücüler kullanılarak şerit dökümü konusunda çalışmalar [136] bulunmasına rağmen sulu ortamda daha az çalışma yapılmıştır. Ayrıca bu çalışmalarda fonksiyonel aşamalı mikroyapıların üretimi araştırılmamıştır. Bu nedenle bu çalışmanın amacı SiAlON oluşturucu tozların (Si₃N₄, AlN ve Y₂O₃) su bazlı sistemde şerit döküm yöntemi kullanılarak fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretimi ve karakterizasyonudur.

6.2. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada kullanılan malzemeler Çizelge 6.1’de verilmektedir. Çizelge 6.2 fonksiyonel aşamalı SiAlON oluşturmak için kullanılan 5 farklı SiAlON kompozisyonlarını göstermektedir. Şekil 6.1 bu çalışmada kullanılan süreç akım şemasını vermektedir.

Çizelge 6.1. Bu çalışmada kullanılan malzemeler

Malzeme	Kaynak	Safsızlık	Tane boyutu (μm)
Si_3N_4	UBE(E-10), Japan	Ağ. % 1,4 yüzey oksidi	1,6
AlN	H-type, Tokuyama, Japan	Ağ. % 1,6 yüzey oksidi	2,4
Y_2O_3	H.C, Starch, Germany	% 99,999 saf	2,6
STPP ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)	Esan, Turkey	% 99,9 saf	-----
PVA72000	Merck, Germany	<98	-----
PEG400	Merck, Germany	99	-----

Hazırlanan kompozisyonlara (Çizelge 6.2) göre hazırlanan Si_3N_4 , ve Y_2O_3 toz karışımları dağıtıcı (STPP) ilavesi ile sulu ortamda Pulverisette 5 (Fritsch, Germany) marka aksenal değirmen kullanılarak 1 saat süre ile dispersiyon öğütmeye tabi tutulmuştur. Bu aşamada hidroliz probleminden dolayı AlN sulu ortamda öğütülmemiştir. Öğütülmüş toz karışımı etüvde 70°C 'de 5 saat kurutulmuştur. Kurutulan toz karışımı $150 \mu\text{m}$ 'lik elekten geçirilerek bir sonraki işleme hazır hale gelmiştir. AlN ilavesi ile toz karışımı bilyeli değirmende 1 saat süre ile öğütülmüştür. Bu 1 saatin sonunda plastikleştirici (PEG400) ilave olunarak 3 saat daha öğütülmüş ve bu öğütme sonrasında plastikleştirici (PVA72000) ilave olunarak 18 saat süre ile öğütülmüştür. Oluşan çamurlar manyetik karıştırıcı ile çamur içinde sıkışmış gazların çıkışı sağlanarak, reolojik ölçümlere ve şerit

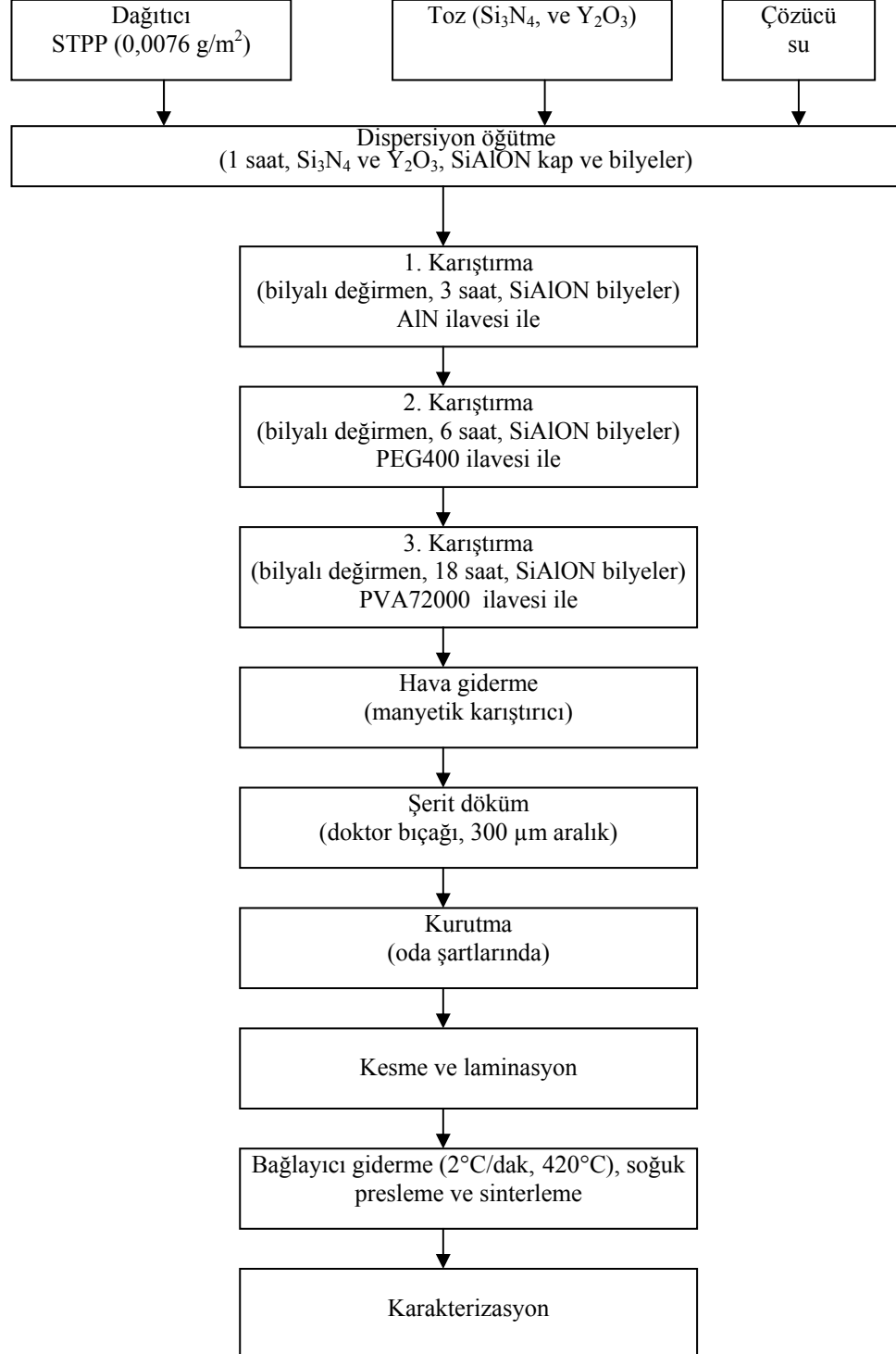
döküme hazır hale gelmiştir. Atmosfer şartlarında kurutulan şeritler 250 µm kalınlığında olup 15x10 mm boyutlarında kesilerek her bir kompozisyondan 7 tane alınarak 5 farklı bileşende tabakalanmıştır.

Çizelge 6.2. Kullanılan SiAlON bileşimleri

Malzeme	Ağ. %	Hac. %	Ağ. %	Hac. %	Ağ. %	Hac. %
	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄	AlN	AlN	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
Birinci tabaka (ağ. % 85α ve 15 β-SiAlON)	84,6	86,5	8,7	8,8	6,7	4,7
İkinci tabaka (ağ. % 70α ve 30 β- SiAlON)	86,9	89,3	7,3	7,5	5,8	3,2
Üçüncü tabaka (ağ. % 55α ve 45 β-SiAlON)	89,4	91,3	5,4	5,3	5,2	3,4
Dördüncü tabaka (ağ. % 40α ve 60 β-SiAlON)	91,8	92,4	3,8	3,9	4,4	3,7
Beşinci tabaka (ağ. % 25α ve 75 β-SiAlON)	94,2	95,4	2,2	2,2	3,6	2,4

Oluşan yaş bünye 10-15 MPa basınç uygulanarak preslenmiştir. Presleme sonrası boyutlar 18x13x6 mm olarak ölçülmüştür. Presleme sonrası numuneler kenarlarından 16x10 mm olacak şekilde kesilmiştir. Preslenen numuneler 1°C/dak ile 250°C'ye kadar ısıtılmış ve daha sonra 420°C'ye kadar 2°C/dak ile ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 40 dak. bekletilmiş ve soğutularak bağlayıcı giderildikten sonra numune boyutları 13x9x5 mm olarak ölçülmüştür. Daha sonra bağlayıcı giderilmiş bünyelere SFG marka soğuk izostatik pres kullanılarak mukavemet kazandırılmıştır. Soğuk izostatik preslenmiş malzemeler azot atmosferinde gaz

basıncılı sinterleme yöntemi ile 1850°C’de sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası numuneler 11x5x3 mm boyutlarında elde edilmiştir.



Şekil 6.1. Bu çalışmada kullanılan proses akım şeması

Üretilen malzemelerin yoğunlukları Arşimet yoğunluk metodu ile belirlenmiştir. Üretilen fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerin x-ışınları analizi Rigaku Rint 2200 marka difraktometre kullanılarak yapılmıştır.

α -SiAlON'ca zengin bölgeden başlayarak 50 μ m aralıklar ile x-ışınları ölçümleri alınmıştır. Miktersal faz oranlarını hesaplamada karakteristik pik şiddetlerinden yararlanılmıştır. Numuneler karakteristik pik aralığı olan 32-38° arasında taranmıştır. α -SiAlON için (102) ve (201) , β -SiAlON için (101) ve (201) pikleri kullanılarak aşağıdaki formül yardımı ile faz oranları hesaplanmıştır [42].

$$\frac{I_{\beta}}{I_{\alpha} + I_{\beta}} = \frac{1}{1 + K[(1/W_{\beta}) - 1]} \quad (6.3)$$

Burada, I_{α} ve I_{β} sırasıyla α ve β -SiAlON pik şiddetleri, W_{β} , β -SiAlON faz oranı, K, aşağıdaki eşitliklerden elde edilen birleştirilmiş orantı katsayısıdır:

$$I_{\alpha} = K_{\alpha} \times W_{\alpha} \quad (6.4)$$

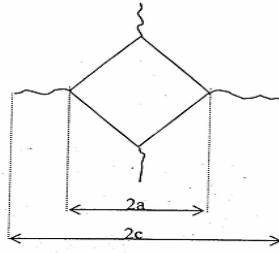
$$I_{\beta} = K_{\beta} \times W_{\beta} \quad (6.5)$$

α -SiAlON için karakteristik piklerden, (102) ve β -SiAlON için (101) durumunda K, katsayısı 0.518 olarak bulunmuştur. Diğer iki pik için bu değer 0.544 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada yapılan hesaplamalar için birinci değer kullanılmıştır. Sertlik ölçümleri Shimadzu HVM-2000 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Sertlik ölçümleri için numune yüzeyleri 120 μ m SiC zımparadan başlayarak 3 μ m elmas parlatma ile hazırlanmıştır. 1-2 kg yük 10 sn süre ile numune yüzeylerine uygulanmıştır. Şerit döküme dik yüzeyde α -SiAlON'ca zengin bölgeden başlayarak 100 μ m aralıklar ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Vickers sertliği aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır [160]:

$$H_v (kg / mm^2) = \frac{0.47xP}{a^2} \quad (6.6)$$

Burada, P, uygulanan yük (kg), a, diagonal yatay uzunluğunun yarısı (mm). Şekil 6.2 sertlik ölçümü sırasında oluşan Vickers indentini şematik olarak göstermektedir. Mikro yapı analizleri taramalı elektron mikroskobu Zeiss Supra

VP50 (Zeiss, Germany) kullanılarak yapılmıştır. Fonksiyonel aşamalı malzemeler döküm yüzeyine dik kesitte, α -SiAlON'ca zengin bölgeden başlayarak 150 μm aralıklarla geri saçınımlı elektron görüntüleri alınmıştır. Bu analizlerden alınan sonuçlar kullanılarak fonksiyonel aşamalı SiAlON yapısının özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 6.2. Oluşturulan Vickers izinin şematik görünümü [160]

6.3. Sonuçlar ve Tartışma

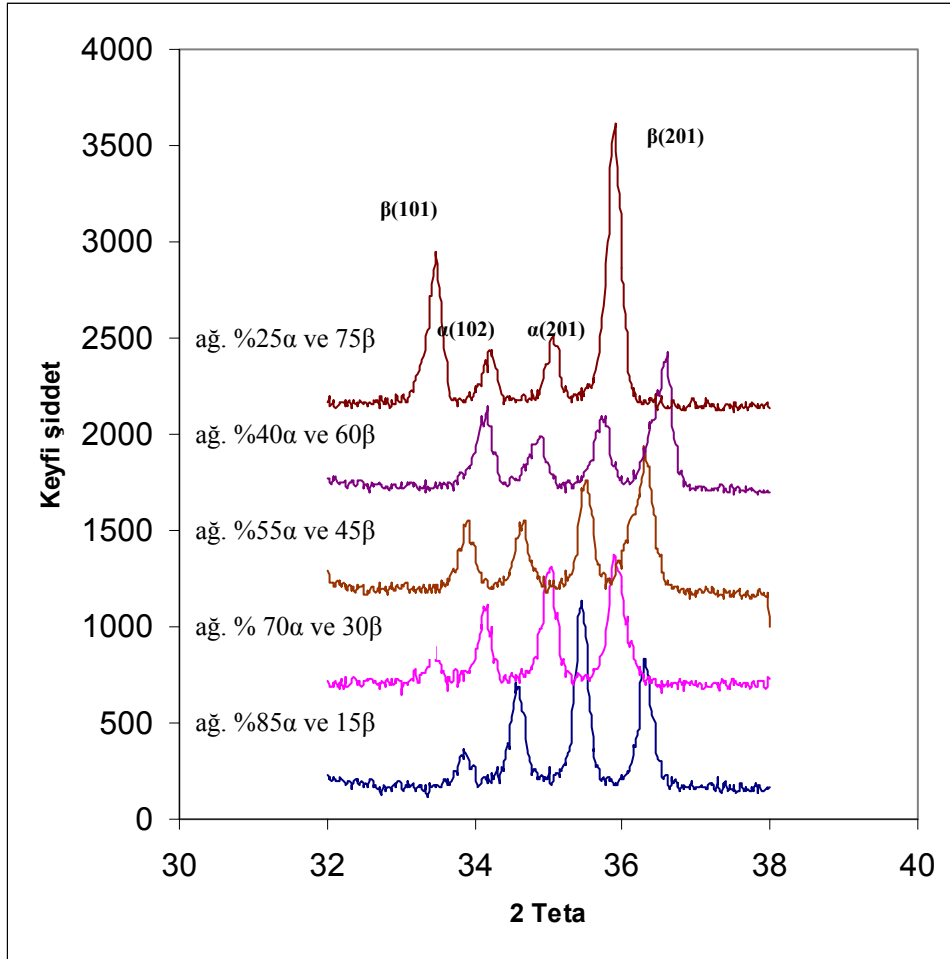
Sinterlenmiş fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin yoğunlukları ortalama 3.17 g/cm^3 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre % 99 teorik yoğunluğa sahip SiAlON yapıları elde edilmiştir. Şekil 6.3 üretilen yapının kesit yapısını şematik olarak göstermektedir.

ağ. %85 α ve 15 β
ağ. %70 α ve 30 β
ağ. %55 α ve 45 β
ağ. %40 α ve 60 β
ağ. %25 α ve 75 β

Şekil 6.3. Oluşturulacak yapının kesitinin şematik görünümü

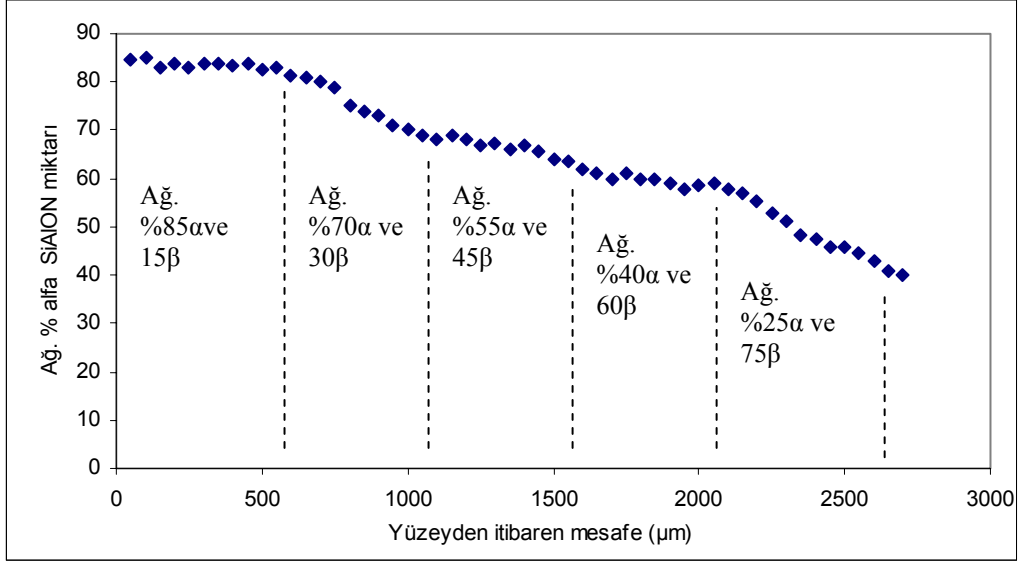
Şekil 6.4 numune yüzeyinden 50 μm aralıklarla alınan x-ışınları sonuçlarını göstermektedir. Numune yüzeyinden iç bölgeye gidildikçe α -SiAlON piklerinin şiddetleri azalırken, β -SiAlON piklerinin şiddetleri artmaktadır. α -SiAlON bölgesinden β -SiAlON'a doğru α -SiAlON için aşamalı bir azalma

gözlenirken β -SiAlON için aşamalı bir artma gözlenmektedir. Elde edilen pik şiddetlerinden 1 numaralı eşitlik kullanılarak faz oranları hesaplanmıştır. Şekil 6.5 faz oranı değişimlerini α -SiAlON'ca zengin bölgeden başlayarak göstermektedir. Bu faz oranı değişimlerinden gözleendiği gibi aşamalı bir değişim söz konusudur. Bu aşamalı geçiş özelliği çok keskin bir kompozisyon değişimi olmadığını ortaya koymaktadır. Fonksiyonel aşamalı malzemelerden beklenen kompozisyon değişiminin çok keskin geçişler göstermemesidir. Bu aşamada x-ışınları ve faz analizi sonuçları birbirini desteklemektedir. Ayrıca x-ışınları sonuçlarından tanelerin yönlendiği gözlenmektedir. Bunun sebebi şerit döküm sırasında oluşan çekirdeklerin aynı yönde büyümesi ile gerçekleşmesidir.

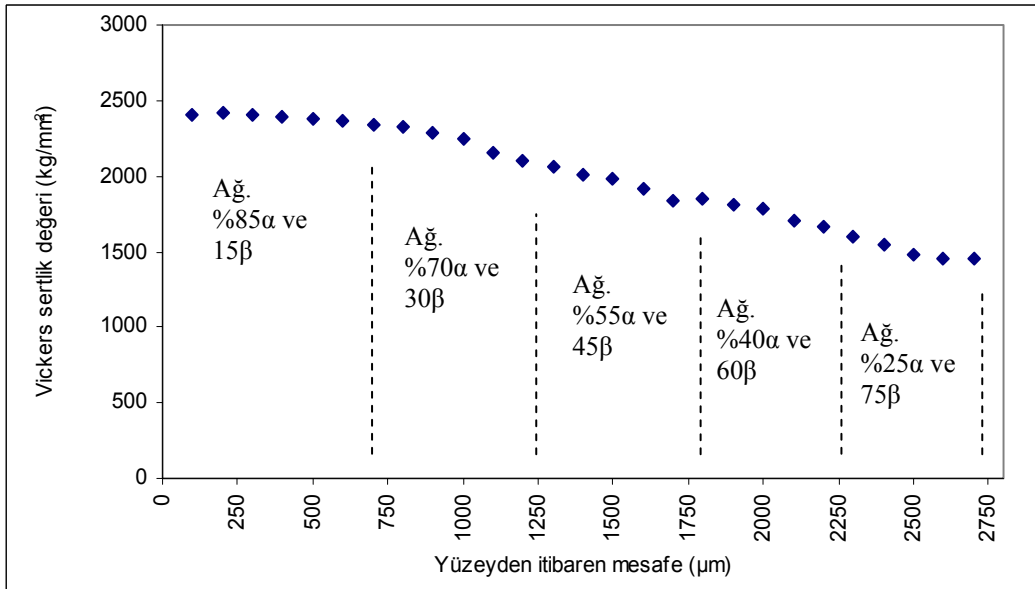


Şekil 6.4. α -SiAlON'ca zengin bölgeden itibaren alınan x-ışınları sonuçları

Fonksiyonel aşamalı SiAlON oluşumunu daha kesin ortaya koymak amacıyla α -SiAlON'ca zengin bölgeden başlayarak döküm yüzeyine dik kesitte 100 μm aralıklar ile Vickers sertlik ölçümleri yapılmıştır. Şekil 6.6 Vickers sertlik değişimini vermektedir.



Şekil 6.5. α -SiAlON'ca zengin bölgeden itibaren oluşan faz oranları değişimi ve tahmini tabaka kalınlıkları



Şekil 6.6. α -SiAlON'ca zengin bölgeden itibaren Vickers sertliği değişimi ve tahmini tabaka kalınlıkları

α -SiAlON'ca zengin bölgede maksimum sertlik 2400 kg/mm^2 ve β -SiAlON'ca zengin bölgede 1490 kg/mm^2 olarak ölçülmüştür. Sertlik değişiminden görüldüğü gibi bu özellik aşamalı olarak değişmektedir. X-ışınları, faz analizi ve sertlik değişimlerinden fonksiyonel aşamalı yapının oluştuğu görülmektedir. Mikro yapı analizleri döküm yüzeyine dik kesitte α -SiAlON'ca zengin bölgeden başlayarak yapılmıştır. Şekil 6.7-11 $150 \mu\text{m}$ aralıklar ile alınan mikro yapıları göstermektedir. Buradan görüldüğü gibi gri renkte eş eksenli bazen çubuksu α -SiAlON taneleri ve siyah renkte çubuksu belirgin β -SiAlON taneleri gözlenmektedir. Yapılardan görüldüğü gibi α ve β -SiAlON fazları aşamalı bir şekilde değişmektedir ve yapılar arasında keskin bir geçiş oluşmamaktadır. Bu etkileşimler, fonksiyonel aşamalı yapının oluştuğunu ortaya koymaktadır. X-ışınları sonuçları ile oluşan yönlendirme mikroyapılardan da gözlenmektedir.

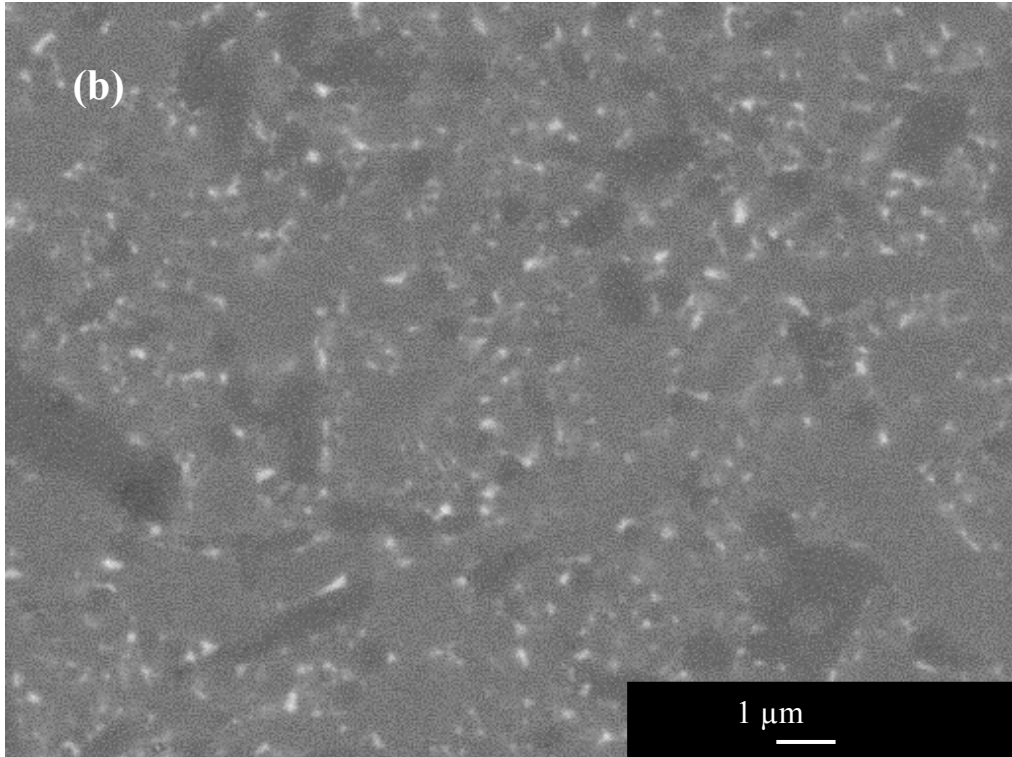
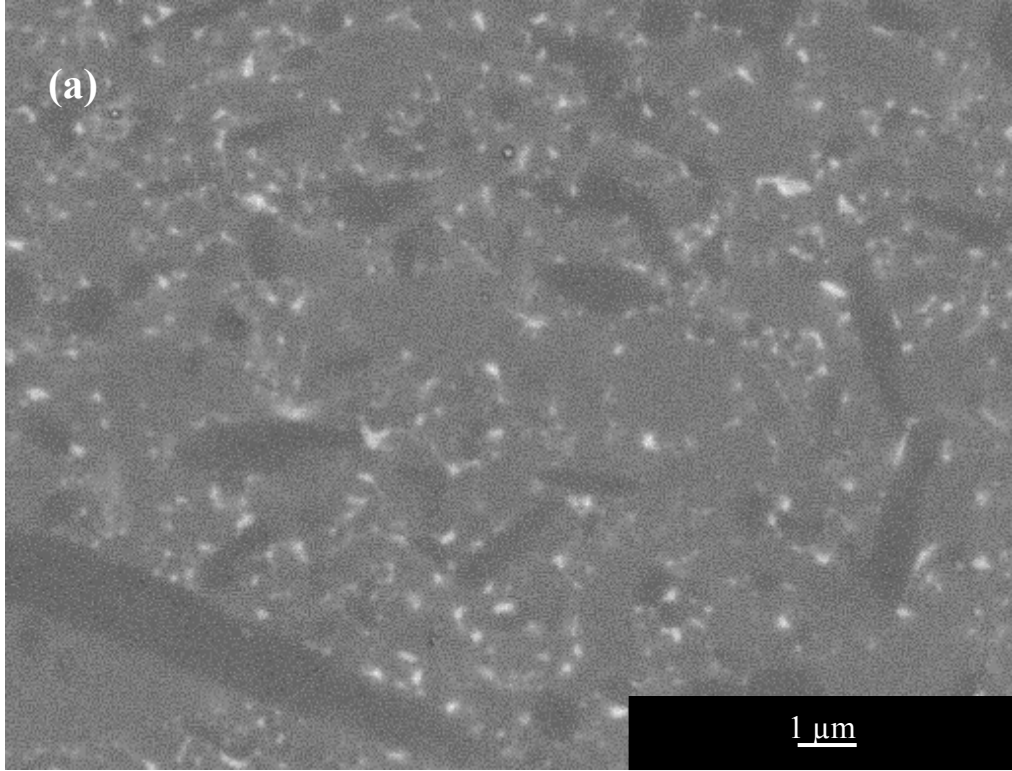
Sıvı faz sinterlemesinde, yeterli oranda sıvı fazın varlığında sinterleme gerçekleşebilir. Burada oluşan difüzyon mekanizması temelde oluşan sıvı fazın özelliklerine bağlıdır [161]. Ayrıca oluşan difüzyon mekanizması:

- Sıvı fazın oranına
- Katının sıvı içinde çözünbilme kabiliyetine
- Katının sıvı tarafından ıslatılabilme özelliklerine
- Sıvı fazın oluşturduğu kapilar basınca ve ıslatma açısına bağlıdır.

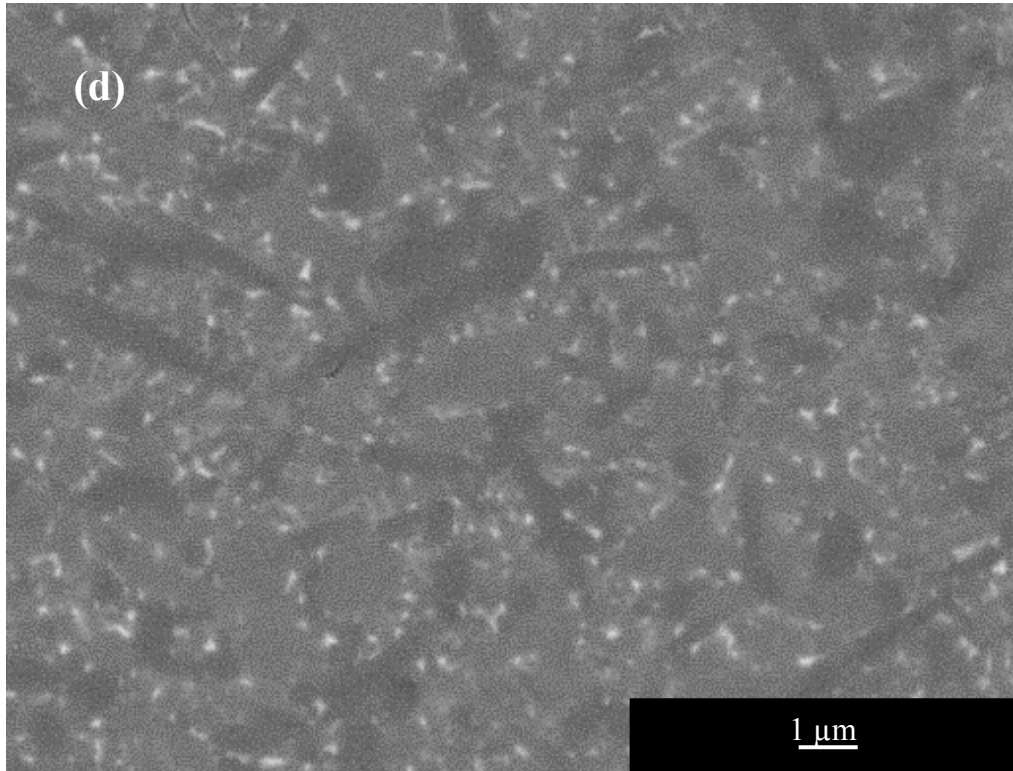
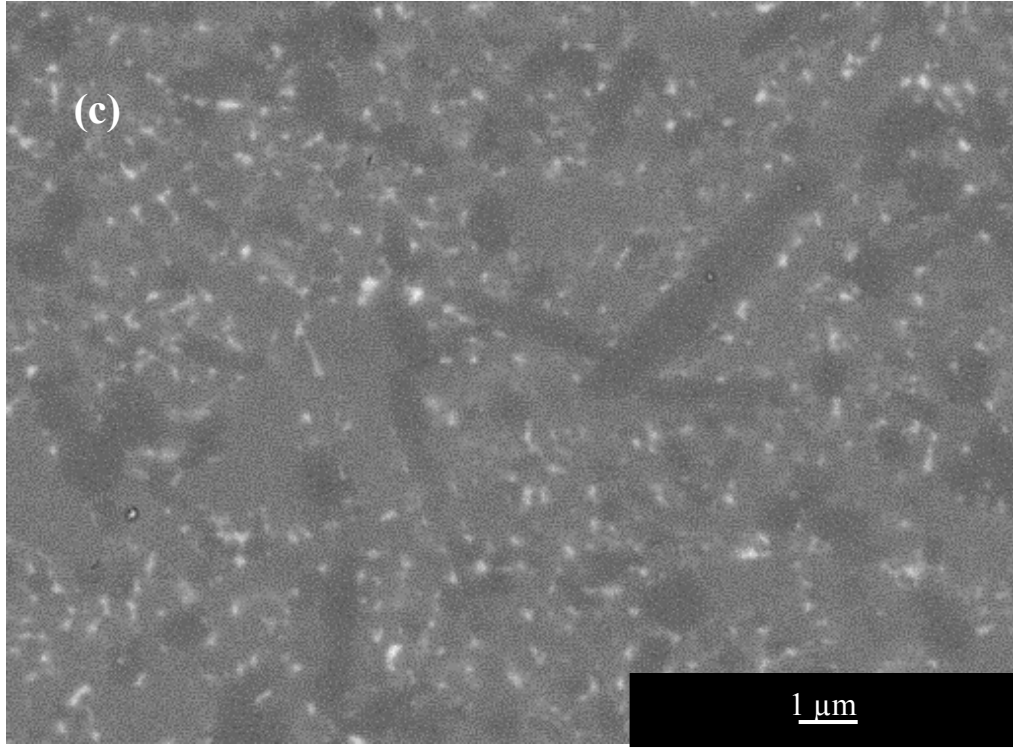
Oluşan α - β -SiAlON yapısında oluşan difüzyonu ve miktarı kullanılan katyonun (Y^{+3}) oluşturduğu etkileşimlere bağlı olarak gelişebilmektedir. Oluşan bu özelliklerin değişimi sıvı fazın oluşturduğu ilave katyonun etkileşiminden dolayı α/β -SiAlON faz oranı değişimini doğurmaktadır. Bu çalışmanın başlangıcında hazırlanan kompozisyonlarda sıvı faz miktarı sabit tutulmuş ve α/β -SiAlON oranları değiştirilmiştir. Sıvı faz miktarı her bir tabakada sabit oranda olmasına rağmen, tane sınırları ve taneler arasında sıvı faz konsantrasyon farkı bulunmaktadır. Bundan dolayı sistemde difüzyon oluşabileceği düşünülmektedir. Oluşturulan aşamalı yapıda tabakalar arasındaki geçişler oldukça belirsizdir. Bu belirsiz geçiş yapıda difüzyonun oluştuğunun en belirgin sebebidir. Burada difüzyonunun reaksiyon kontrollümü yoksa difüzyon kontrollümü geliştiği önemlidir.

Bu çalışmanın sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

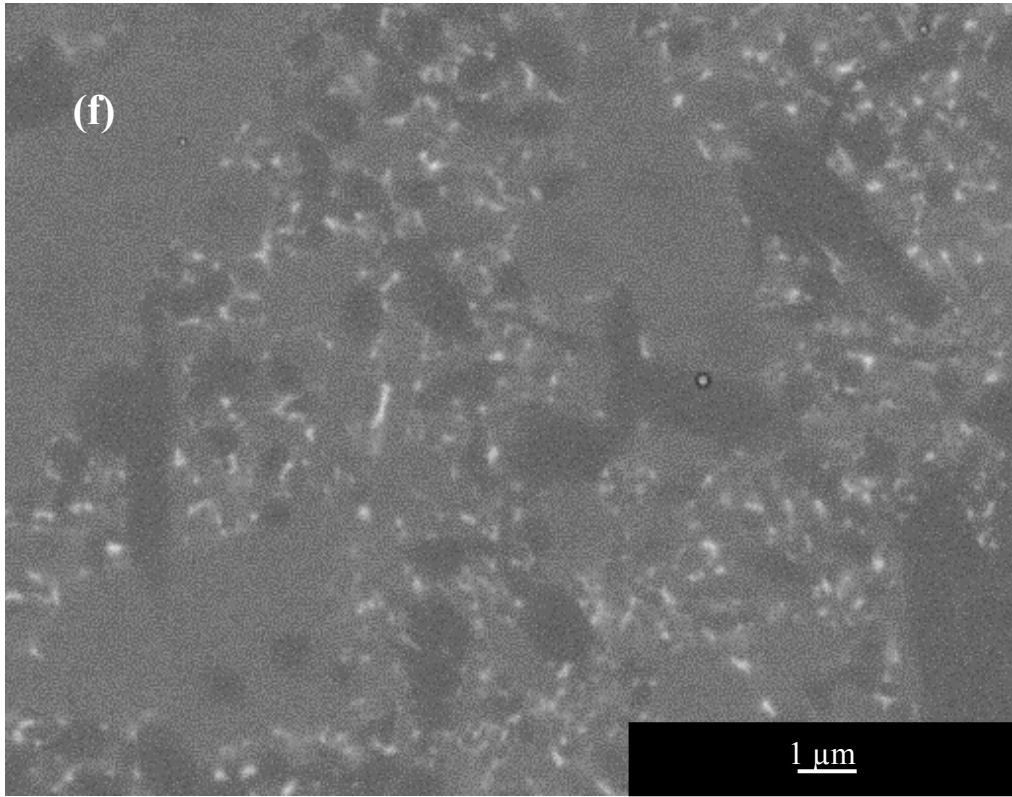
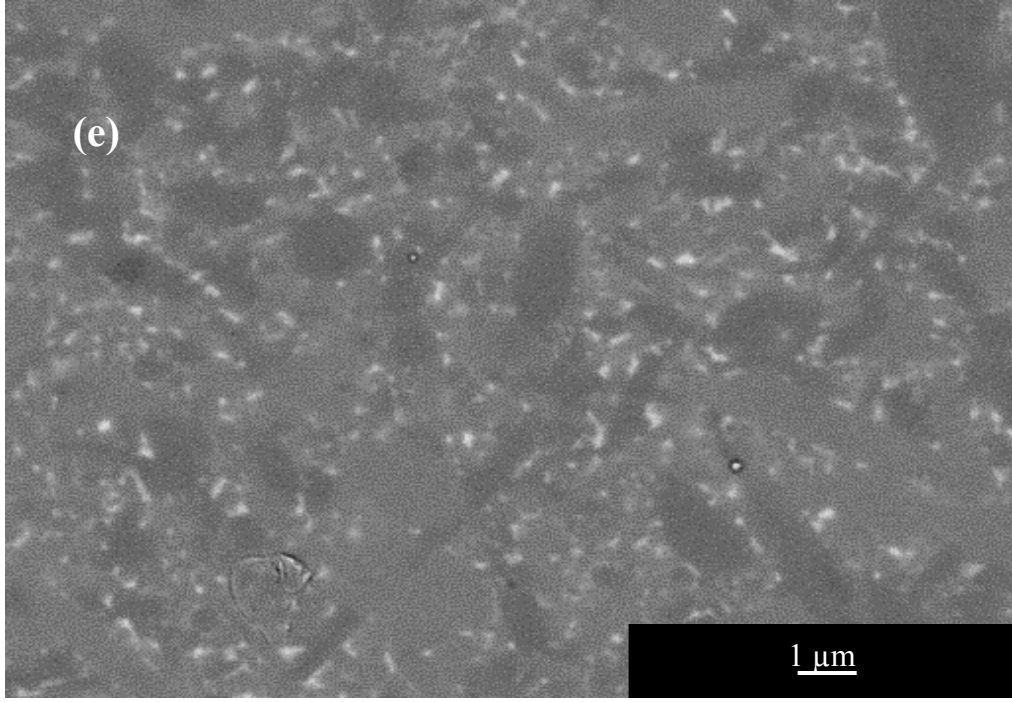
- i- Su bazlı şerit döküm yöntemi kullanılarak fonksiyonel aşamalı SiAlON seramikler başarı ile üretilmiştir
- ii- Kullanılan şerit döküm yöntemi ile özelliklerin ve mikroyapıların fonksiyonel aşamalı değiştiği gözlenmiştir
- iii- Sistemde oluşan difüzyon ile tabakalar arasında geçişlerin keskinliğinin minimuma indirildiği fonksiyonel aşamalı yapılar oluşturulmuştur.



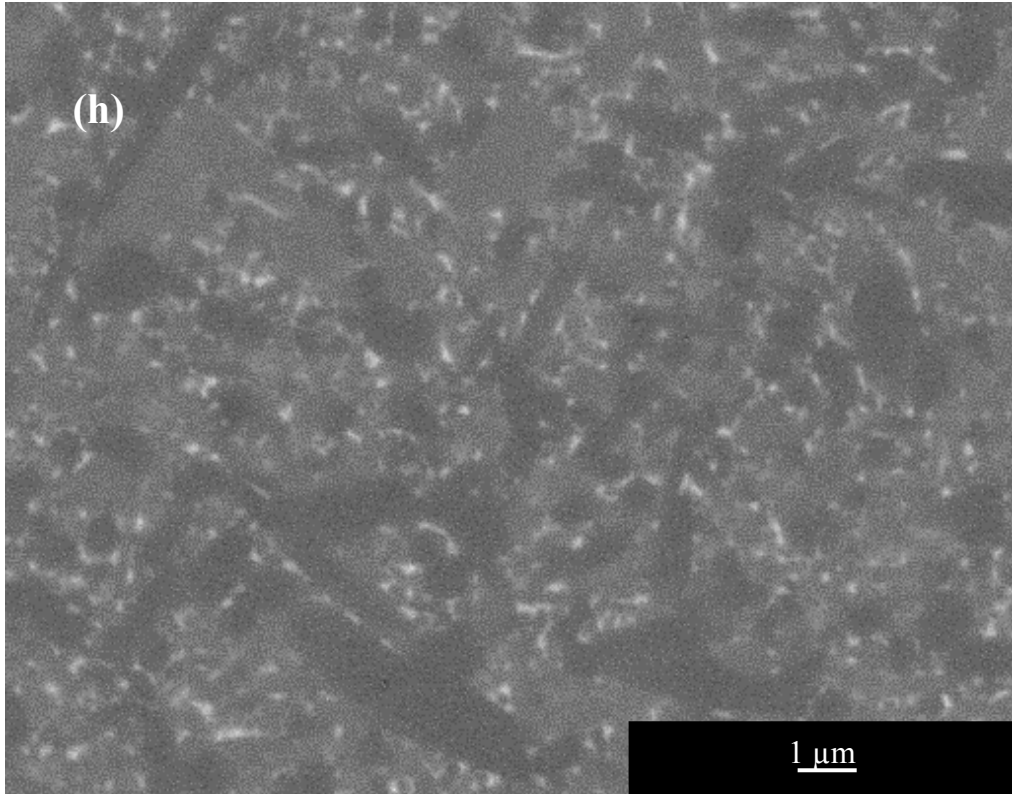
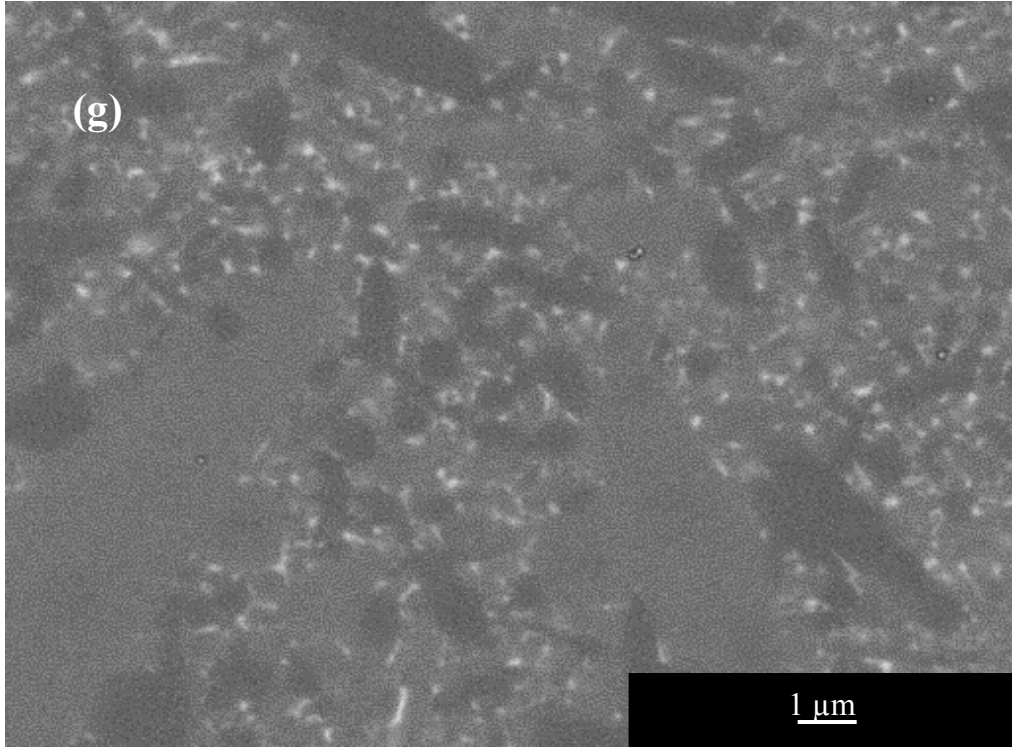
Şekil 6.7. Ağ. % 85 α ve 15 β -SiAlON kompozisyonundaki birinci tabaka (a-b)



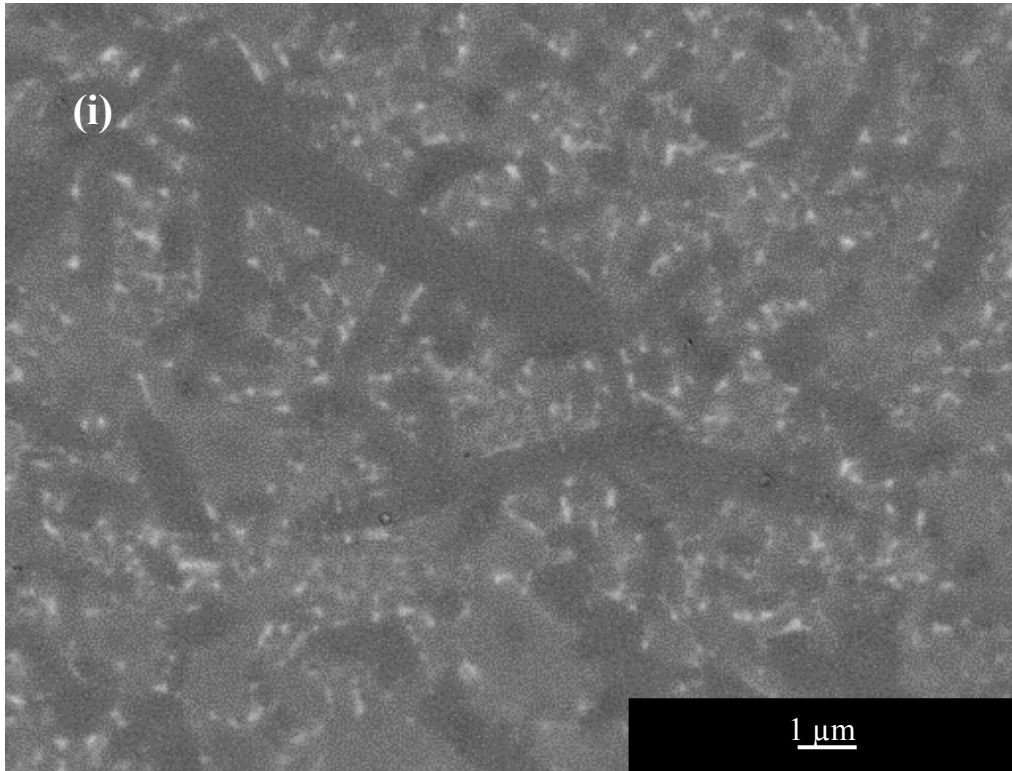
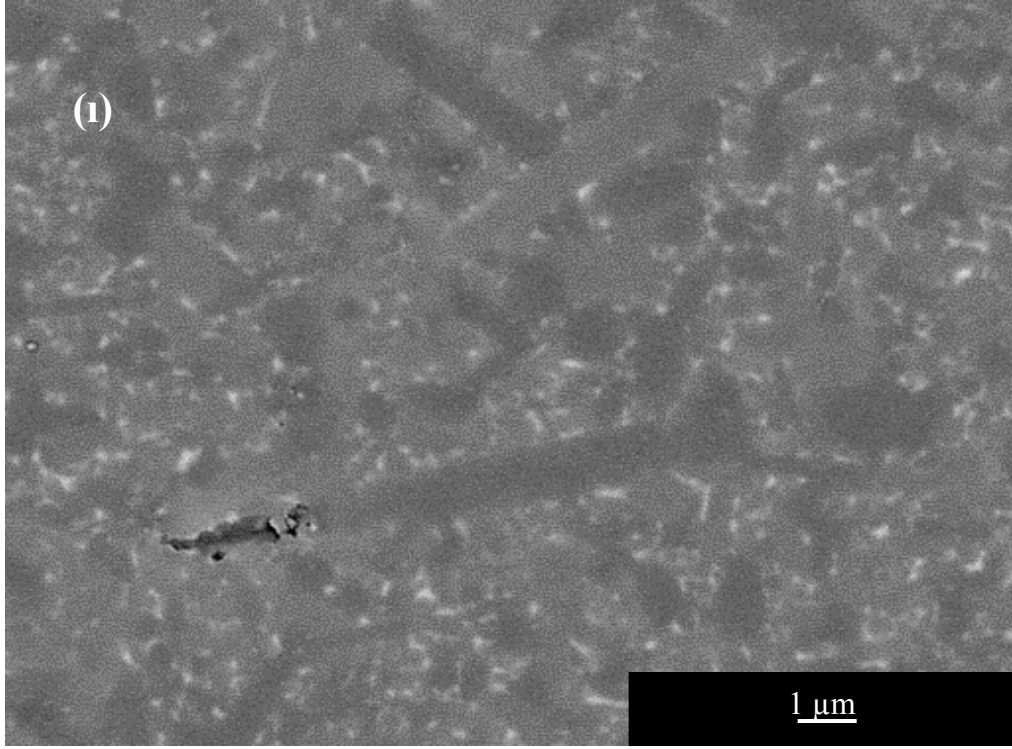
Şekil 6.7. Ağ. % 85 α ve 15 β -SiAlON kompozisyonundaki birinci tabaka (a-d)



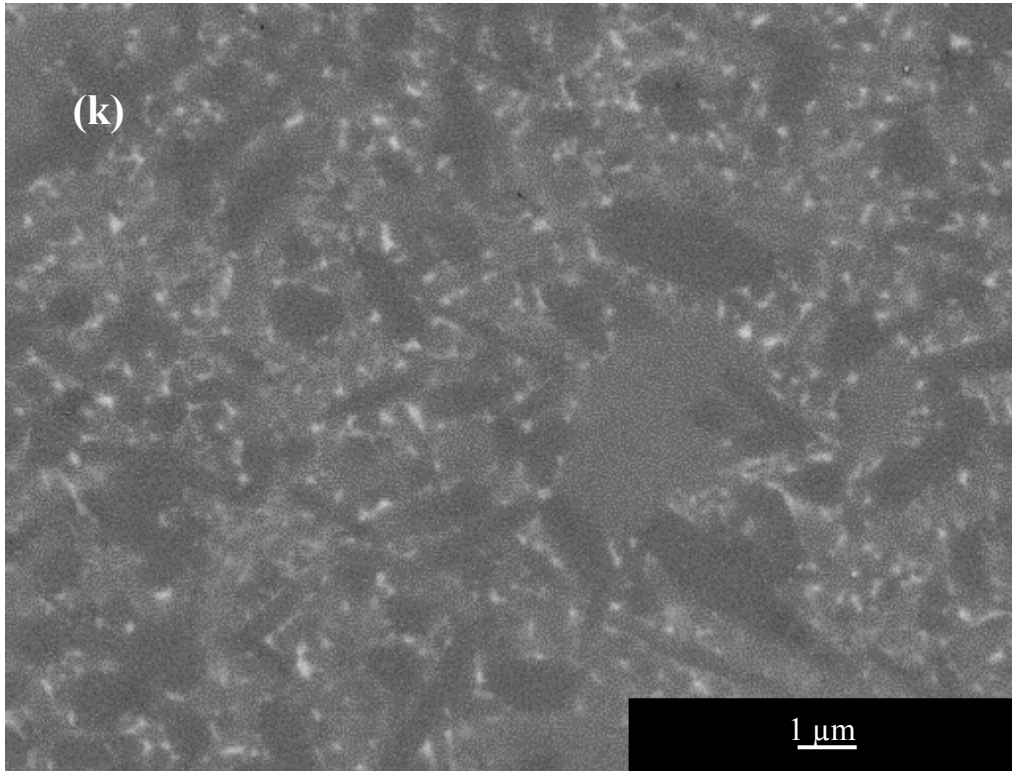
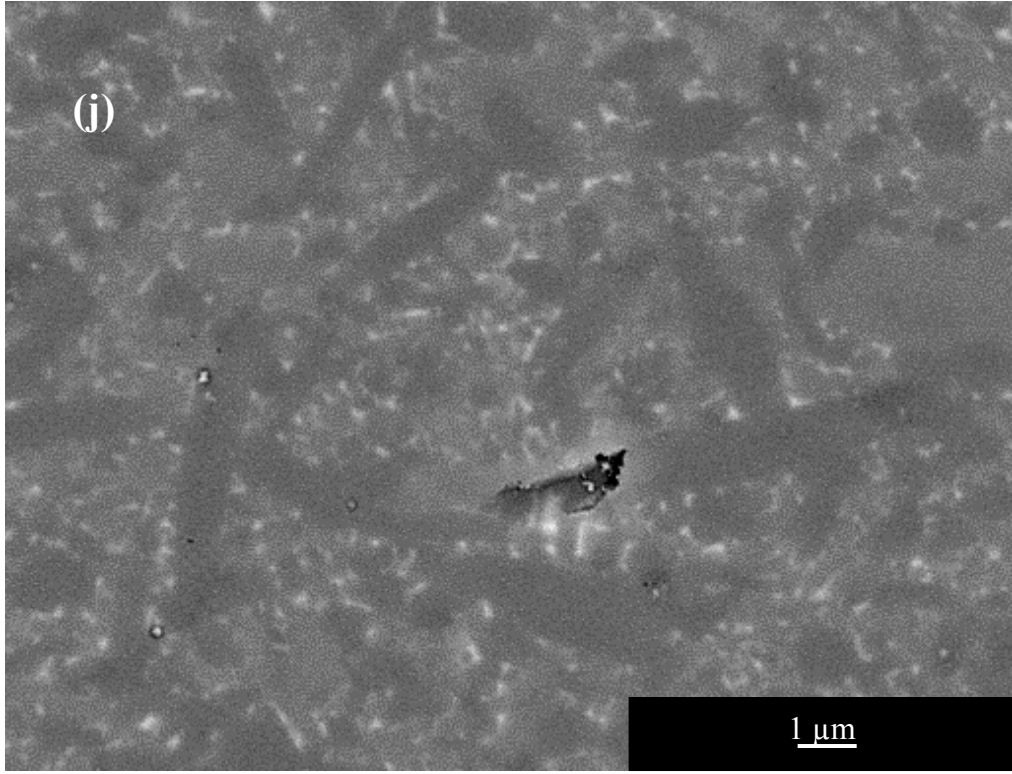
Şekil 6.8. Ağ. % 70 α ve 30 β -SiAlON kompozisyonundaki ikinci tabaka (e-f)



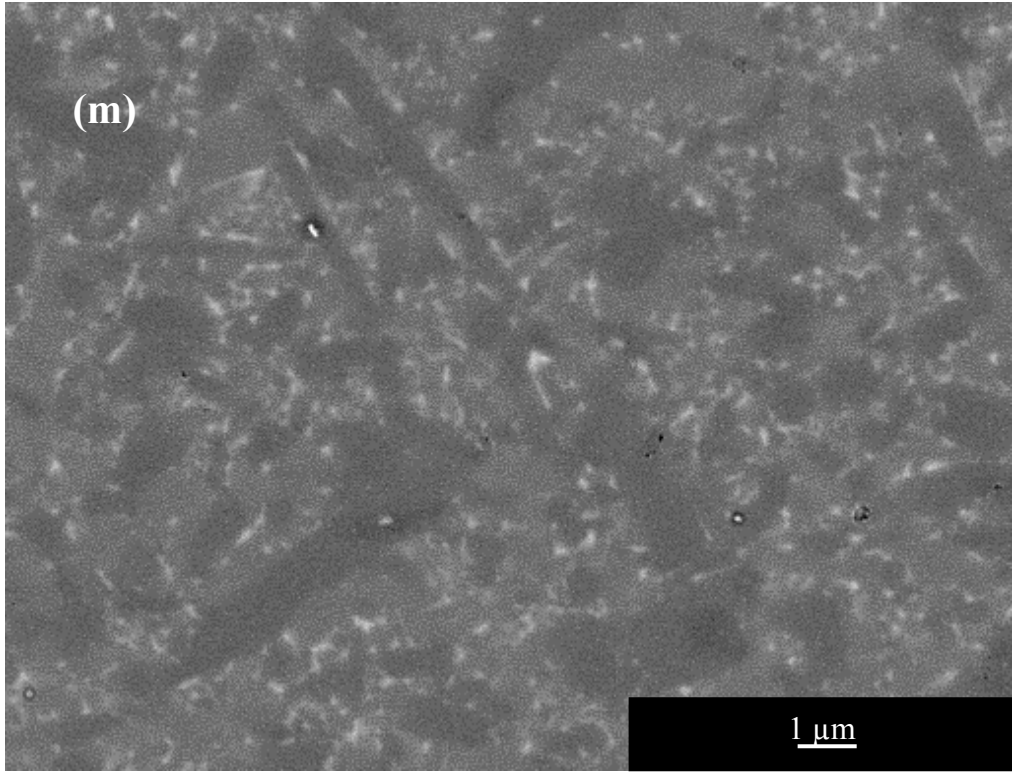
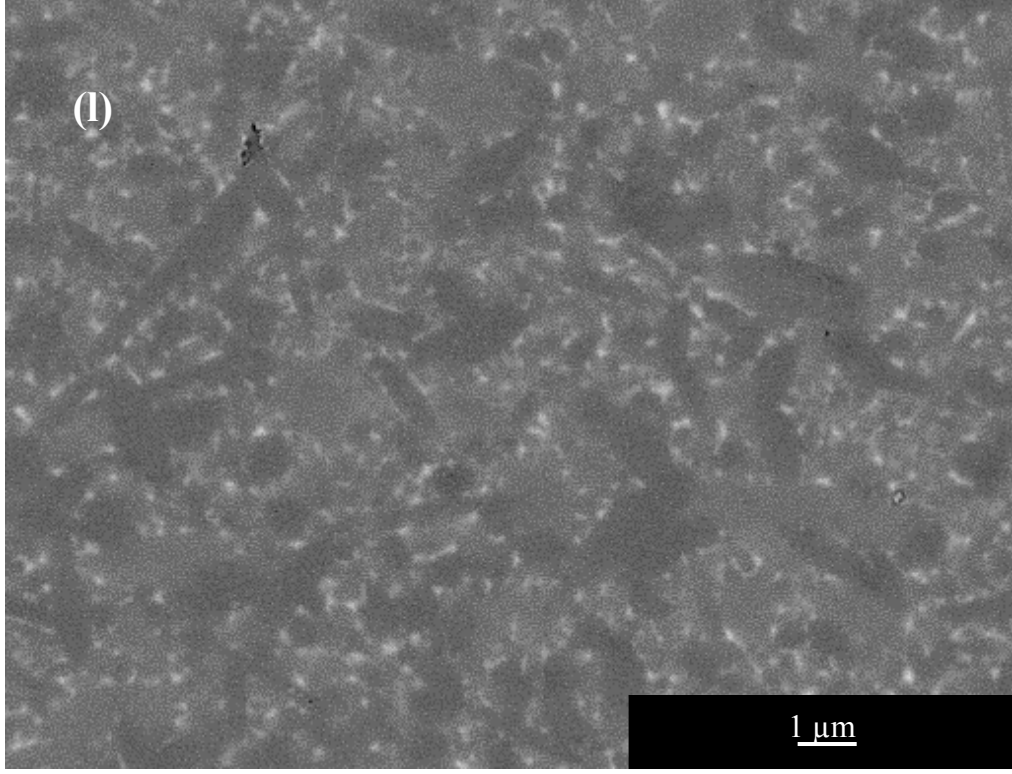
Şekil 6.8. Ağ. % 70 α ve 30 β -SiAlON kompozisyonundaki ikinci tabaka (e-h)



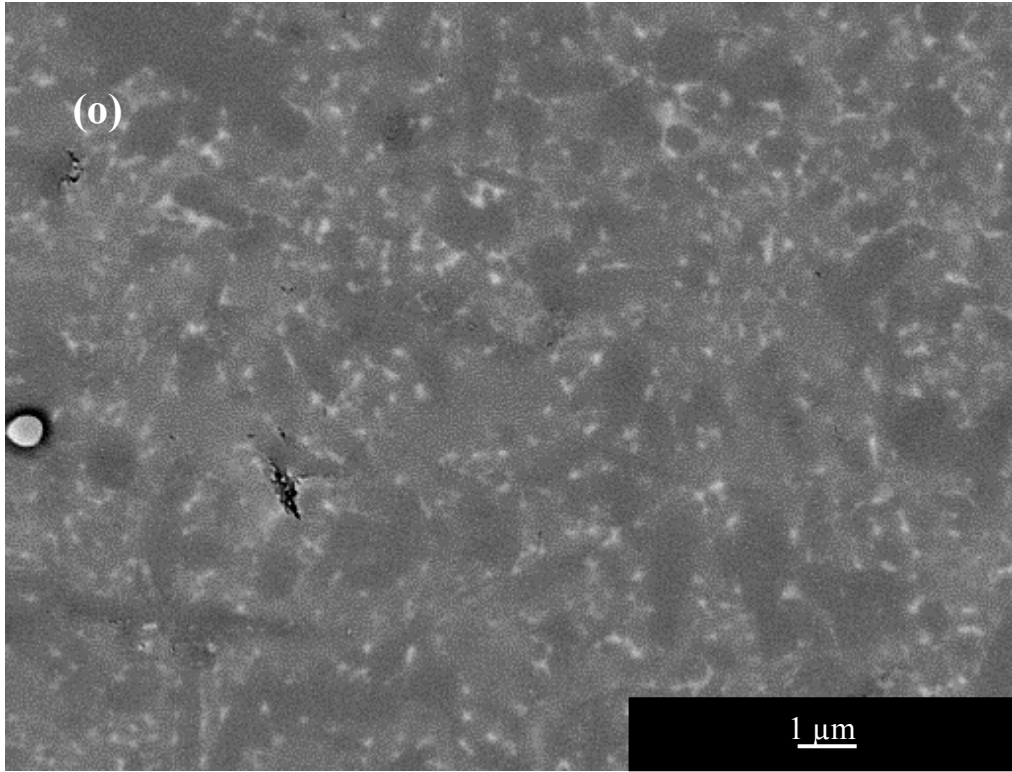
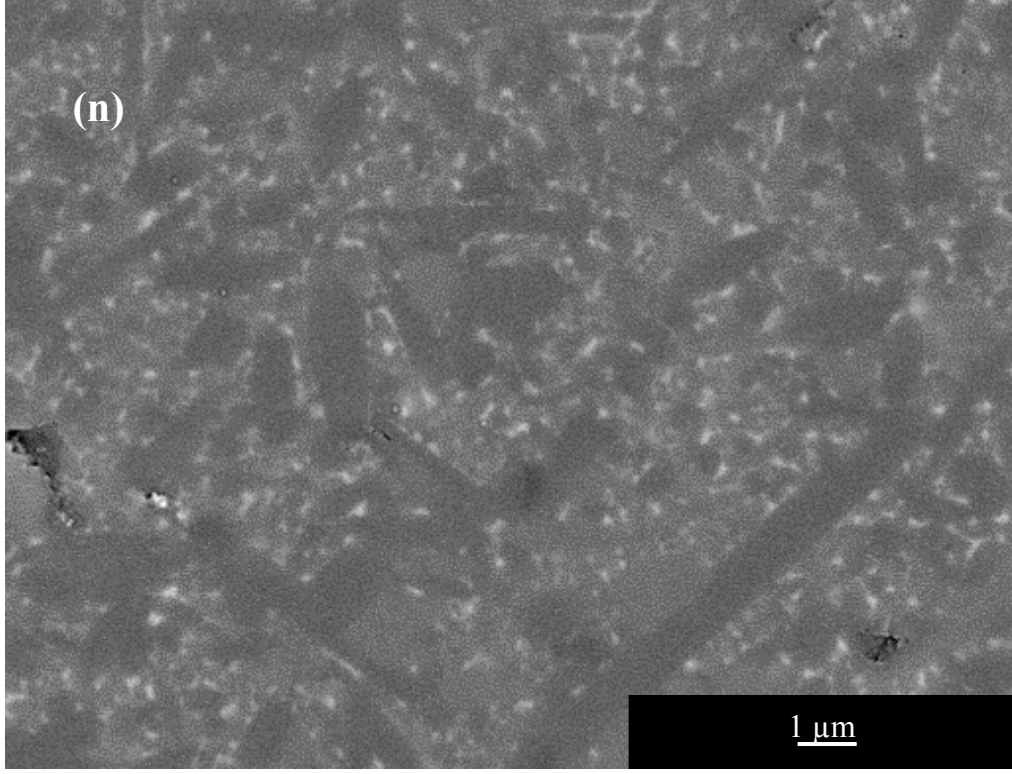
Şekil 6.9. Ağ. % 55 α ve 45 β -SiAlON kompozisyonundaki üçüncü tabaka (i-i)



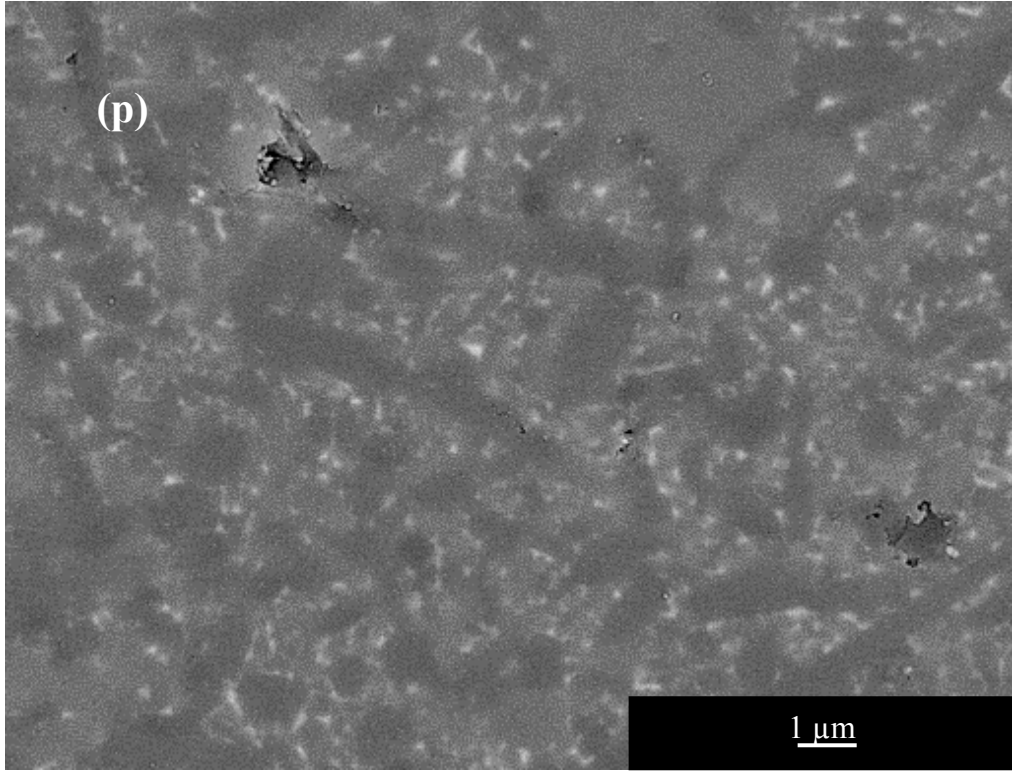
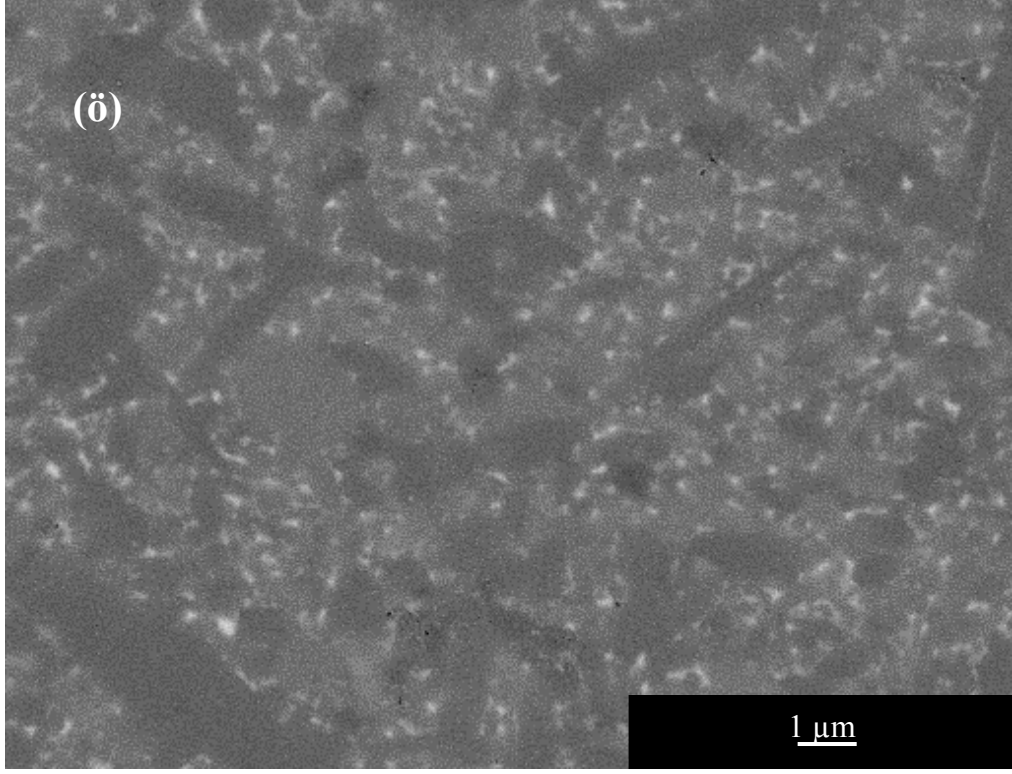
Şekil 6.9. Ağ. % 55 α ve 45 β -SiAlON kompozisyonundaki üçüncü tabaka (i-k)



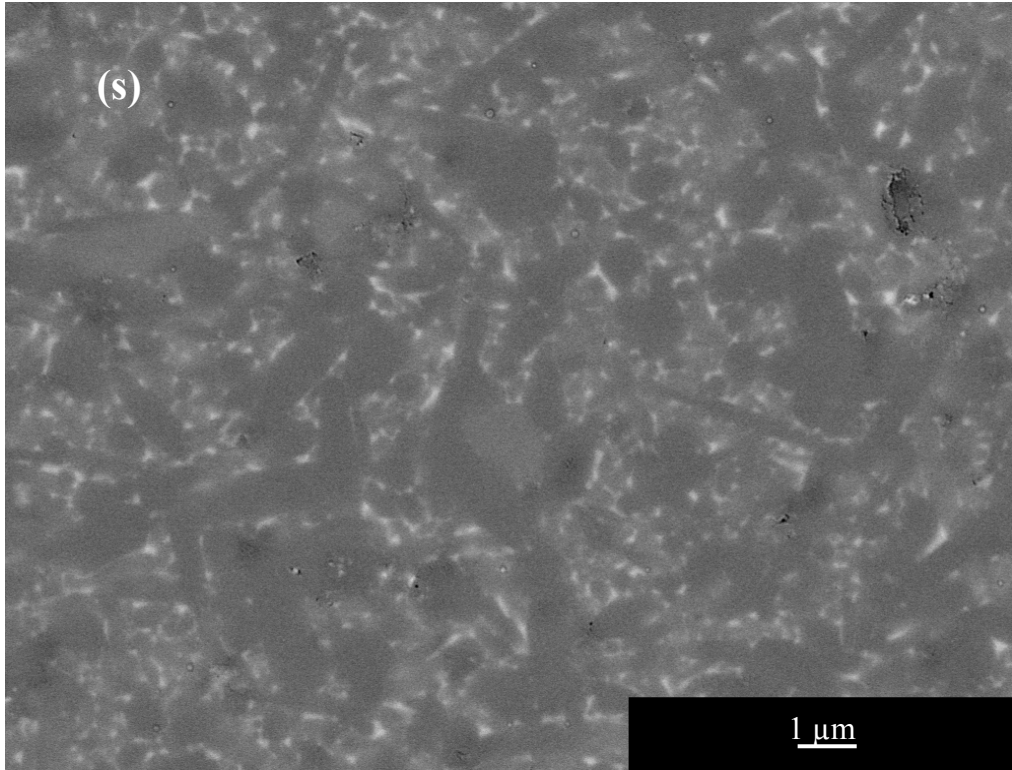
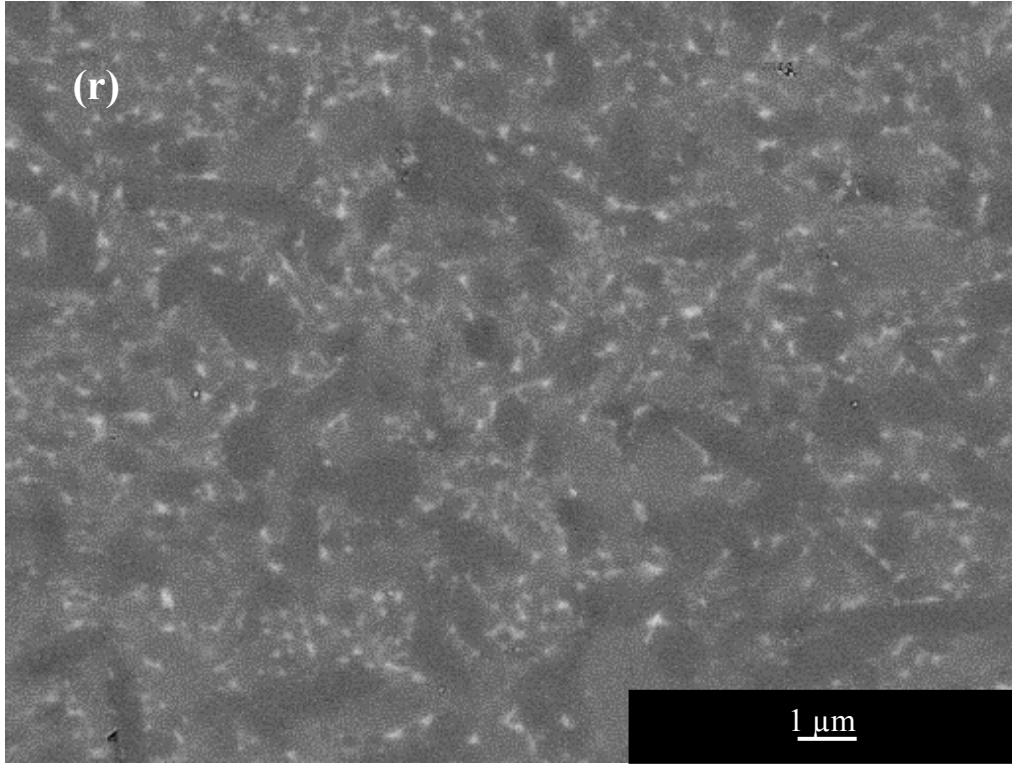
Şekil 6.10. Ağ. % 40 α ve 60 β -SiAlON kompozisyonundaki dördüncü tabaka (l-m)



Şekil 6.10. Ağ. % 40 α ve 60 β -SiAlON kompozisyonundaki dördüncü tabaka (l-o)



Şekil 6.11. Ağ. % 25 α ve 75 β -SiAlON kompozisyonundaki beşinci tabaka (ö-p)



Şekil 6.11. Ağ. % 25 α ve 75 β -SiAlON kompozisyonundaki beşinci tabaka (ö-s)

7. FONKSİYONEL AŞAMALI SiAlON SERAMİKLERİNİN ALKOL BAZLI ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ

7.1. Giriş

Seramikler, özellikle Si_3N_4 üzerine kurulu SiAlON seramikler ileri teknoloji yapısal seramikleri alanlarında kullanılan geniş bir malzeme grubudur. SiAlON seramikler Si_3N_4 ile Al_2O_3 'nın oluşturduğu bir katı çözeltilidir. SiAlON seramikler birbirinden bağımsız olarak yapılan çalışmalar sonucunda Japonya'da Oyama ve Kamigaito (1971), İngiltere'de Jack ve Wilson tarafından keşif edilmiştir [13]. SiAlON seramiklerin genel olarak yaygın kullanılan iki temel polimorfu mevcuttur. Bunlar α ve β -SiAlON seramikleridir [80]. β -SiAlON, β - Si_3N_4 kristal yapısı üzerinde, Al^{+3} iyonlarının bir kısmı ile Si^{+4} iyonlarının ve O^{-2} iyonları ile N^{-3} iyonlarının bir kısmı ile yer değiştirmesi sonucu oluşur. Bu yer değiştirme bağ uzunluklarındaki benzerlikten kaynaklanır. β -SiAlON, $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ formülü ile ifade edilir. β -SiAlON, çubuksu taneler içerir bundan dolayı α -SiAlON'a göre daha yüksek tokluğa sahiptir ($7-8 \text{ MPam}^{1/2}$). Ayrıca ısıl şok direncide farklı tür atomlar içeren α -SiAlON'a göre daha iyidir. α -SiAlON ise α - Si_3N_4 üzerine kurulu bir katı çözeltilidir. Genel gösterimi, M-Si-Al-O-N şeklindedir. Burada M: Li, Mg, Ca, Y, Ln (Yb ile Nd arasındaki tüm nadir elementlerdir). Genel formülü, $\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ şeklindedir. α -SiAlON eş eksenli taneler içerir ve sertliği β -SiAlON'a göre yüksektir. α ve β -SiAlON aynı anda kararlı halde bulunabilmektedir. α/β -SiAlON kompozisyonlarının oluşumu Mandal ve arkadaşları tarafından $\sim 1450^\circ\text{C}$ 'den sonraki ısıl işlemde sonra oluşan $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü ile açıklanmıştır. Bu araştırmacılar oksijence zengin SiAlON malzemelerinde sinterleme sıcaklığında α -SiAlON'un oluştuğunu ve kararlı hale geldiğini bu sıcaklıktan sonraki ısıl işlem süresince artan z, değeri ile birlikte β - Si_3N_4 dönüştüğünü belirtmişlerdir [80].

Fonksiyonel aşamalı malzeme (FAM) düşüncesi 1984 yılında Japonya ve İsveç'te yapılan çalışmalar sonucunda gündeme gelmiştir [78]. Bu çalışmalarda ısıl bariyer kaplamalarda ısıl genleşme katsayısı uyumsuzluğundan kaynaklanan gerilmeleri minimuma indirmek için fonksiyonel aşamalı malzeme düşüncesi

ortaya atılmıştır. Son zamanlarda ise fonksiyonel aşamalı malzeme üretim çalışmaları roket motorlarının tasarımları üzerine yönelecek kadar mesafe kat etmiştir. Fonksiyonel aşamalı malzemeler izotropik malzemelerden, bileşim, faz dağılımı, porozite, tekstür ve etkin özellikler (sertlik, yoğunluk, kimyasal direnç, termal iletkenlik, modül, refraktif indeks ve biyolojik uyumluluk gibi) aşamalanmış farklı özellikleri içerirler. Aşamalanma mühendislik açısından sonuç özellikleri kontrol etmek maksadıyla kullanılır [11]. Aşamalı malzemelerin üretimi ile özellikler fonksiyonel aşamalı olarak değişirken, oluşan ara yüzeylerdeki geçişler minimuma indirilmiştir [162]. Fonksiyonel aşamalı malzemelerde kompozisyonu ve mikroyapısı malzeme kalınlığı/genişliği boyunca merkezden kenara veya bir uçtan diğerine doğru değişmektedir. Fonksiyonel aşamalı malzemeler mikroyapı bakımından heterojendirler fakat izotropik bileşenlerden oluşurlar. Fonksiyonel aşamalı malzemeler aşınma dirençli malzemelerde, roket ısı bariyerlerinde, ısı değiştirici tüplerde, termoelektrik jeneratörlerde, ısı motoru bileşenlerinde, füzyon reaktörlerinde ve elektronik uygulamalarda kullanım alanı bulurlar [8]. Bu kullanım alanlarına bağlı olarak fonksiyonel aşamalanmanın sağladığı faydalar: farklı malzemeler arasındaki ara yer bağlanmasını sağlamak, termal gerilmeleri optimize etmek, kırılma için etkin itici kuvveti azaltmak ve korozyon ortamlara karşı direnci arttırmaktır [163]. Sağlanan bu özellikler ile kullanılan fonksiyonel aşamalı malzeme kullanım ömrünü de artırır [164]. Fonksiyonel aşamalı malzeme üretimi ile geleneksel mühendislik malzemelerine göre daha hafif malzemeler elde edilebilir [165]. Kesici uç uygulamalarında ve aşındırıcı aletlerde fonksiyonel aşamalı dış yüzeyinden içeri doğru azalan bir sertlik ve artan bir tokluk oluşur, böylece malzeme performansı ve kullanım ömrü artırılır [10].

Şerit döküm yöntemi çok ince şeritlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Şerit döküm yöntemiyle kapasitörler, katı elektrolitler, yakıt hücreleri ve kompozit malzemeler kolaylıkla üretilebilmektedir. Şerit döküm seramik tozunun dağıtıcı etkisiyle bağlayıcı ve plastikleştirici ilavesinde homojen dağılmış çamurları içerir. Çözücü olarak alkol bazlı sıvılar kullanıldığında birçok avantaj ve dezavantaj oluşmaktadır. Bu avantajlardan bir tanesi sulu ortamda karşılaşılan hidroliz probleminin alkol sisteminde minimuma indirilmesidir. Öte

yandan alkol bazlı şerit döküm prosesi sulu sisteme göre daha maliyetlidir [133, 166].

Fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretimine yönelik olarak birçok çalışma yapılmıştır. Huang ve arkadaşları [80] yapmış oldukları çalışmada sinterleme AlN toz yatağında ağırlık kaybını engelleyerek, malzeme yüzeyinde α -SiAlON'ca zengin bir yapı elde etmişlerdir. Chen ve arkadaşları [15] yüzeyde sert α -SiAlON ve içeride β -SiAlON'dan oluşan fonksiyonel aşamalı SiAlON üretmişlerdir. Bu çalışmada, α -SiAlON'ca zengin bir toz yatağı kullanılarak 1700-1800°C'de sinterleme ile fonksiyonel aşamalı SiAlON elde edilmiştir. Mandal ve arkadaşlarının [81] yapmış olduğu bir diğer çalışmada amaç fonksiyonel aşamalı SiAlON üretmek olmamasına rağmen, $(Y,Ln)_{0.053}Si_{1.77}Al_{0.24}O_{0.35}N_{2.42}$ ve $(Y,Ln)_{0.053}Si_{1.71}Al_{0.32}O_{0.27}N_{2.47}$ bileşimleri hazırlanmış ve sinterleme sonucunda $\alpha:(\alpha+\beta)$ oranının arttığı gözlenmiştir. Shen ve arkadaşları [78] kıvılcım (spark) plazma tekniğini kullanarak fonksiyonel aşamalı SiAlON üretmişlerdir. Bu çalışmada grafik kalıplar içerisinde elektrik akımı uygulanarak fonksiyonel aşamalı α/β -SiAlON seramikleri üretilmiştir. Bulic ve arkadaşları [77] infiltrasyon yöntemi ile fonksiyonel aşamalı SiAlON üretmişlerdir. Poroz bünyeler içerisine özel bir çözelti infiltre edilerek α/β -fonksiyonel aşamalı SiAlONlar elde edilmiştir. Açıkbaş ve arkadaşları organik bazlı şerit döküm yöntemi kullanarak fonksiyonel aşamalı SiAlON seramikleri üretmişlerdir [76]. Bu çalışmada beş farklı SiAlON şerit döküm kompozisyonları organik çözücüler kullanılarak hazırlanmış ve şeritler oluşturulmuştur. Elde edilen şeritler istiflenerek sinterlenmiş ve fonksiyonel aşamalı SiAlON üretimi amaçlanmıştır. Bu çalışmanın bu alandaki diğer çalışmalardan farkı, farklı şerit döküm bileşiminin ve parametrelerinin kullanılmasıdır.

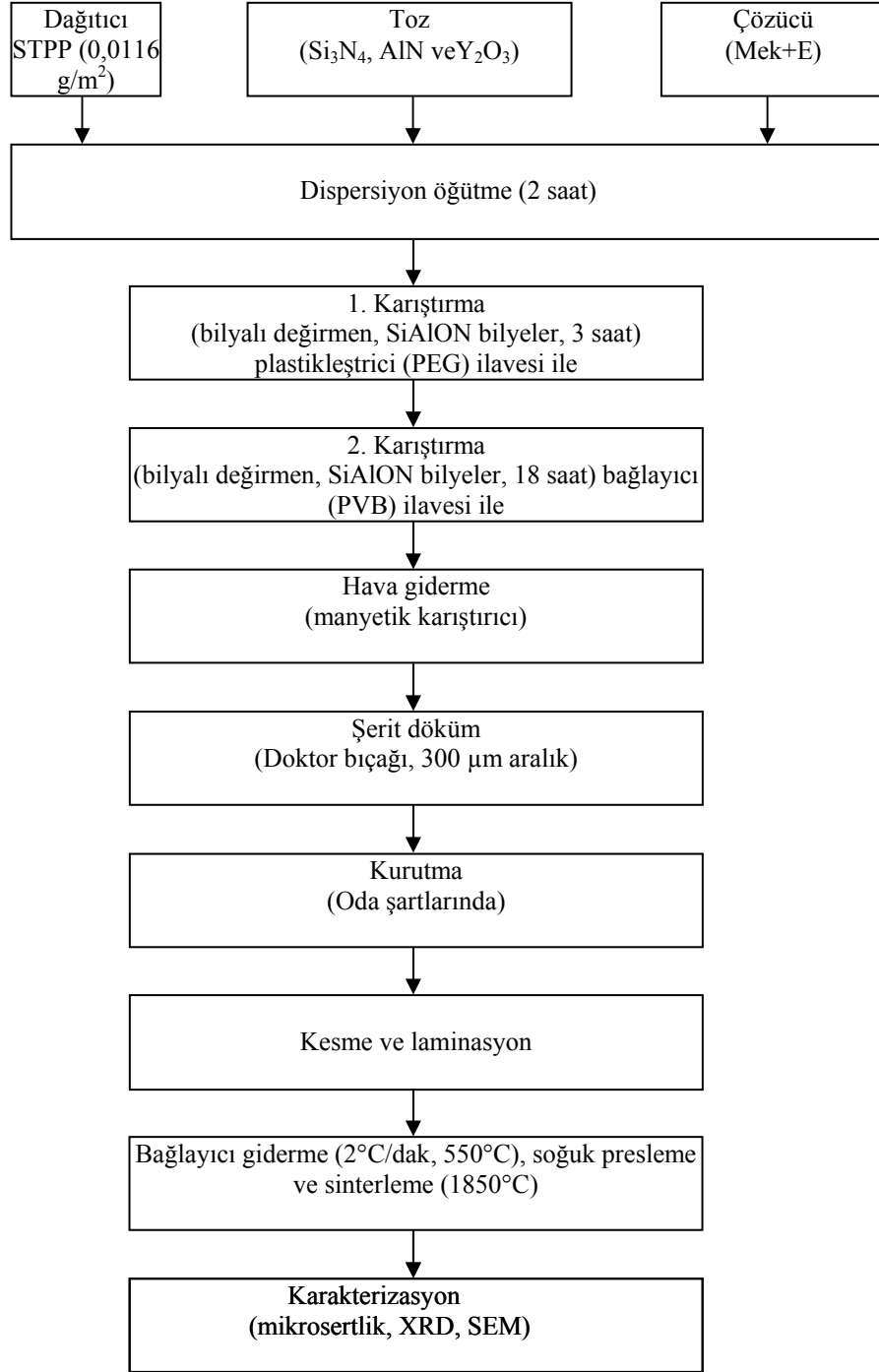
Şerit döküm yöntemi ince malzemelerin üretimini içeren bir yöntemdir [56]. Bu yöntem kullanılarak kalınlığın önemli olduğu tabakalı yapılar oluşturulabilir [167]. Fonksiyonel aşamalı malzemelerin sağladığı en önemli özelliklerden bir tanesi bileşim geçiş noktalarının minimuma indirilmesidir. Bu hafif geçiş farklı kompozisyonlarda üretilen çok ince şeritlerin istiflenmesi ile de sağlanabilir. Bu amaca yönelik olarak bu çalışmada alkol bazlı şerit döküm

yöntemi kullanılarak fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretimi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

7.2. Deneysel Çalışmalar

Ortalama tane boyutu 1.6 μm ve spesifik yüzey alanı 11.7 m^2/g olan ticari Si_3N_4 tozu (UBE(E-10), Japan), ortalama tane boyutu 2.4 μm ve spesifik yüzey alanı 4.9 m^2/g olan AlN tozu (H-tipi, Tokuyama, Japan) ve ortalama tane boyutu 2.6 μm ve spesifik yüzey alanı 6.9 m^2/g olan Y_2O_3 tozu (H.C., Starch, Germany) bu çalışmada kullanılmıştır. Bu çalışmada bir çözücü karışımı olarak %60 hacimce metil etil keton (MEK, Carlo Erba, Italy) ve % 40 etanol (E, Merck, Germany) kullanılmıştır. Bağlayıcı olarak, poli vinil butural, PVB 40000-70000 (Butvar B98, Solutia, USA) kullanılmıştır. Plastikleştirici olarak poli etilen glikol (PEG400, Merck, Germany) kullanılmıştır. Şekil 7.1 bu çalışmada kullanılan süreç akım şemasını vermektedir. Çizelge 7.1'e göre hazırlanan çamur bileşimleri, Pulverisette 5 (Fritsch, Germany) marka aksel değirmen kullanılarak hacice % 30 oranında SiAlON değirmen ve bilyeler kullanılarak 2 saat süre ile öğütülmüştür. Öğütülmüş toz karışımı 70°C'de 2 saat süre ile etüvde kurutulmuştur. Kurutulan SiAlON toz karışımı 150 μm 'lik elekten geçirilerek çamur hazırlama için hazır hale gelmiştir. Daha önceki çalışmamızda (Bölüm5) gerekli şerit döküm parametreleri belirlenmiştir. Bu çalışmanın bu aşamasında da bu değerler kullanılmıştır.

Şerit döküm çamurları Şekil 7.1'deki süreç akım şemasına göre hazırlanmıştır. Çizelge 7.1'de verilen bileşimlerde her bir tabaka için şerit döküm çamurları hazırlanmış ve bu çamurlardan bir doktor bıçağı kullanılarak şeritler oluşturulmuştur. Elde edilen her biri 250 μm kalınlıktaki şeritler 15x10 mm boyutlarında kesilmiştir. Her bir tabakanın oluşturduğu şeritlerden 7 tane olmak üzere 35 tabaka istiflenmiştir. Yaş bünyenin boyutları 18x14x6 mm olarak ölçülmüştür. Yaş bünye boyutları 16x10 mm olacak şekilde kenarlarından kesilmiştir.



Şekil 7.1. Bu çalışmada kullanılan proses akım şeması

İstiflenen tabakalı numuneler 550°C’de bağlayıcı giderme işlemine tabi tutulmuştur. Bağlayıcı giderilmiş bünyenin boyutları 14x9x5 mm olarak

bulunmuştur. Bağlayıcı giderilmiş yapı SFP marka soğuk izostatik pres kullanılarak tekrar mukavemet kazandırılmıştır.

Çizelge 7.1. SiAlON oluşturuıcı toz karışımlarının kompozisyonları

Malzeme	Ağ.% Si₃N₄	Hac.% Si₃N₄	Ağ. % AlN	Hac. % AlN	Ağ. % Y₂O₃	Hac.% Y₂O₃
Birinci tabaka (ağ. % 85α ve 15β-SiAlON)	84,6	86,5	8,7	8,8	6,7	4,7
İkinci tabaka (ağ. % 70α ve 30β-SiAlON)	86,9	89,3	7,3	7,5	5,8	3,2
Üçüncü tabaka (ağ. % 55α ve 45β-SiAlON)	89,4	91,3	5,4	5,3	5,2	3,4
Dördüncü tabaka (ağ. % 40α ve 60β-SiAlON)	91,8	92,4	3,8	3,9	4,4	3,7
Beşinci tabaka (ağ. % 25α ve 75β-SiAlON)	94,2	95,4	2,2	2,2	3,6	2,4

Soğuk izostatik preslenmiş numuneler azot atmosferinde 1850°C’de sinterlenmiştir. Sinterlenmiş numunelerin boyutları 12x6x3 mm olarak bulunmuştur. Üretilen fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerin yoğunlukları Arşimet metodu kullanılarak su ortamında ölçülmüştür. Elde edilen fonksiyonel aşamalı yapıların x-ışınları ölçümleri Rigaku Rint 2200 marka difraktometre kullanılarak yapılmıştır. α-SiAlON’ca zengin yüzeyden başlayarak 50 µm aralıklarla x-ışınları ölçümleri yapılmıştır. Miktersal faz oranlarını belirlemek için karakteristik piklerin şiddetlerinden yararlanılmıştır. Numuneler karakteristik piklerin aralığı olan 32-38° aralığında taranmıştır. X-ışınları incelemesinde α-

SiAlON için karakteristik olan (102) ve (201) ve β -SiAlON için (101) ve (210) pikleri kullanılarak aşağıdaki formül yardımı ile faz oranları hesaplanmıştır [42].

$$\frac{I_{\beta}}{I_{\alpha} + I_{\beta}} = \frac{1}{1 + K[(1/W_{\beta}) - 1]} \quad (7.1)$$

Burada, I_{α} , α -SiAlON pik şiddeti, I_{β} , β -SiAlON pik şiddeti, W_{β} , β -SiAlON oranı, K , aşağıdaki eşitliklerden elde edilen birleştirilmiş orantı katsayısıdır:

$$I_{\alpha} = K_{\alpha} x W_{\alpha} \quad (7.2)$$

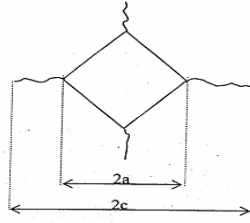
$$I_{\beta} = K_{\beta} x W_{\beta} \quad (7.3)$$

α -SiAlON için karakteristik piklerden, (102) ve β -SiAlON için (101) durumunda K , katsayısı 0.518 olarak bulunmuştur. α -SiAlON için karakteristik piklerden, (201) ve β -SiAlON için (210) durumunda, K katsayısı 0.544 olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada birinci grup pikler ile ilişkili hesaplanmış değer kullanılmıştır.

Yapılan sertlik ölçümleri Shimadzu HMV-2000L tipi bir cihaz kullanılarak yapılmıştır. Bu sistem üst tarafından monte edilmiş, ekstra-uzun mesafeli objektifleri içermektedir. Görülen yüzey kolaylıkla elmas Vickers indenti ile indente edilebilmektedir. Sinterlenmiş numuneler 120 μm 'lik SiC zımparadan başlayarak 800 μm 'lik zımparaya kadar zımparalanmıştır. Son olarak 3 μm elmas parlatma ile indentasyona hazır hale gelmiştir. 1-2 kg'lık yük 10 sn süre ile üretilen fonksiyonel aşamalı döküm yüzeyine dik bölgede 100 μm aralıklarla izler oluşturulmuştur. Sonuçların doğruluğunu kontrol etmek için aynı çizgi üzerinde birden fazla ölçüm alınmıştır. Vickers sertlik değeri, H_v , aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 7.2 oluşturulmuş izin ve bu izin üzerinde oluşan değerleri vermektedir [160].

$$H_v (\text{Kg} / \text{mm}^2) = \frac{0.47 x P}{a^2} \quad (7.4)$$

Burada, P, uygulanan yük (Kg), a, diagonal yatay uzunluğunun yarısı (mm).



Şekil 7.2. Oluşan vickers indentinin şematik görünümü [160]

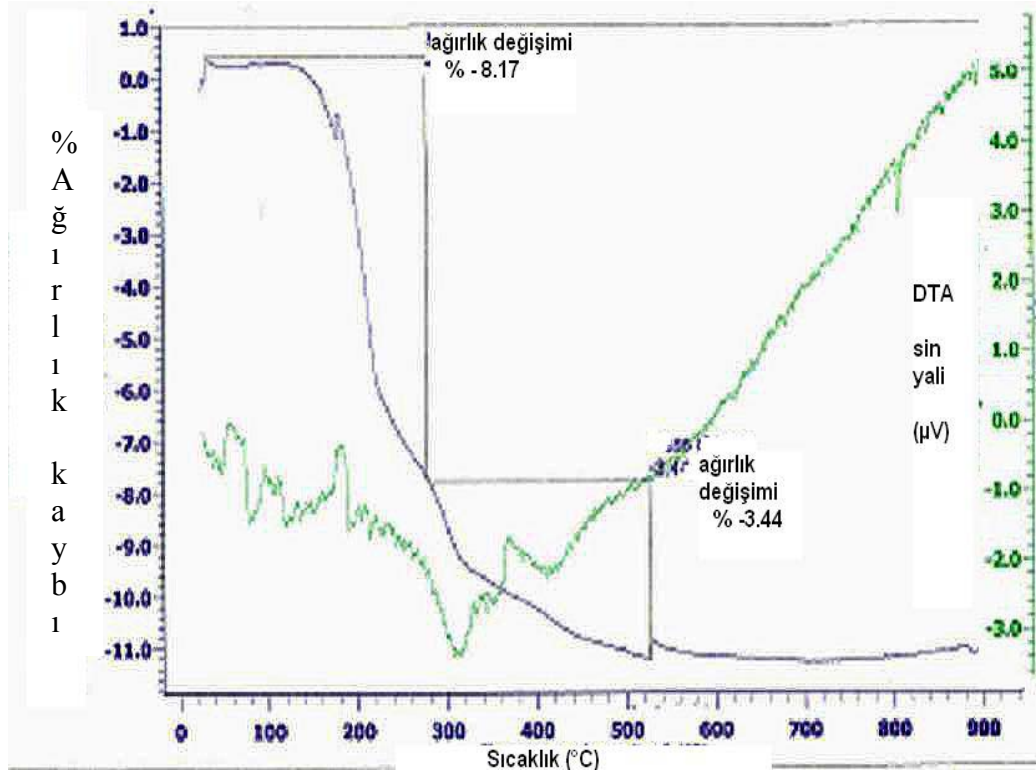
Üretilen fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerin mikro yapı analizleri taramalı elektron mikroskobu Zeiss Supra VP50 (Zeiss, Germany) kullanılarak yapılmıştır. Fonksiyonel aşamalı SiAlON'lar döküm yüzeyine dik olarak kesilmiş ve reçine kalıplar kullanılarak kalıplanmıştır. 120 μm SiC zımparadan başlayarak 3 μm 'lik elmas bitirme ile yüzey hazırlama yapılmıştır. Yüzey hazırlanmış numuneler, Au-Pd alaşımı ile kaplandıktan sonra taramalı elektron mikroskobu incelemesine hazır hale gelmiştir. α -SiAlON'ca zengin yüzeyden başlayarak geri saçınımlı elektron (BSE) analizi kullanılarak numuneler incelenmiştir.

7.3. Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 7.3 üretilen şeritlerden elde edilen TG analizi sonuçlarını vermektedir. TG analizleri sonuçlarına göre 175-425°C arasında 1°C/dak ısıtma hızında organik ilavelerin uzaklaşması sağlanmıştır. Daha sonra daha düşük ısıtma hızında (2°C/dak) ile 425°C'den 550°C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat bekleyerek bağlayıcı tamamen giderilmiştir. Bağlayıcı giderme kademesinde malzemelerde herhangi bir hata oluşmamıştır. Kompozisyon ve malzeme kalınlığının kontrolü fonksiyonel aşamalı malzemelerde oldukça önemlidir. Bu çalışmada kullanılan şerit döküm yöntemi ile bu gereksinimi sağlamak o kadar zor değildir. Elde edilen fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerin ortalama Arşimet yoğunlukları 3.18 g/cm^3 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre yaklaşık %99 teorik yoğunluk elde edilmiştir. Yoğunluk değerleri oldukça yoğun SiAlON yapılarının oluştuğunu göstermektedir.

Şekil 7.4, 50 μm aralıklarla döküm yüzeyinden alınan x-ışınları difraksiyonu sonuçlarını her bir tabaka için göstermektedir. α -SiAlON'ca zengin

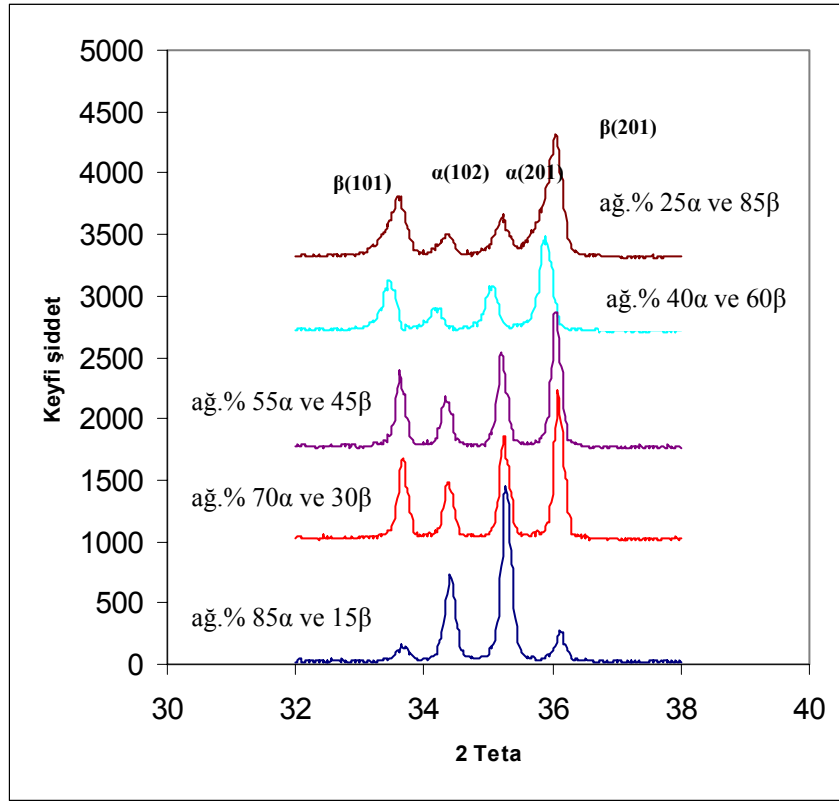
bölgeden başlayarak oluşan α -piklerinin β 'ca zengin bölgeye doğru şiddetlerinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 7.3. Üretilen şeritlerin TGA sonucu

Pik şiddetlerinden görüldüğü gibi yapıda yönlendirme olduğu gözlenmektedir. X-ışınları sonuçlarına göre α -SiAlON'dan β -SiAlON'a geçiş pik şiddetlerinin oluşturduğu aşamalı değişimden gözlenmektedir. Bu aşamadan sonra döküm yüzeylerinden x-ışınları analizlerinden hareketle faz oranları hesaplanmıştır. Elde edilen karakteristik x-ışınlarının şiddetlerinden hesaplanmış faz oranlarının değişimi Şekil 7.5'de verilmektedir. Buradan görüldüğü gibi α 'ca zengin bölgeden itibaren çok keskin bir faz geçişi olmaksızın β 'ca zengin bölgeye doğru faz oranı değişimleri görülmektedir. Fonksiyonel aşamalı malzemelerden beklenen kompozisyon değişiminin çok belirgin ve çok keskin sınırlar içermemesidir. Buradan görüldüğü gibi oldukça aşamalı bir faz geçişi gözlenmektedir. X-ışınları ve faz analizi sonuçları birbiri ile örtüşmektedir. Bu aşamada fonksiyonel aşamalı bir yapının oluşumu gözlenmektedir. Fakat sonuçların diğer bazı analizler ile

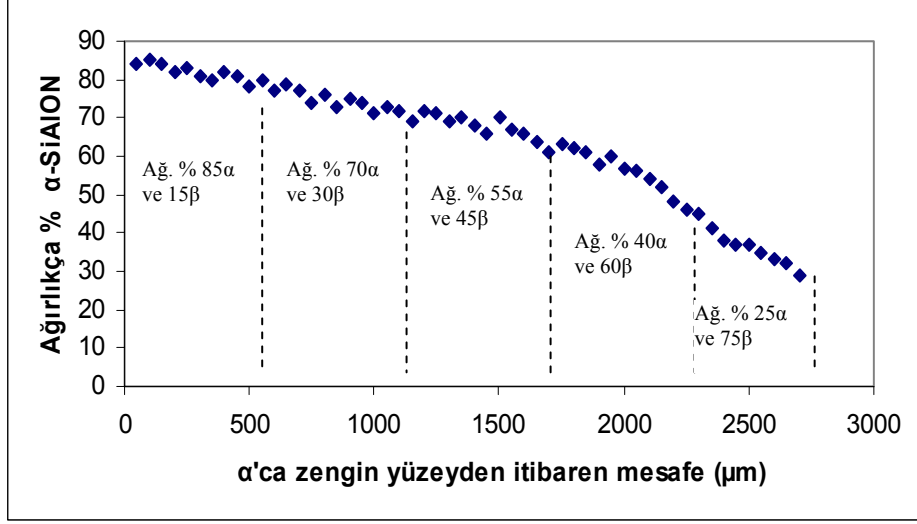
ispatlanması gereklidir. Bu maksatla yapıların döküm yönüne dik kesitinde sertlik ölçümleri yapılmıştır.



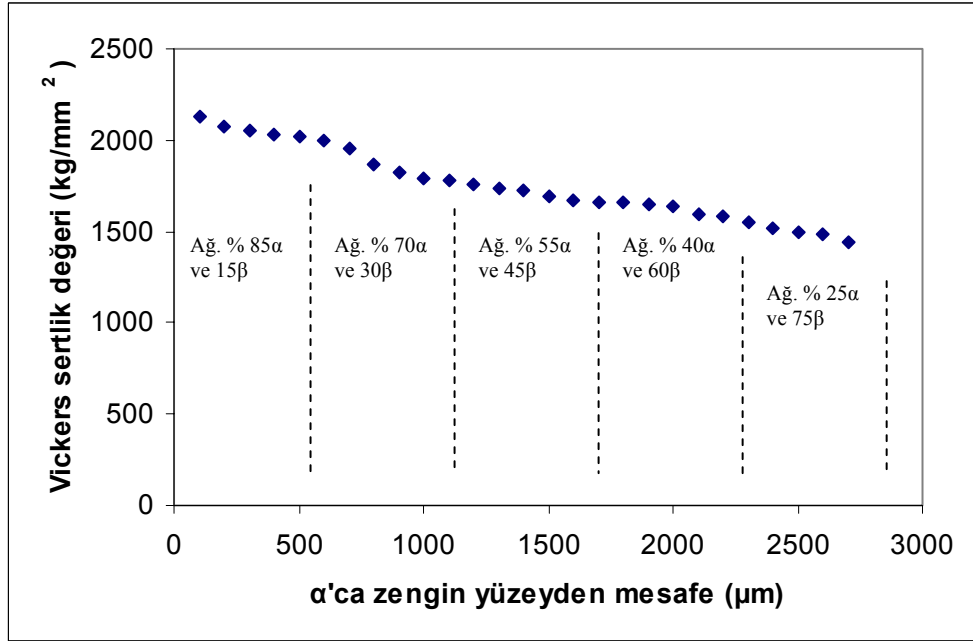
Şekil 7.4. α -SiAlON'ca zengin yüzeyden başlayarak alınan x-ışınları sonuçları

Sertlik ölçümünün maksadı bu özelliğin fonksiyonel aşamalı olarak değişip değişmediğini ortaya koymaktır. Şekil 7.6 α -SiAlON'ca zengin bölgeden başlayarak 100 μm 'lik aralıklarla Vickers sertlik değişimini vermektedir. α -SiAlON'ca zengin bölgede, maksimum sertlik 2300 kg/mm^2 ve β -SiAlON'ca zengin bölgede maksimum sertlik 1490 kg/mm^2 olarak ölçülmüştür. Sertlik değişiminden görüldüğü gibi fonksiyonel aşamalı bir özellik değişimi gözlenmektedir. Sertlik değişim eğrisinde herhangi bir keskin geçiş olmayıp özellik aşamalı olarak değişmektedir. X-ışınları, faz analizleri ve sertlik ölçümü sonuçlarına göre yapının aşamalı olarak değiştiği görülmektedir. Bu oluşumu desteklemek maksadıyla, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak mikro yapı analizleri de yapılmıştır. Şekil 7.7-11 150 μm aralıklarla döküme dik kesitten α -SiAlON'ca zengin bölgeden başlayarak elde edilen geri saçınımlı elektron mikroskobu yapılarını göstermektedir. Bu yapılardan eşksenli gri renkte ve bazen

çok az çubuksu α -SiAlON ve siyah renkte çubuksu β -SiAlON taneleri oldukça belirgin olarak gözlenmektedir. Yapıda ayrıca parlak beyaz renkte sıvı faz gözlenmektedir. Bu mikro yapıların değişiminden görüldüğü gibi mikro yapı fonksiyonel aşamalı olarak değişmektedir.



Şekil 7.5. α -SiAlON'ca zengin yüzeyden başlayarak faz oranlarının değişimi ve tahmini tabaka kalınlıkları

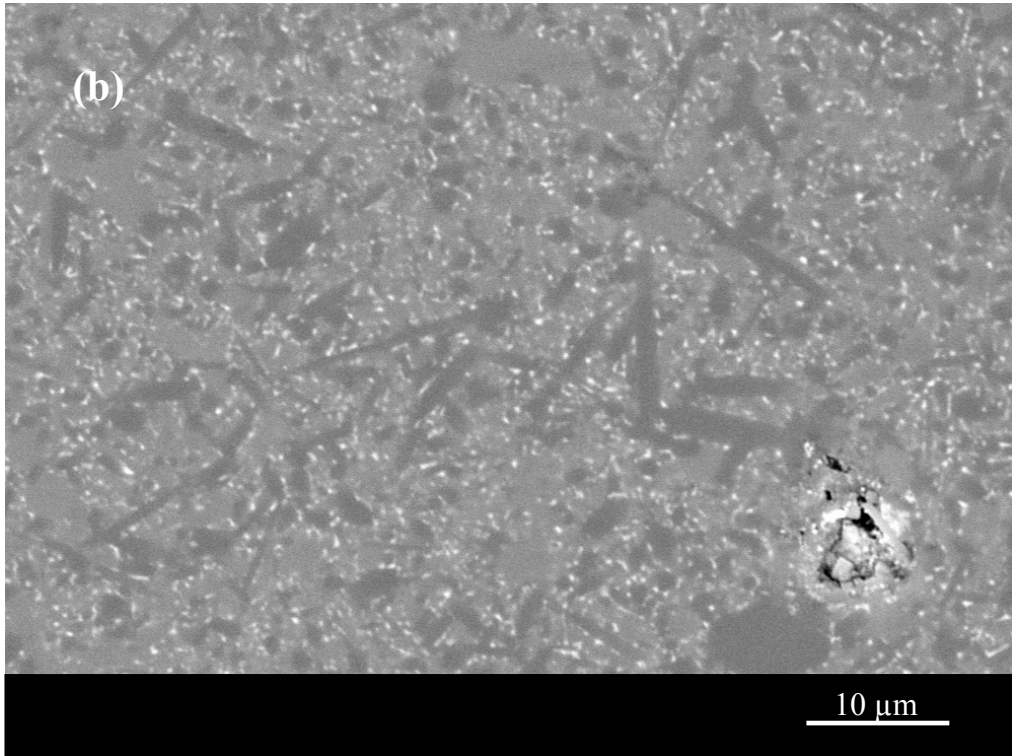
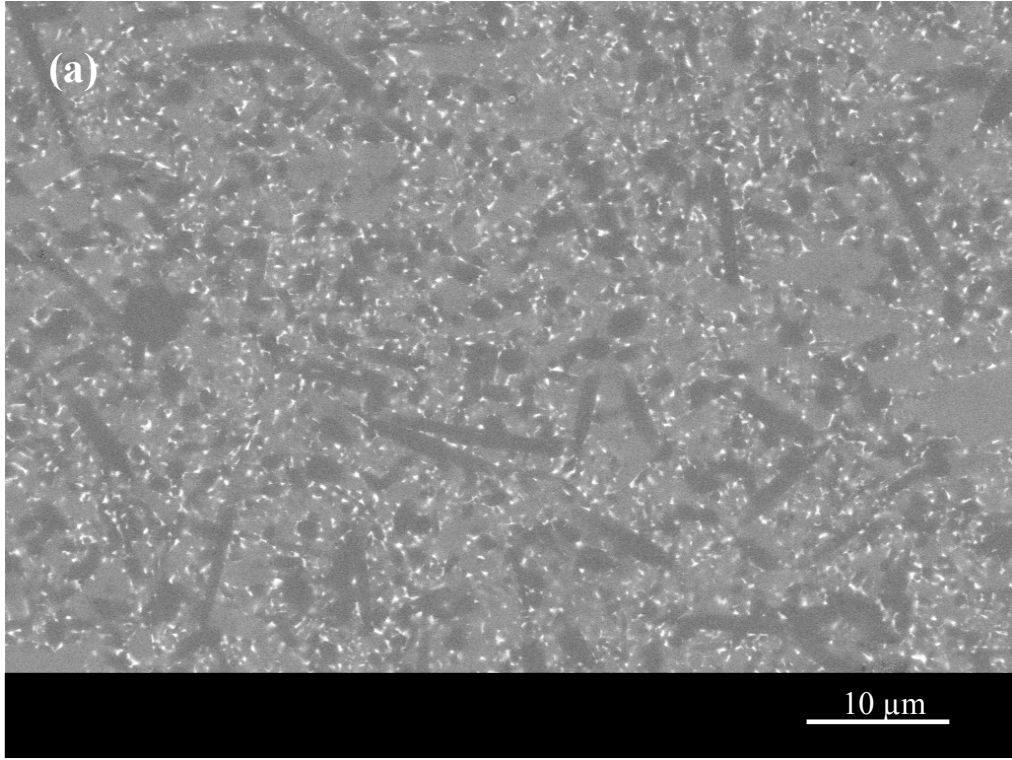


Şekil 7.6. α -SiAlON'ca zengin yüzeyden başlayarak Vickers sertlik değişimi ve tahmini tabaka kalınlıkları

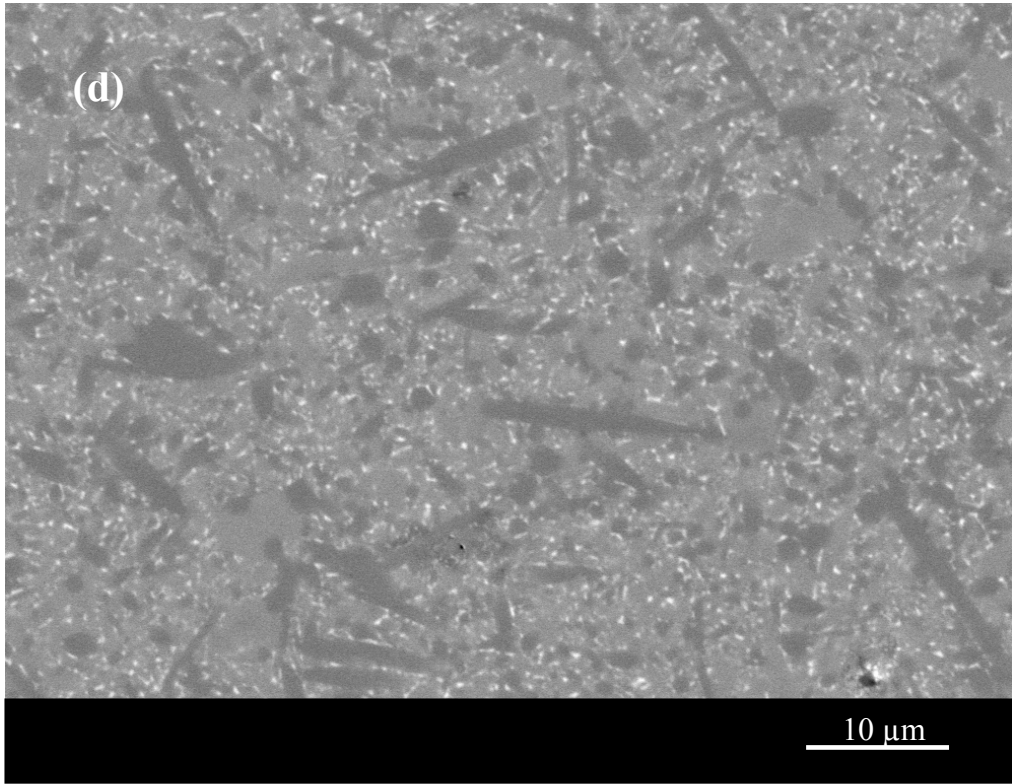
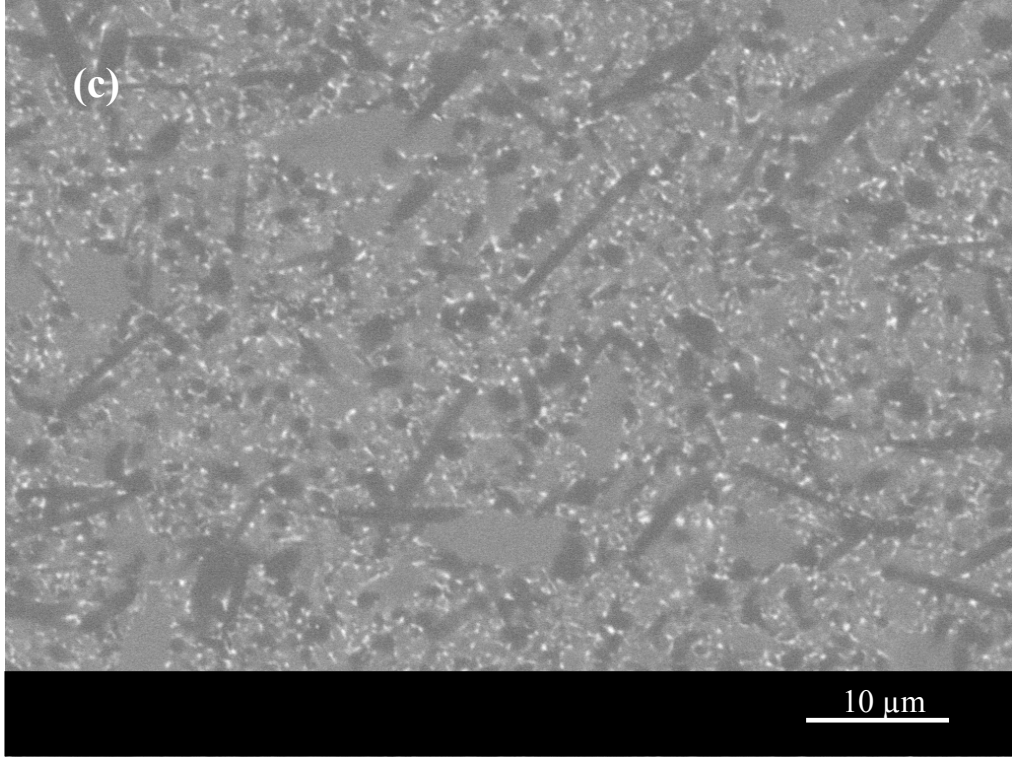
Tabakaların arasındaki geçiş noktaları çok belirgin bir şekilde gözlenmemektedir. Difüzyon açısından düşündüğümüzde difüzyon tabakalar arasındaki kompozisyon farkına ve sıvı fazın özelliklerine ve bu özellikleri etkileyen faktörlere (sinterleme sıcaklığı gibi) bağlıdır. Bu çalışmanın başlangıcın da hazırlanan kompozisyonlar her bir tabakada sıvı faz oranı sabit olacak şekilde ayarlanmış ve α ve β oranları değiştirilecek şekilde belirlenmiştir. Bu durumda sıvı faz açısından konsantrasyon farkı çok azdır. Fakat aynı zamanda taneler ve tane sınırları arasında sıvı faz açısından konsantrasyon farkı bulunmaktadır. Bundan dolayı difüzyonun gerçekleştiği söylenebilir. Yapılan analizlerde tabakalar arası geçişler minimuma indirilmiştir, sistemde sıvı faz difüzyonunu göstermektedir.

Mikroyapının aşamalı olarak değişmesi ve keskin geçişlerin bulunmaması aşamalı malzemelerde istenilen en önemli özelliktir, zaten bu çalışmanın başlangıcında da şerit döküm yönteminin üretim süreci olarak seçilmesindeki amaç oluşacak ara yüzeyleri minimuma indirmektir. Çalışma bu yönden amacına ulaşmıştır. Bu alışma sonucunda aşığıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

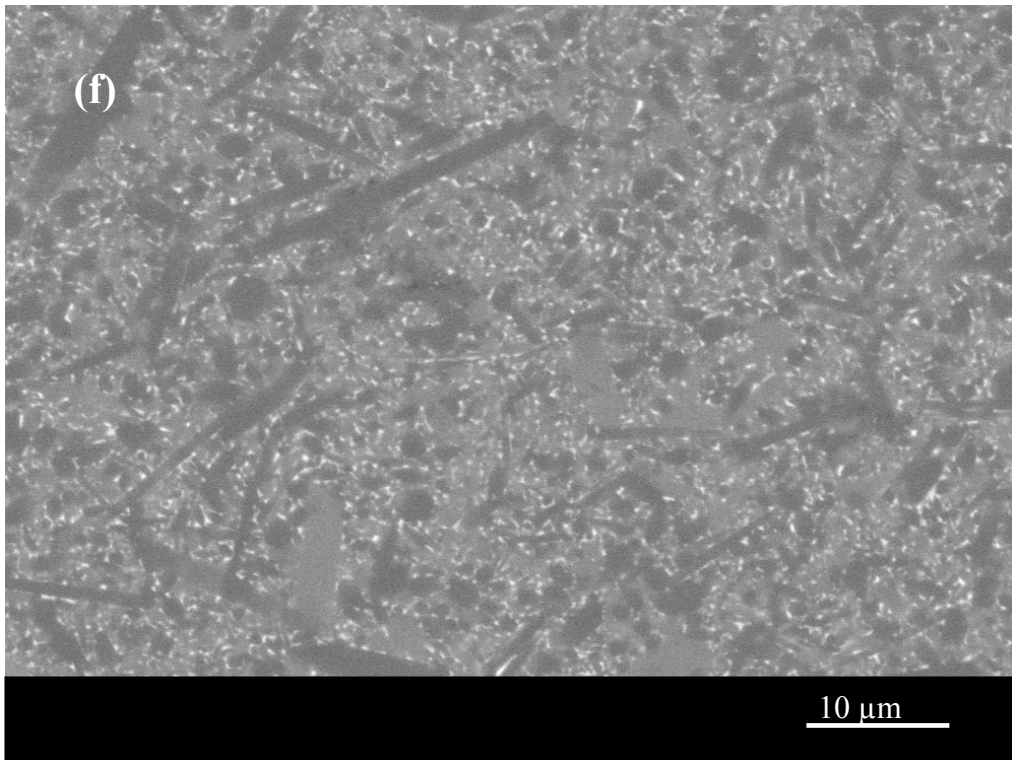
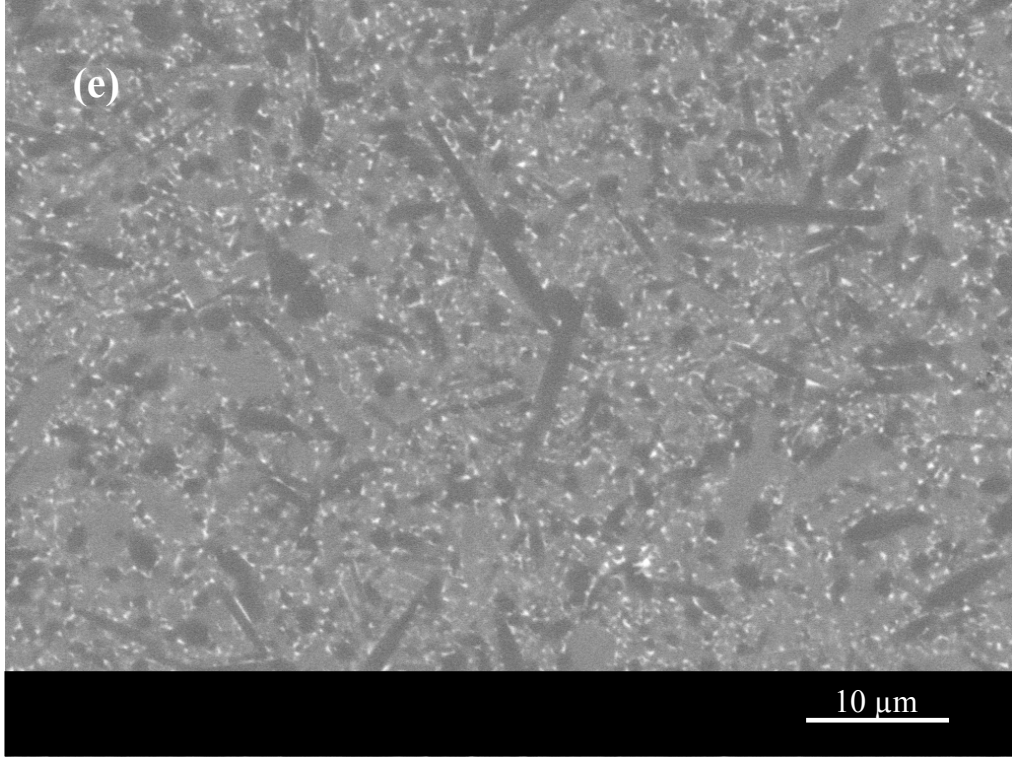
- (i) Alkol bazlı şerit döküm yöntemi kullanılarak fonksiyonel aşamalı SiAlON seramikler başarı ile üretilmiştir.
- (ii) Şerit döküm yöntemi ve sıvı faz difüzyonu ile faz sınırları oldukça azaltılmıştır
- (iii) Bu yöntem ile çok farklı kompozisyonlar da ve boyutlarda tekrarlanabilir özelliklerde fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretilebileceği belirlenmiştir.



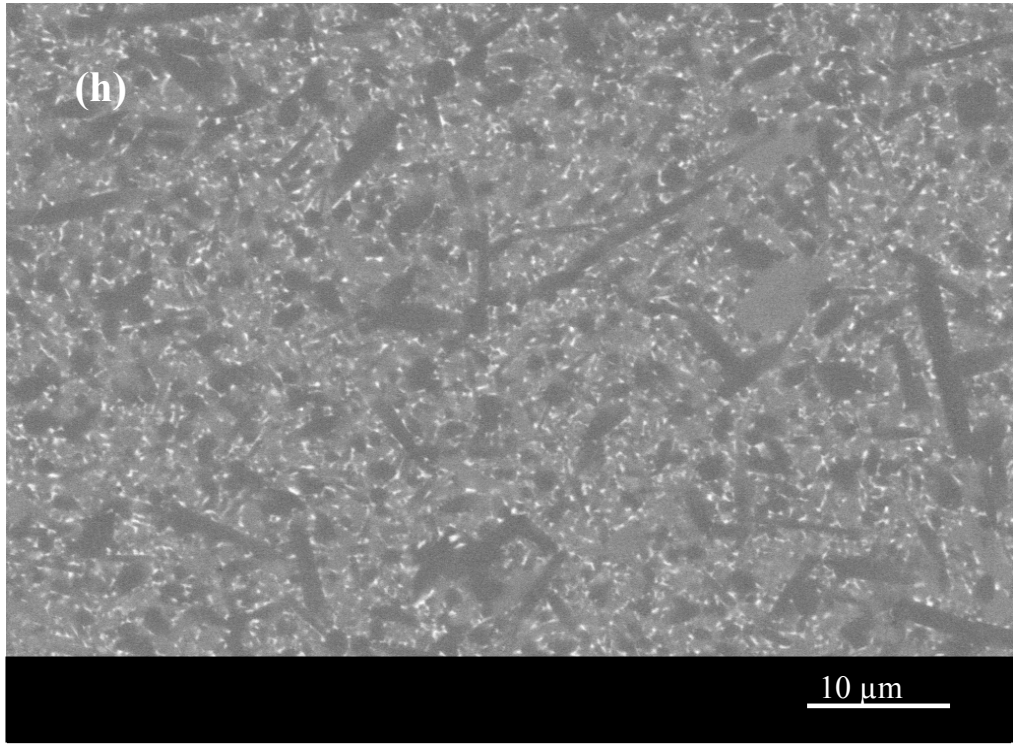
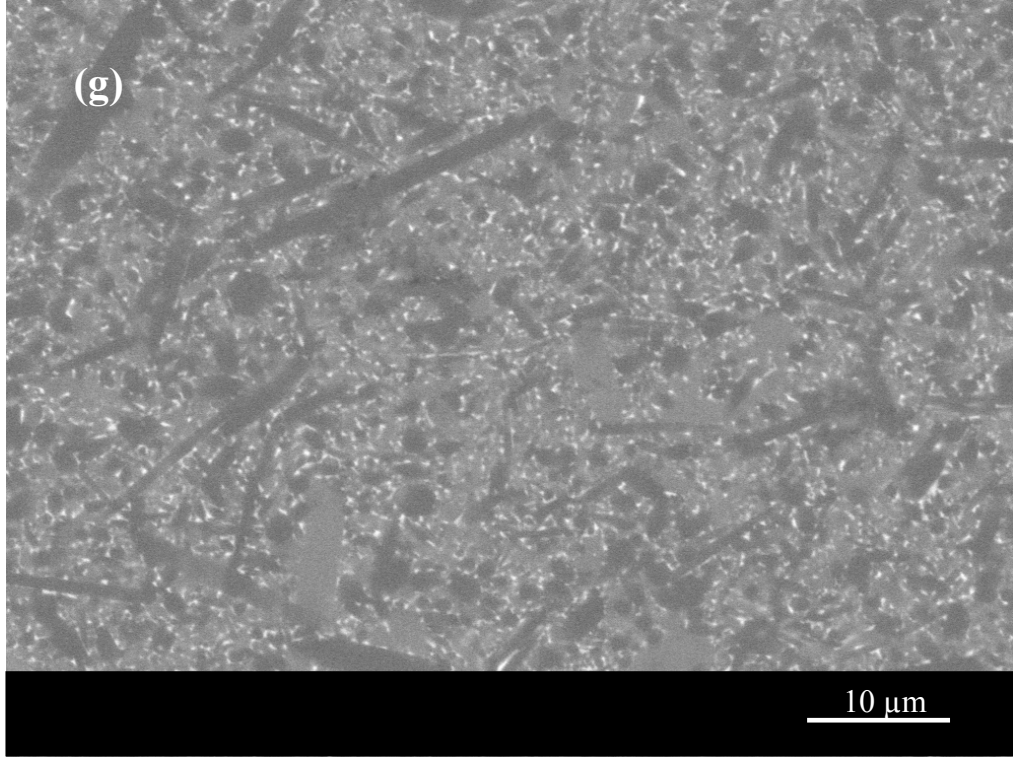
Şekil 7.7. Ağ. % 85 α ve 15 β -SiAlON kompozisyonundaki birinci tabaka (a-b)



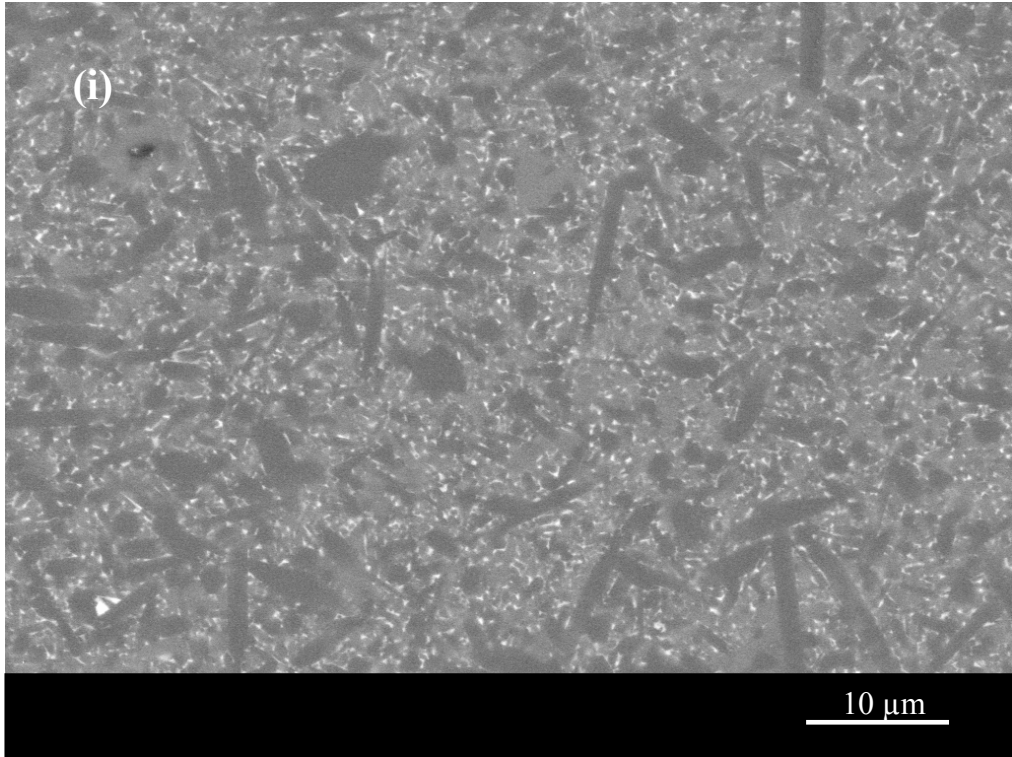
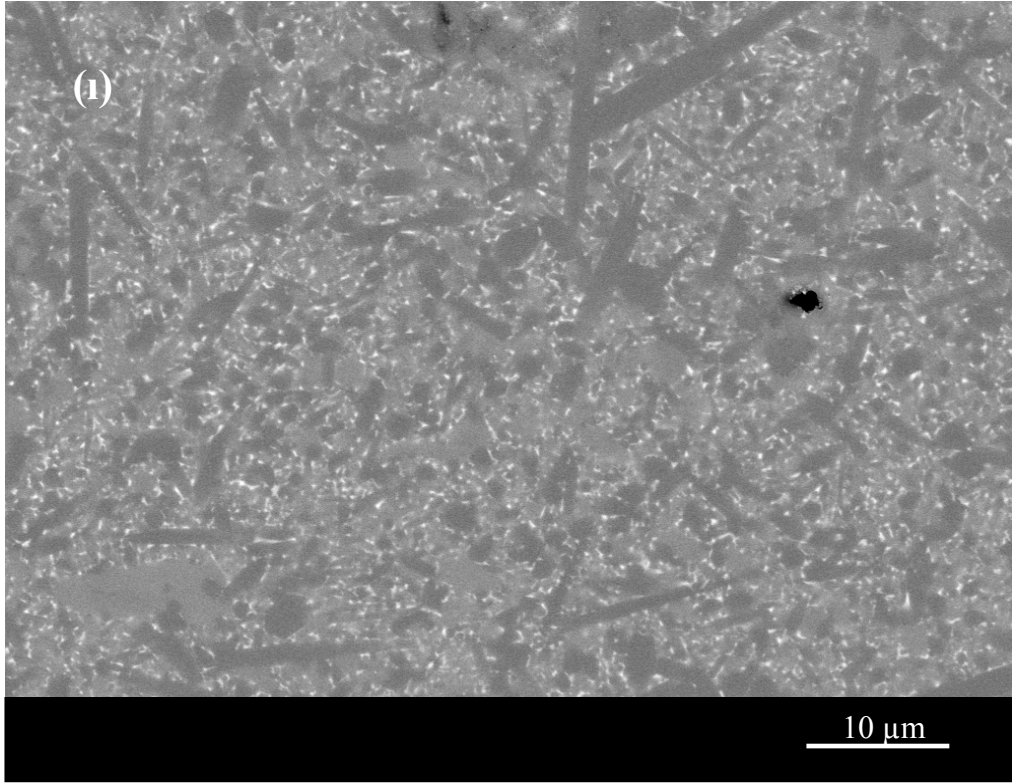
Şekil 7.7. Ağ. % 85 α ve 15 β -SiAlON kompozisyonundaki birinci tabaka (a-d)



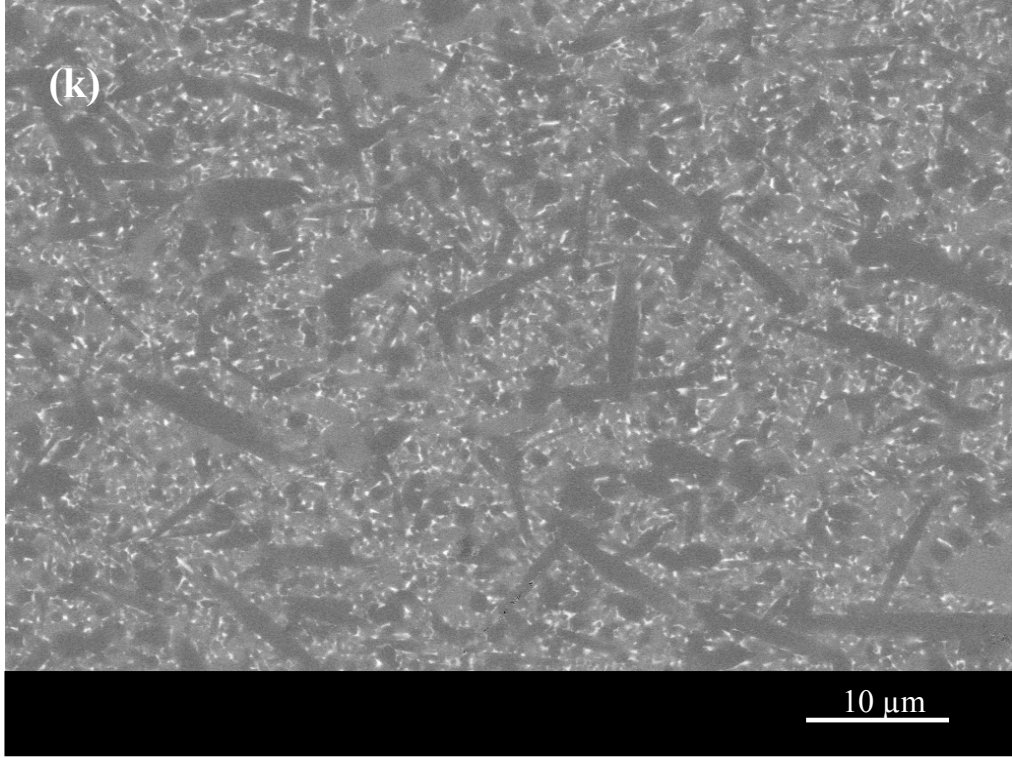
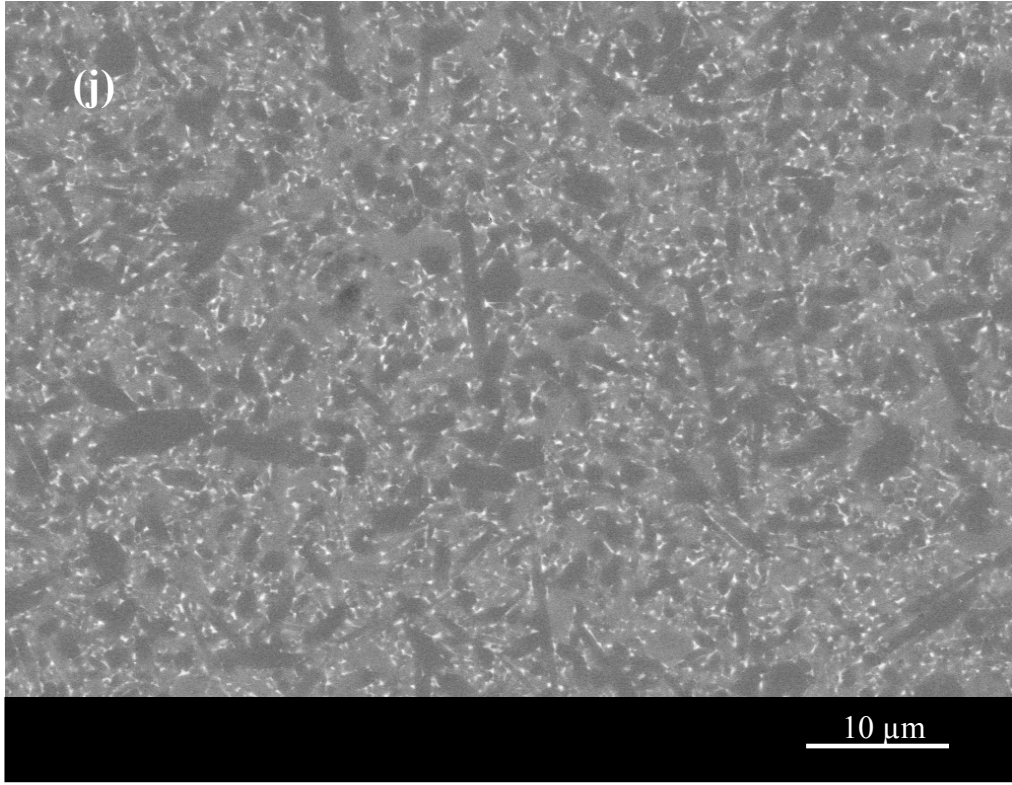
Şekil 7.8. Ağ. % 70 α ve 30 β -SiAlON kompozisyonundaki ikinci tabaka (e-f)



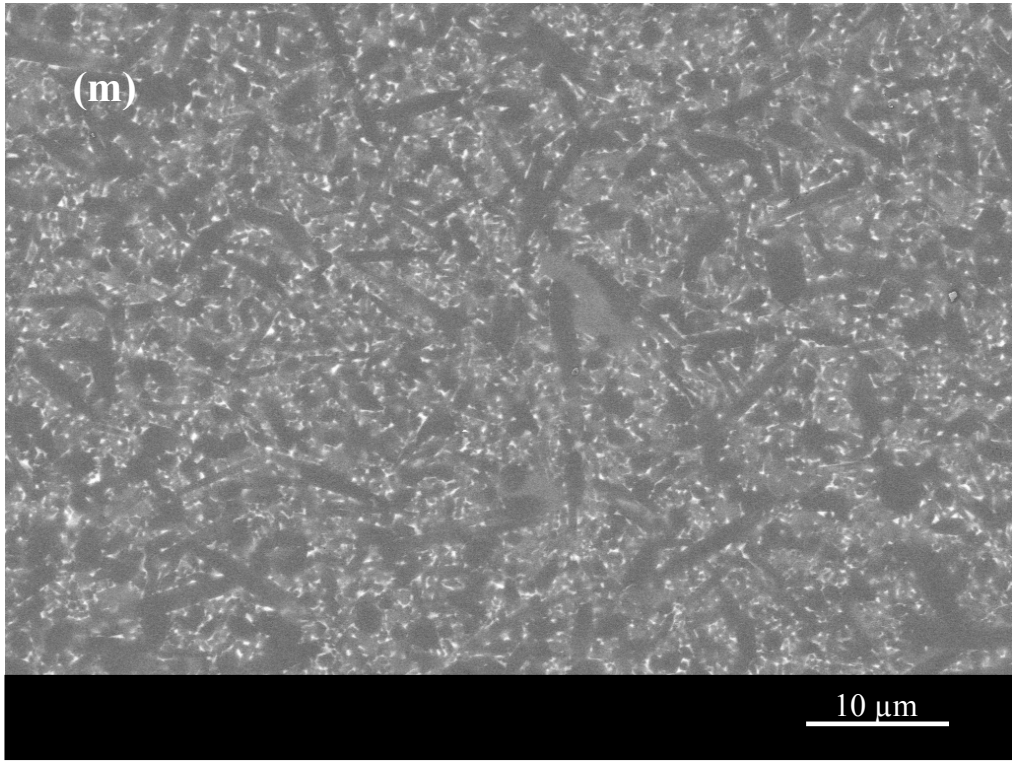
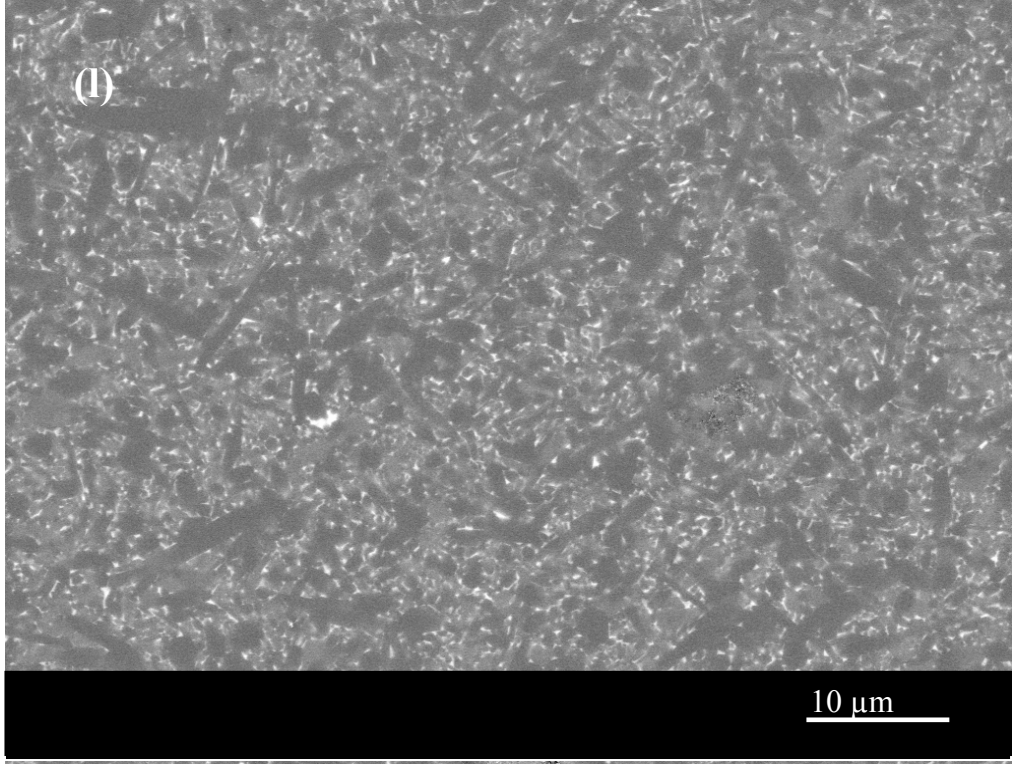
Şekil 7.8. Ağ. % 70 α ve 30 β -SiAlON kompozisyonundaki ikinci tabaka (e-h)



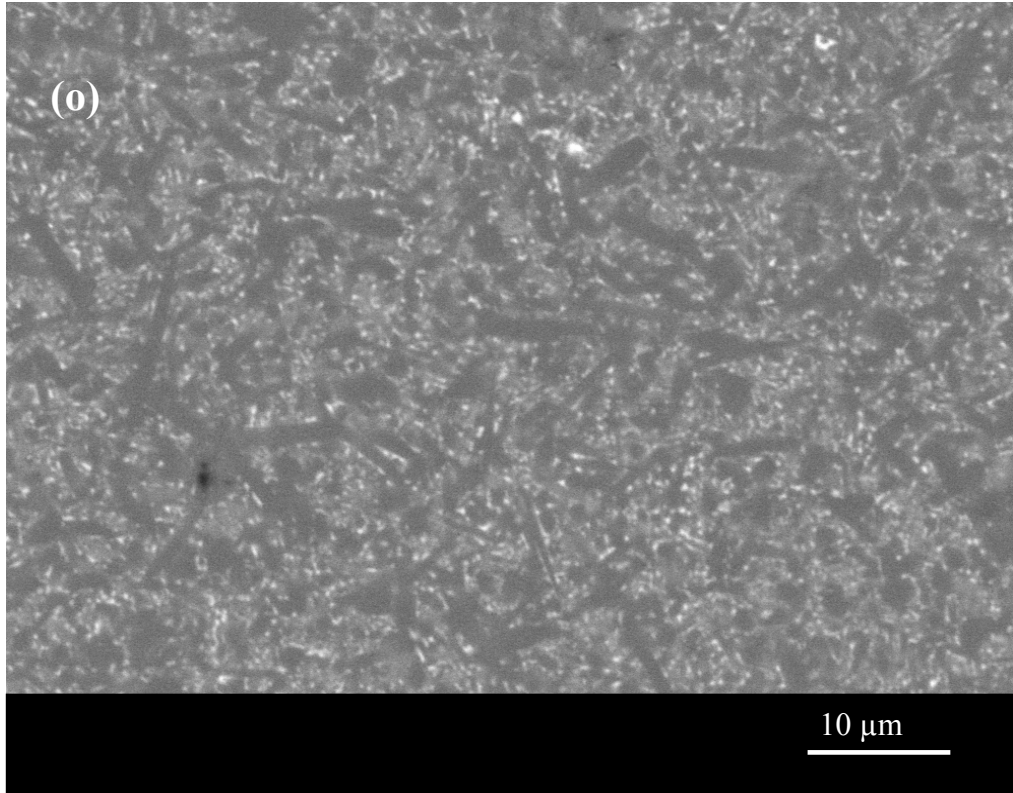
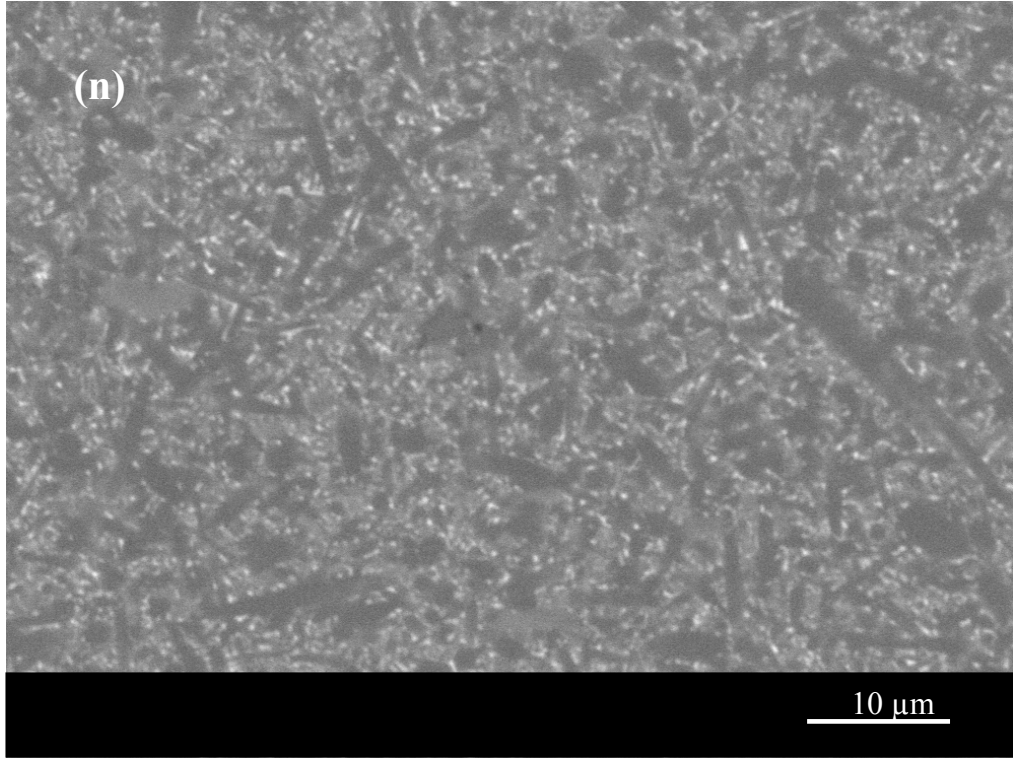
Şekil 7.9. Ağ. % 55 α ve 45 β -SiAlON kompozisyonundaki üçüncü tabaka (1-i)



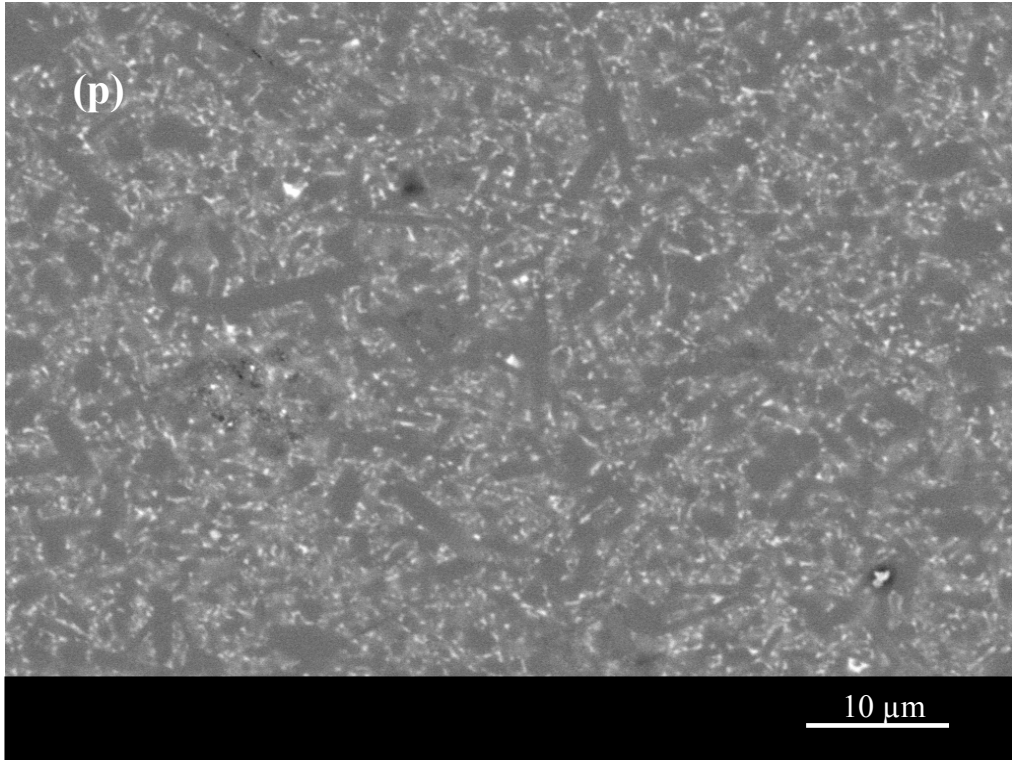
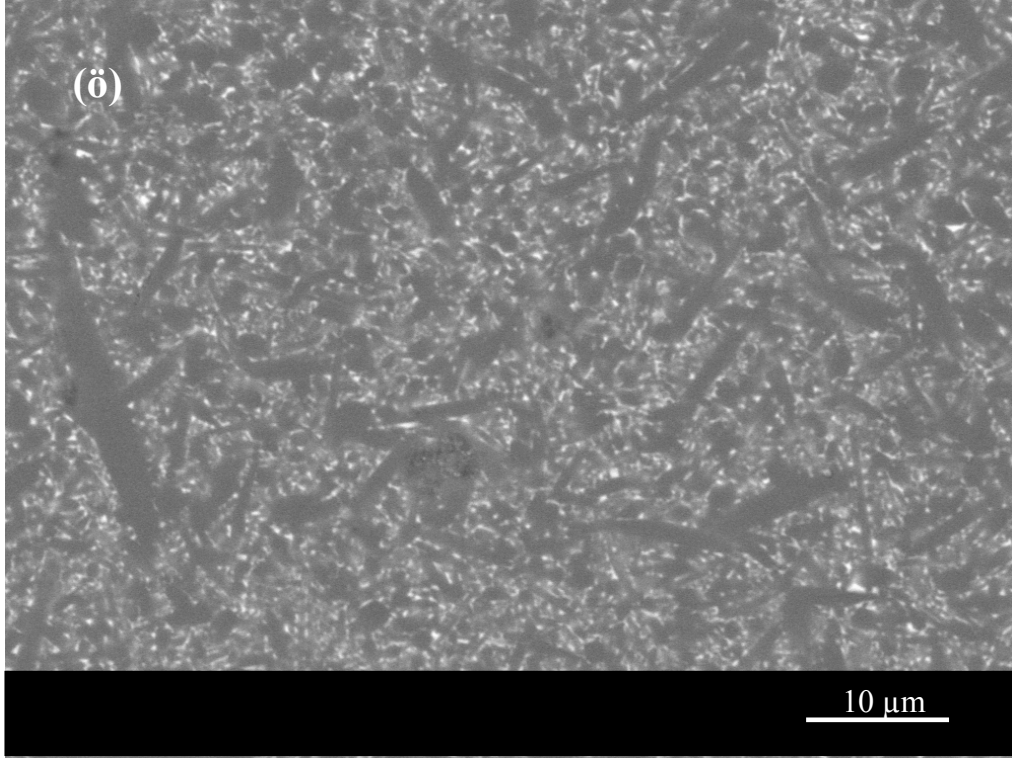
Şekil 7.9. Ağ. % 55 α ve 45 β -SiAlON kompozisyonundaki üçüncü tabaka (1-k)



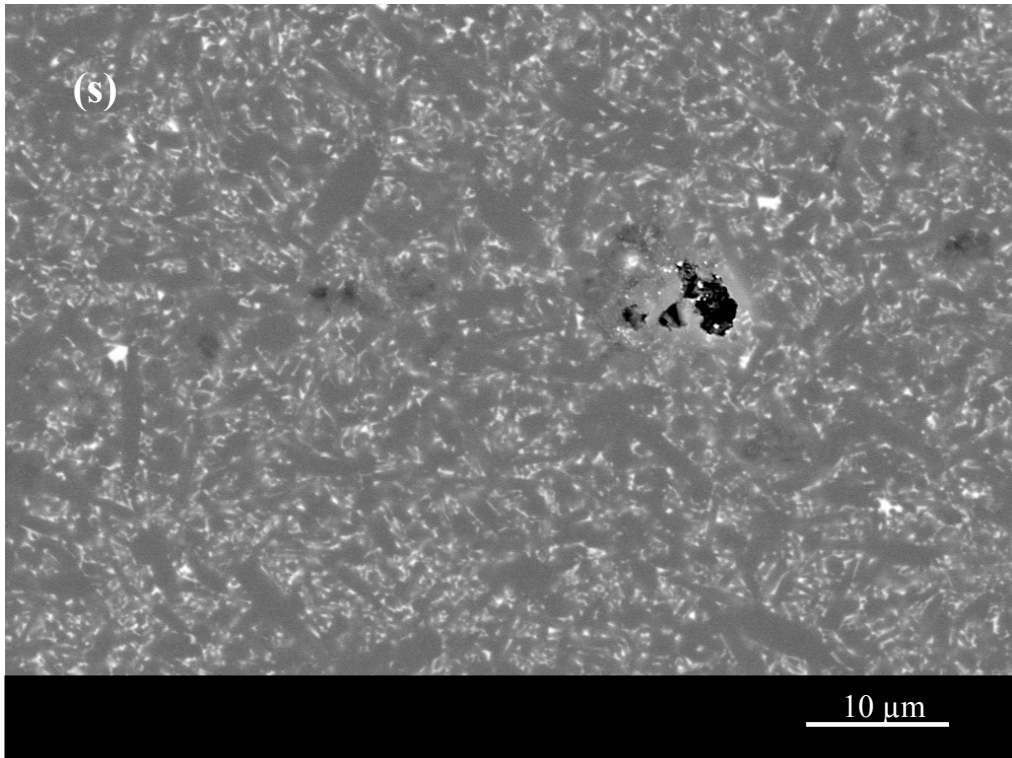
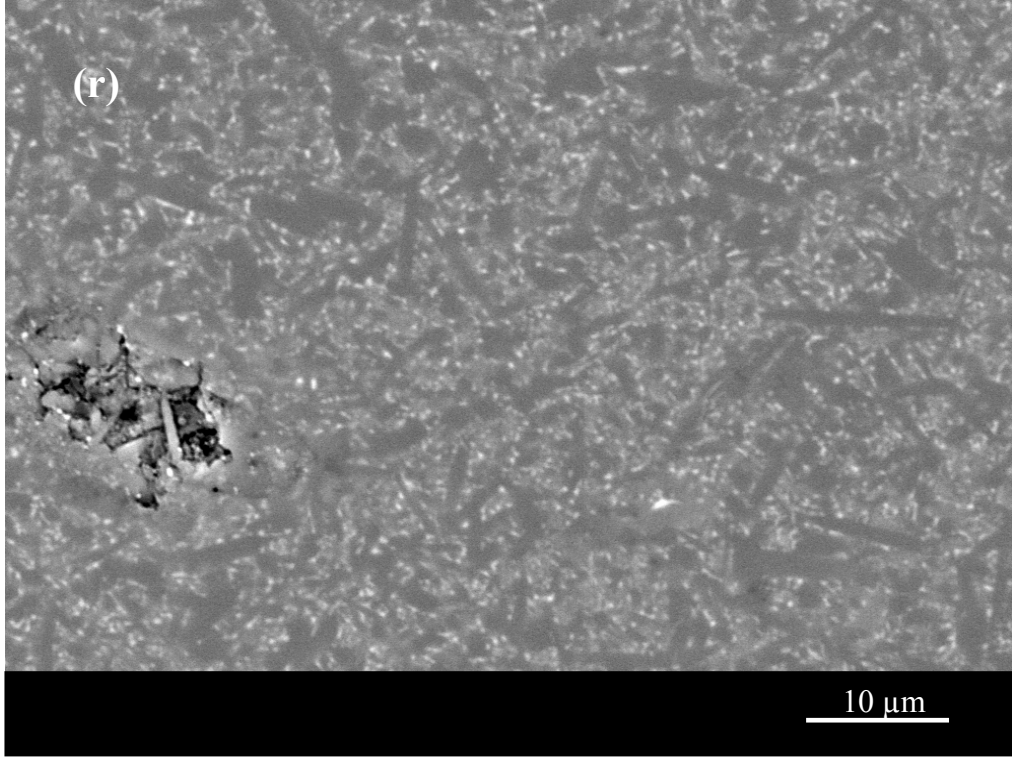
Şekil 7.10. Ağ. % 40 α ve 60 β -SiAlON kompozisyonundaki dördüncü tabaka (l-m)



Şekil 7.10. Ağ. % 40 α ve 60 β -SiAlON kompozisyonundaki dördüncü tabaka (1-o)



Şekil 7.11. Ağ. % 25 α ve 75 β -SiAlON kompozisyonundaki beşinci tabaka (ö-p)



Şekil 7.11. Ağ. % 25 α ve 75 β -SiAlON kompozisyonundaki beşinci tabaka (ö-s)

8. SAMARYUM KATKILI FONKSİYONEL AŞAMALI SiAlON SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ

8. 1. Giriş

SiAlON seramikleri silisyum nitrür (Si_3N_4) üzerine kurulu katı çözeltili sistemidir [168]. SiAlON seramikler sağladıkları yüksek sertlik, tokluk, aşınma direnci, yüksek sıcaklıkta kararlılık, düşük ısı genleşme katsayısı, iyi ısıl iletkenlik ve mükemmel ısıl şok direnci gibi özelliklerden dolayı mühendislik seramikleri alanında kullanım alanı bulan malzemelerdir [13]. SiAlON seramikler birbirinden bağımsız olarak yapılan çalışmalar sonucu Japonya'da Oyama ve Kamigaito (1971), İngiltere'de Jack ve Wilson [169] tarafından keşif edilmiştir. Si_3N_4 ile Al_2O_3 'ün Si-N ve Al-O yerdeğişimi ile SiAlON seramiklerin bir formu olan β -SiAlON oluşmaktadır [170]. β -SiAlON çubuksu tanelerden oluşur, bundan dolayı tokluğu yüksektir. Fakat diğer form olan α -SiAlON'a göre sertliği düşüktür. α -SiAlON SiAlON seramiklerin içerdiği bir diğer katı çözeltili formudur. Genel olarak Me-Si-Al-O-N şeklinde gösterilir. Burada Me Li, Mg, Ca, Y gibi kanyonları temsil etmektedir. α -SiAlON oluşumu sırasında iki türlü yer değişimi olmaktadır. Bunlar: Si-N ve Al-O ile Si^{+4} ve Al^{+3} yerdeğişimleridir. α -SiAlON seramikleri, β -SiAlON'a göre daha sert ve daha düşük tokluğa sahiptir. Bu iki formların keşfinden sonra bunların aynı anda termodinamik olarak dengede olduğu bulunmuştur. Bu yapılarda α -SiAlON miktarı sertliği ve β -SiAlON miktarı tokluğu belirler. Bu tür yapılarda α/β faz dönüşümü bileşim ve mikroyapı tasarımında dikkat gerektirmektedir [43]. Kompozit yapılarda faz sınırlarının oldukça belirgin olduğundan dolayı özelliklerin değişimi ani artma veya azalma göstermektedir. Oluşan bu sınırları elimine etmek için fonksiyonel aşamalı SiAlON seramikleri geliştirilmiştir.

Fonksiyonel aşamalı malzemelerde bileşim, faz dağılımı, porozite, tekstür, ve/veya etkin özellikler (sertlik, yoğunluk, termal iletkenlik, modül, refraktif indeks ve biyolojik özellikler) malzeme boyunca aşamalı olarak değişmektedir. [11]. Fonksiyonel aşamalı malzemelerde mikroyapı sınırları minimuma indirilmiştir. Keskin arayüzeyler gerilme konsantrasyonları oluşturur ve

malzemenin ömrü kısıtlanır [171]. Fonksiyonel aşamalı malzemeler oldukça korozif ortamlarda bile kullanılabilirler. Aşamalanmanın malzeme üzerindeki faydaları, farklı malzemeler arasındaki arayer bağlanmasını sağlamak, termal gerilmeleri minimuma indirmek, kırılma için gerekli itici kuvveti azaltmak, zarar verici çevre şartlarına karşı direnci artırmak [172]. Japonya'da yapılan fonksiyonel aşamalı malzeme araştırmalarında Koizumi [173] kimyasal buhar çöktürme, plazma spreyleme, yüksek sıcaklık sentezi gibi yöntemler ile fonksiyonel aşamalı malzemelerin üretilebileceğini ortaya koymuştur. Seramik ve metallerin birleştirilmesinde termal genleşme farklılığından dolayı termal gerilmeler oluşur. Bu termal gerilmeler kırıklar ve tabakaların arasında lamelleşmeye neden olur. Bu konuda ilk çalışmalar Kawasaki ve Watanabe tarafından ortaya konmuştur [10]. Bu çalışmada kompozisyonda sağlanan aşamalanma ile arayüzeyde oluşan gerilmeler minimuma indirilmiştir. Kesici uç uygulamalarında ve aşındırıcı aletlerde malzemeler fonksiyonel aşamalı olarak üretilerek dış yüzeyden içe doğru azalan sertlik ve içten yüzeye doğru azalan tokluk kompozisyonu sağlayarak daha uzun ömürlü ve yüksek performanslı üretim sağlanmaktadır [78]. Fonksiyonel aşamalı malzemelerin sağladığı bu arzu edilen özelliklerinin yanında üretim maliyetleri oldukça yüksektir. Fonksiyonel aşamalı malzemelerin üretiminde kullanılan ve oldukça yeni bir yöntem olan şerit döküm yöntemi kullanılmaktadır.

Şerit döküm genel olarak düzgün seramik yüzeylerin eldesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Şerit dökümde birçok ilave kullanılmaktadır [135]. Çoğu şerit döküm sistemlerinde organik çözücüler kullanılmaktadır. Su bazlı çözücüler zehirsiz, yanıcı olmayan, kolay bulunan ve ucuz sistemlerdir. Fakat sulu şerit döküm prosesi döküm parametrelerine daha duyarlıdır [174]. Şerit döküm daha çok elektronik endüstrisinde kullanım alanı bulmasına rağmen, yapısal seramik alanlarında da kullanılmaktadır. Yapısal malzemeler alanında şerit döküm lamine ve tabakalı kompozitlerin üretiminde kullanılmaktadır. Şerit döküm yöntemi ile kompleks geometrilere kırılma tokluğunu artırmak, daha iyi termal şok direnci sağlamak ve özellikler arasında sürekli geçiş sağlamak için kullanılır.

Patel basınçsız sinterlenmiş Si_3N_4 için Sm_2O_3 'ün düşük ötektik oluşturarak ($\approx 1370^\circ\text{C}$) ilavesi ile mükemmel bir sinterleme ilavesi olduğunu ortaya koymuştur [29, 175]. Bu çalışmada 1600°C 'de maksimum yoğunluğun elde edildiği ortaya konmuştur. Başlangıçta 1300°C 'de wollastonite (SmSiO_2N) fazı oluşmakta daha sonra bu faz Si_3N_4 ve SiO_2 ile reaksiyona girerek sıvı faz oluşturmaktadır. Sm^{+3} katkılı SiAlON seramiklerde α -SiAlON bölgesi Y^{+3} katkılı olanlara göre daha azdır [176]. Mandal ve arkadaşlarının Sm- α/β -SiAlON kompozit seramiklerinin ısıtılması üzerine yaptığı çalışmalar, 1000 - 1500°C arasında ısıtılma süresince α 'dan β 'ya dönüşüm olduğunu göstermiştir [44, 177]. Isıtılma sıcaklığının artışıyla birlikte, bu dönüşüm sırasında β -SiAlON'un z değeri azalmakta ve aynı zamanda α -SiAlON birim hücre boyutlarında az da olsa bir azalma gözlenmektedir. Sıcaklık artışıyla beraber β -SiAlON tanelerinin aspect oranının arttığı, α -SiAlON oranının azaldığı ve tane sınır fazı miktarının arttığı rapor edilmiştir [44]. Dönüşüm oranı, oksijen miktarının daha yüksek olduğu yüksek n değerinde artmıştır. Bu sonuçlar daha sonra Zhao ve arkadaşları [178, 179] ve Falk ve arkadaşları [180] tarafından da doğrulanmıştır. Bu çalışmalarda da 1450°C 'deki ısıtılma işlemlerde, sistemde ilk olarak kararlı N-melilit ($\text{Sm}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$) kristalin tane sınır fazı oluştuğu, daha sonra da α 'dan β 'ya dönüşümün gerçekleştiği gözlenmiştir. β fazının, sistemde mevcut olan β kristalleri üzerinde büyüdüğü düşünülmektedir. Shen ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada da [181] $m = 0.9$ - 1.83 arasındaki numunelerin 1650°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda kararlı olduğu ancak, daha düşük sıcaklıklarda (1450°C) arka arkaya meydana gelen iki basamakta bozunma olduğu açıklanmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, öncelikle α fazı, Al-içeren Sm melilit fazı ve daha düşük bir m değerine sahip bir α fazı oluşturmak üzere sıvı ile reaksiyona girmektedir. Daha sonra yeni oluşan bu α fazı, melilit ve β -SiAlON'a dekompoze olmaktadır. Dolayısıyla sistemin kilit noktası, dönüşüm reaksiyonunda aktif role sahip olan sıvı fazdır.

Oksit ve oksit dışı seramiklerin şerit dökümünde birçok çalışma bulunmaktadır [136]. Fakat SiAlON seramiklerin Si_3N_4 , AlN ve Sm_2O_3 karışımı kullanılarak hiçbir çalışma bulunmamaktadır. Farklı SiAlON formlarında tabakalı

yapılar oluşturulabilir ve daha mekanik özellikler gözlenebilir. Şerit döküm yöntemi kullanılarak çok ince SiAlON plakalar üretilebilir. Üretilen ince tabaka kalınlığı ile fonksiyonel aşamalı SiAlON üretiminde faz geçişleri minimuma indirilmiş olur.

Bu çalışmanın amacı su bazlı şerit döküm yöntemi kullanılarak Sm katkıli fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretimidir.

8.2. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada kullanılan malzemeler Çizelge 8.1’de verilmektedir. Burada kullanılan malzemelerin özellikleri ve kaynakları verilmektedir. Doğal olarak bu çalışmada çözücü olarak su kullanılmıştır. Dağıtıcı olarak bir fosfat esteri olan sodyum tri poli fosfat (STPP, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, Esan, Turkey) kullanılmıştır.

Çizelge 8.1. Kullanılan hammaddeler ve şerit döküm ilaveleri

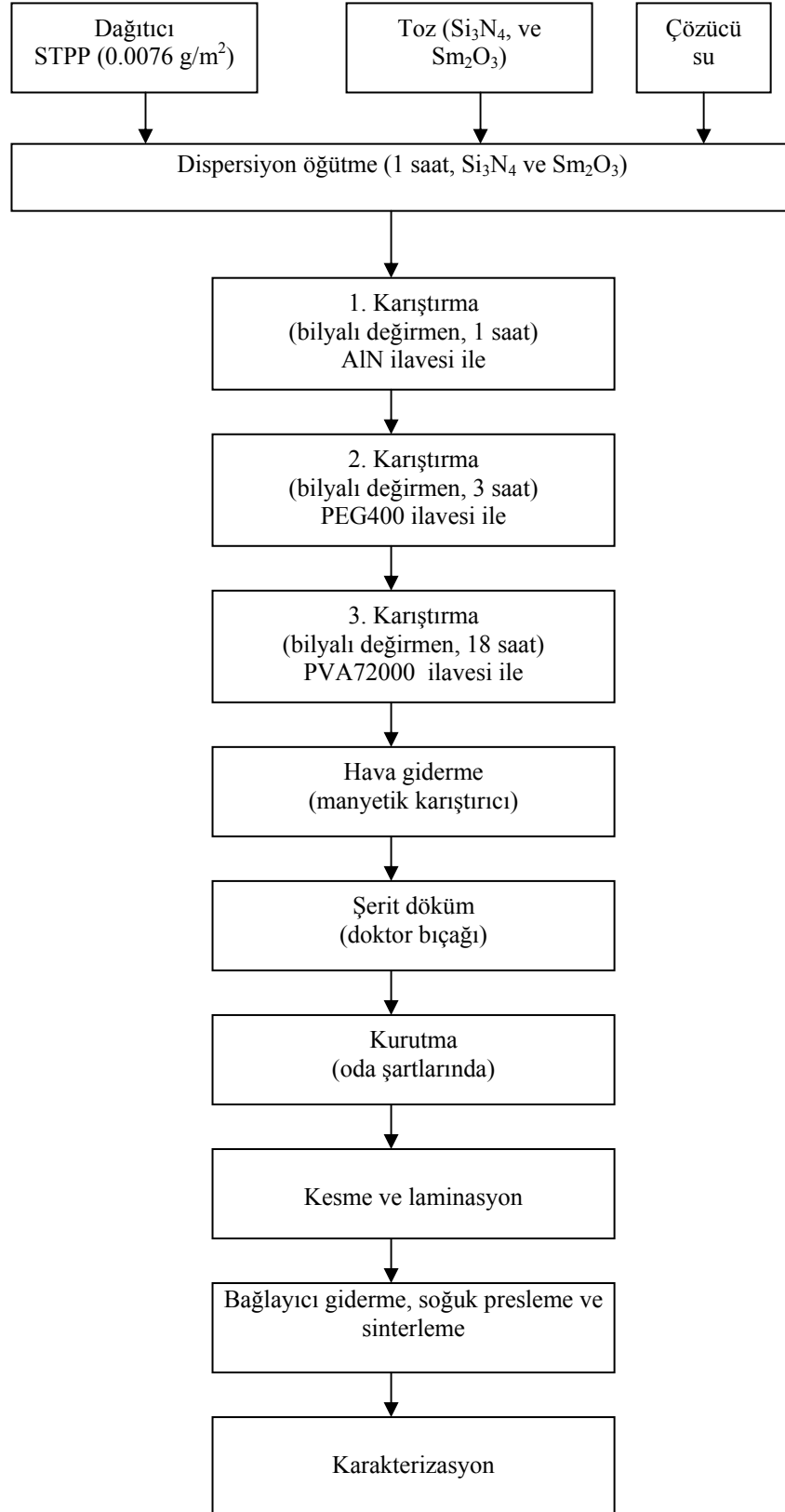
Fonksiyon	Kaynak	İçerdiği safsızlık ağ. %	Tane boyutu (μm)
Si_3N_4	UBE (E-10)	ağ. % 1,4 yüzey oksidi	1,6
AlN	H-type, Tokuyama, Japonya	ağ. % 1,6 yüzey oksidi	2,4
Sm_2O_3	Stanford Materials Corp.	99,999 saf	1,6
Dağıtıcı, STPP, ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)	Esan, Turkey	99,9 saf	-----
Bağlayıcı (PVA72000)	Merck, Germany	<98	-----
Plastikleştirici (PEG400)	Merck, Germany	99 saf	-----

STPP bir polielektrolit gibi davranarak dispersiyonu sağlama karakterine sahiptir. Kullanılan plastikleştirici PEG400 (Merck, Germany), bağlayıcı olarak PVA72000 (Merck, Germany) kullanılmıştır.

Şekil 8.1 bu çalışmada kullanılan proses akım şemasını vermektedir. Başlangıç tozları Çizelge 8. 2’de verilen bileşimlere göre hazırlanarak Pulverisette 5 marka eksenel değirmen kullanılarak 1 saat süre ile SiAlON bilye ve kaplar kullanılarak öğütülmüştür. Bu aşamada hidroliz probleminden dolayı AlN ilave olunmamıştır. Öğütme sonrasında karıştırılmış tozların oluşturduğu çamurlar etüvde 70°C’de 2 saat süre ile kurutulmuştur. Daha sonra 150 µm’luk elekten geçirilmiştir. Toz karışımına AlN ilave olunarak bilyeli değirmende 3 saat süre ile öğütülmüştür. Hazırlanan çamurlar 15 cm uzunluğunda 1,5 cm çapında cam tüplerin içerisine konularak sedimantasyon davranışları incelenmiştir. Buharlaşmayı önlemek için cam tüplerin ağızları plastik tıpalarla kapatılmıştır. Oluşan ara yüzey davranışları incelenmiştir. Bu aşamada hazırlanan çamurlar benzeri cam tüpler içerisine konularak 24 sonrasında oluşan çökeltinin üzerinde oluşan sıvı alınarak Si^{+4} , Al^{+2} ve Sm^{+3} iyonlarının varlığı ICP analizi ile incelenmiştir. Daha önceki çalışmalardan farklı olarak su sisteminde etkileşimler incelendiğinden, ICP analizinin yapılması amaçlanmıştır. Oluşan çamura plastikleştirici ilave olunarak 3 saat süre ile bilyeli değirmende karıştırılmıştır. Bu 3 saat sonunda bağlayıcı ilave olunarak 18 saat süre ile öğütülmüş ve çamurlar şerit döküm için hazır hale gelmiştir. Hazırlanmış çamurlar temperlenmiş bir cam altlık üzerine bir doktor bıçağı kullanılarak dökülmüştür. Bıçak aralığı 300 µm olarak sabit bir hızda döküm gerçekleştirilmiştir. Şerit döküm oda sıcaklığında ve neminde gerçekleştirilmiştir. Kurutma işlemi oda şartlarında gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan şeritler 15x10 mm boyutlarında kesilerek her tabakadan 7 tane alınarak istiflenmiş ve 10-15 MPa basınç altında kuru preslenmiştir.

6.3. Sonuçlar ve Tartışma

Çalışmanın başlangıcında dispersiyon öğütme süresini belirlemek için 5 dakikadan başlayarak 5. saate kadar öğütme gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.2 bu test sonucu oluşan tane boyut değişimini göstermektedir. Buradan görüldüğü gibi tane boyutu 1. saat sonrasında sabit kalmaktadır. Bu aşamada dispersiyon öğütme süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Şekil 8.3 SiAlON oluşturucu tozların dağıtıcı ilavesiz durumda zeta potansiyelleri göstermektedir. Buradan görüldüğü gibi



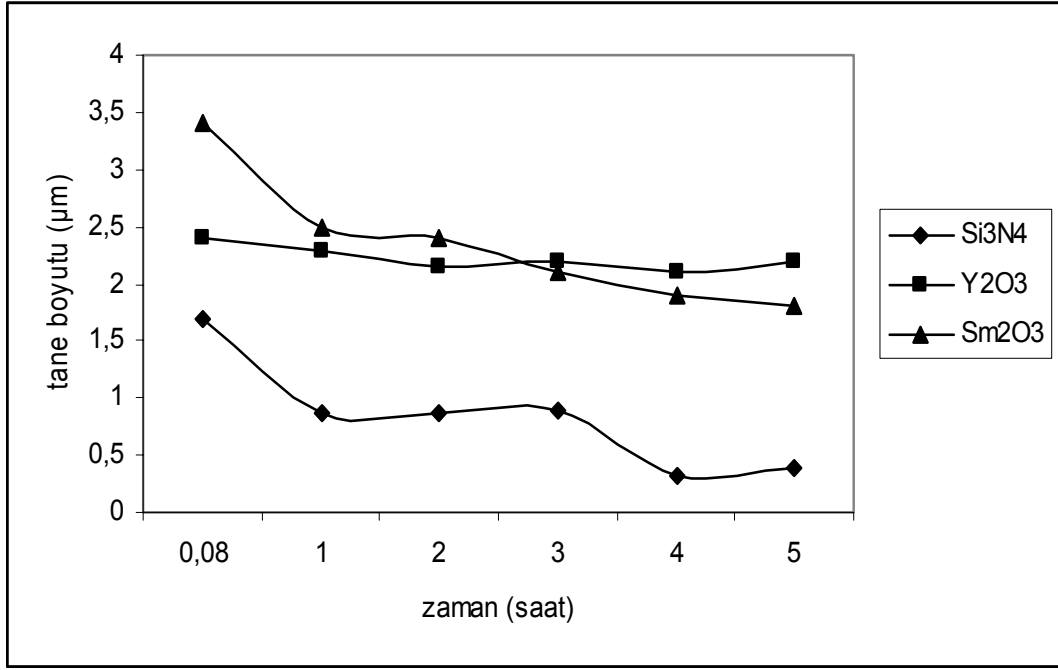
Şekil 8.1. Bu çalışmada kullanılan süreç akım şeması

Çizelge 8.2. Bu çalışmada kullanılan SiAlON kompozisyonları

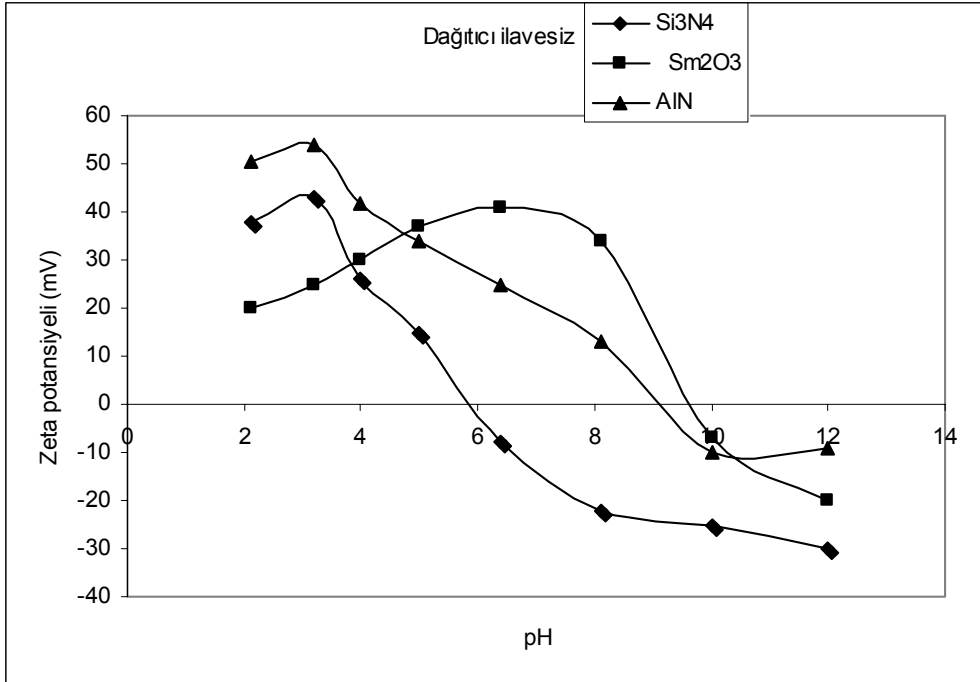
Malzeme	Ağ. % Si ₃ N ₄	Hac. % Si ₃ N ₄	Ağ. % AlN	Hac. % AlN	Ağ. % Sm ₂ O ₃	Hac. % Sm ₂ O ₃
Birinci tabaka (ağ. % 85α ve 15β)	81,6	86	8,8	9,3	9,6	4,7
İkinci tabaka (ağ. % 70α ve 30β)	84,6	88,6	6,8	7,2	8,6	4,2
Üçüncü tabaka (ağ. % 55α ve 45β)	87	90,8	5,2	5,4	7,8	3,8
Dördüncü tabaka (ağ. % 85α ve 15β)	90,6	93,5	3,7	3,8	5,7	2,7
Beşinci tabaka (ağ. % 85α ve 15β)	92,5	95,2	2	2,2	5,5	2,6

Si₃N₄ 6 civarında izoelektrik nokta gösterirken, oluşan maksimum negatif potansiyel 30 mV olarak bulunmuştur. AlN pH 9-10 civarında izoelektrik nokta sağlarken, negatif potansiyel 10 mV olarak bulunmuştur. Sm₂O₃ 10 civarında zeta potansiyeli oluşturmuş ve negatif potansiyel 15 mV olarak ölçülmüştür. Şekil 8.4 SiAlON toz karışımının dağıtıcı ilaveli durumda sedimentasyon tüplerini göstermektedir. Burada ara yüzeylerin konumu incelenerek minimum sediment yüksekliği ile en etkin paketlenme oranı belirlenmeye çalışılmıştır. Bu davranışlardan görüldüğü gibi en düşük sediment yüksekliği 0,0076 g/m² (Şekil 8.2'deki c tüpü) STPP seviyesinde gözlenmiştir. Gerekli dağıtıcı oranı belirlendikten sonra Çizelge 8.2'de verilen şerit döküm bileşimlerine göre çamurlar hazırlanmıştır. Hazırlanan çamurlar cam altlık üzerine dökülerek şeritler oluşturulmuştur. Oluşan şeritler başlangıçta oldukça plastik olmalarına rağmen zamanla bu özelliklerini kaybetmektedirler.

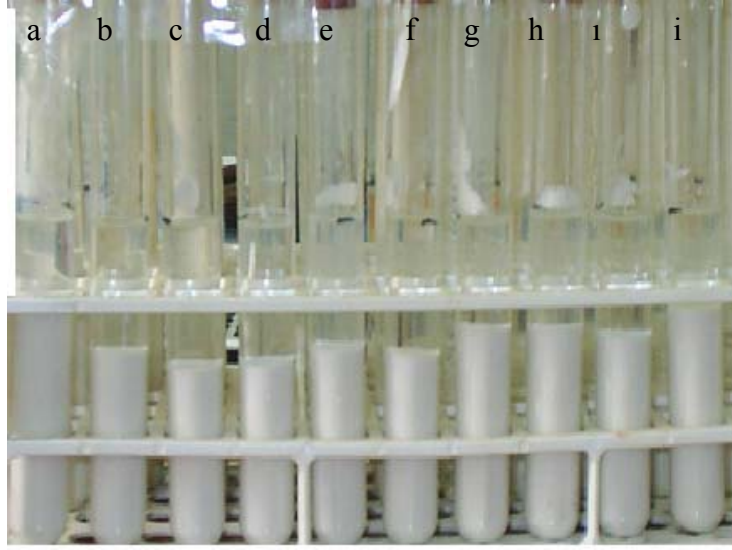
Şekil 8.5 dağıtıcı ilaveli durumda zeta potansiyeli değişimlerini göstermektedir. Buradan görüldüğü gibi Si₃N₄ 3,5-4 civarında zeta potansiyeli ve 60 mV negatif potansiyel göstermektedir. AlN herhangi bir izoelektrik nokta göstermezken negatif potansiyel 50 mV civarındadır. Sm₂O₃ 2 civarında izoelektrik nokta ve 80 mV negatif potansiyel oluşturmuştur. Bu etkileşim kullanılan dağıtıcının bazik karakterini ortaya koymaktadır.



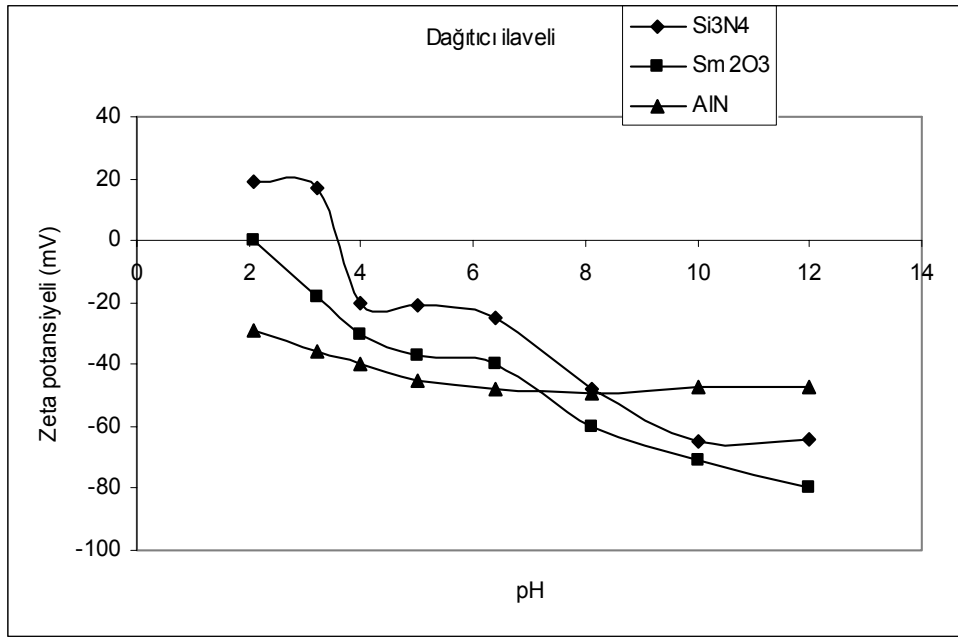
Şekil 8.2. Dispersiyon öğütme sonucu oluşan tane boyut dağılımı



Şekil 8.3. SiAlON oluşturuıcı tozların dağıtıcı ilavesiz durumda zeta potansiyellerinin değişimi



Şekil 8.4. Sedimantasyon tüpleri



Şekil 8.5. Dağıtıcı (STPP) ilaveli durumda zeta potansiyeli değişimleri

Şeritler belirlenen boyutlarda kesilerek istiflenmiş ve kuru preslenmiştir, bu aşamada tabakalama sonrası bazı bünyelerde kuru presleme sonrası tabakalar arasında birleşmeme problemi yaşanmıştır. Bu aşamada bağlayıcı ve plastikleştiricinin etkinliğini yerine getiremediğinden kaynaklandığı

düşünülmektedir. Fakat bu durumda bile tam olarak bağlanmış bünyeler oluşturulmuştur. Hazırlanan bünyelerin bağlayıcı giderme kademesi sonrası oluşan yapılarda çatlamlar ve tabakalar arasında ayrılmalar gerçekleşmiştir.

Bu aşamada bütün parametreler üzerinde oynanmıştır. Örneğin bunlardan bir kaç, değişik kuru presleme şartları (pres basıncı değiştirilmiştir), farklı bağlayıcı plastikleştirici oranları (bağlayıcı ve plastikleştirici oranları değiştirilmiştir) ve bağlayıcı giderme parametreleri (ısıtma rejimi değiştirilmiştir) değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Fakat bu denemelerin her birinin sonucunda oluşan çatlaklardan ve tabakaların ayrışması problemlerinin üstesinden gelinememiştir. En son olarak kullanılan tozlardan herhangi birinin su içinde çözündüğü şüphesi ile ICP analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda Sm^{+3} iyonlarının çözünerek su içerisine ağ. % 5 oranında geçtiği saptanmıştır. Diğer iki iyonun ise samaryuma göre oldukça az oranda (ağ. % 0,1) suya geçtiği gözlenmiştir.

Çözünmüş Sm^{+3} kuruma sırasında inklüzyon oluşturmaktadır. Sm^{+3} iyonları bulanıklığı artırarak polimer topaklarının oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca çözünmüş bu iyon sistemdeki polimerlerin sertleşmesine neden olmaktadır [182]. Oluşan sert polimerlerin oluşturduğu topakların oluşumunda iyonik mukavemet ve çözünmüş Sm^{+3} iyonlarının konsantrasyonu etkindir. Yoon ve ark.'ları yapmış oldukları çalışmada su ortamında Ba^{+2} çözünmesi problemi ile karşılaşmışlardır. Bu çalışmada Ba^{+2} çözünmesinden dolayı yapıda polimerlerin bölgesel olarak topaklandığı gözlenmiştir. Bu çalışmada ayrıca farklı tür bir bağlayıcı kullanılarak Ba^{+2} iyonlarının çözünmesi engellenmeye çalışılmıştır [183].

Bu çalışmanın sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- i- Elde edilen Sm^{+3} katkılı şeritlerde oluşan çatlakların sebebinin Sm^{+3} iyonlarının su içerisinde çözünmesi ve sistemdeki polimer yapısını etkileyerek bölgesel polimer topakları oluşturması olarak bulunmuştur.
- ii- Oluşan Sm^{+3} iyonunun su içerisinde çözünmesi değişik yöntemler kullanılarak azaltılabilir. Bu yöntemlerden bir tanesi farklı tür dağıtıcılar kullanılarak toz yüzeylerinin koruyucu dağıtıcı tabakası ile kaplanması ve çözünmenin engellenmesidir.

9. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

α/β -SiAlON seramiklerin özelliklerinin iyileştirilmesi konusunda yapılan çalışmalar yapısal seramikler alanında büyük ilgi oluşturmaktadır. Fonksiyonel aşamalı SiAlON üretimi yöntemleri α/β -SiAlON seramiklerinin özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla geliştirilmiştir. Fonksiyonel aşamalı SiAlON'ların üretiminde birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler içerisinde çok yeni bir şekilde uygulanmaya başlanan bir yöntem şerit döküm yöntemidir. Fonksiyonel aşamalı malzemelerde istenilen en önemli özellik oluşan fazlar arasındaki geçişin keskin sınırlar oluşturmamasıdır. Bu durumda oluşan özelliklerin ani değişimi engellenmiş olmaktadır. Şerit döküm yöntemi ile üretilen oldukça ince α/β -SiAlON plakaların istiflenmesi ile oluşacak faz geçiş sınırları azaltılabilmektedir. Bundan dolayı bu çalışmada fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerin üretiminde şerit döküm yöntemi tercih edilmiştir.

Şerit döküm yönteminde oluşan çamurun dengesi ve akışkan reolojisi oldukça önemlidir. Oluşan çamurun dengesi alkol ve su ortamında kullanılan seramik tozlarının davranışlarına bağlıdır. Kullanılan seramik tozları alkol ve su ortamında farklı davranışlar ortaya koymaktadırlar. Bu çalışmada α/β -SiAlON oluşturuvcu tozların (Si_3N_4 , AlN ve Y_2O_3 veya Sm_2O_3) alkol ve su ortamında davranışlar incelenmiştir. Kullanılan dağıtıcı (sodyum tripoli fosfat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) ilavesinde çökelme davranışları incelenmiştir. Su ortamında seramik tozları alkol sistemine göre daha yavaş çökelmişlerdir. Aynı zamanda su ortamında alkol ortamına göre, daha az dağıtıcı ilavesinde sistem dengede kalabilmiştir. Kullanılan dağıtıcının su ortamında daha iyi çalıştığı söylenebilir. Bu etkileşim sodyum tri poli fosfatın su bazlı bir dağıtıcı olduğunu desteklemektedir. Yapılan analizler sonucunda dağıtıcının anyonik bir polielektrolit olarak davrandığı gözlenmiştir. Su ortamında dağıtıcı ilavesi izoelektrik noktaları asidik bölgeye taşıyarak, bazik bölgeyi genişletmiştir. Dağıtıcı aynı zamanda seramik tozlarının öğütme davranışlarında etkilemektedir. Dağıtıcı ilavesi ile tane boyutunda daha fazla azalma olduğu gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda kullanılan dağıtıcının alkol ve su ortamında reolojik özellikler üzerinde etkin olduğu gözlenmiştir. İlave olunan dağıtıcı ile viskozite azalmıştır.

Sulu ortamda şerit döküm parametreleri belirlendikten sonra SiAlON oluşturuıcı tozların şerit dökümü gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada bağlayıcı plastikleştirici ilavesi ile çamurlar oluşturulmuştur. Farklı katı oranlarında ilave olunan polimerlerin reolojik özelliklere etkileri incelenmiştir. Çamurlar düşük katı yüklerinde Newtonsal davranırken, yüksek katı ve polimer yüklerinde kayma incelmesi davranışı göstermişlerdir. En yüksek katı yükünde belirlenen şerit döküm parametreleri ile α/β -SiAlON şeritler oluşturulmuştur. Minimum gözenek ve yüksek plastiklikte şeritler oluşturulmuştur. Elde edilen şeritler sinterlenmiş ve oldukça yoğun α/β -SiAlON plakalar elde edilmiştir.

Alkol ortamında ilave olunan farklı polimerlerin çamur reolojisine ve şerit özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. Bu aşamada oluşan şeritlerin plastiklikleri artırılmaya çalışılmıştır. İki farklı plastikleştirici (PEG ve DBP) ilavesinde plastikliğin DBP ile artırılacağı bulunmuştur. Fakat DBP ilavesinde şeritlerde merkezi çatlaklar oluşmuştur. Bu çalışmanın daha ileri aşamalarında DBP ilavesinde çamur özellikleri değiştirilerek yaşanan olumsuzluklar ortadan kaldırılabılır. DBP'de oluşan merkezi çatlaklardan dolayı bu çalışmada plastikleştirici olarak PEG sistemi seçilmiştir. Alkol ortamında oluşan çamurlar, düşük katı yüklerinde Newtonsal ve yüksek katı yükü ve polimer ilavesinde kayma incelmesi davranışı göstermişlerdir. PEG sistemine göre DBP sistemi daha fazla Newtonsal davranış eğilimi göstermişlerdir.

Sulu ortamda şerit döküm parametreleri belirlendikten sonra fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretimi amaçlanmıştır. Beş farklı kompozisyonda hazırlanan SiAlON çamurlarının dökümü gerçekleştirilmiş istiflenerek sinterlenmiştir. Oluşan yapıların analizleri sonucunda fonksiyonel aşamalı yapıların oluştuğu gözlenmiştir.

Alkol ortamında şerit döküm özellikleri belirlendikten sonra, bu ortamda şerit döküm ile fonksiyonel aşamalı SiAlON üretilmiştir. Bu ortamda sulu ortama benzer özelliklerdeki fonksiyonel aşamalı yapılar oluşturulmuştur. Elde edilen özellikler sulu ortamda üretilen fonksiyonel aşamalı SiAlON'lar ile benzerdir.

Son kademedede fonksiyonel aşamalanmanın derecesini ve değişimini gözlemek amacıyla, itriyumdan farklı olarak samaryum katyon olarak kullanılmış ve sulu ortamda şerit döküm özellikleri incelenmiştir. Sulu ortamda samaryum

ilavesinde oluşan şeritler tabakalanmış ve bağlayıcı giderme kademesinde çatlaklar ve tabakaların ayrılması gözlenmiştir. Yapılan ICP analizlerinde Sm^{+3} iyonlarının çözeltiliye karıştığı bulunmuştur. Bu durumda Sm^{+3} polimerlerin yük dengesini etkileyerek polimerlerin sertleşmesine ve bölgesel olarak birikmelerine neden olmaktadır. Bunun sonrasında çatlamlar oluşmaktadır.

Genel olarak yapılan bu çalışmada alkol ve sulu ortamda fonksiyonel aşamalı SiAlON'ların şerit döküm yöntemi ile üretilebileceği gözlenmiştir. Bu çalışma ile α/β -SiAlON oluşturuvcu seramik tozlarının (Si_3N_4 , AlN ve Y_2O_3) alkol ve su ortamında reolojik özellikleri incelenmiştir. Uygulanan farklı bir katyon (Sm^{+3}) ilavesinde su ortamında Sm^{+3} iyonlarının çözünerek çözeltiliye geçtiği gözlenmiştir.

10. ÖNERİLER

Bu çalışmada öneri olarak karşılaşılan problemlerin giderilmesi ve çalışılması gerekli noktaların belirtilmesi amaçlanmıştır. Bu doktora çalışmasının sonucunda aşağıdaki öneriler ortaya konmuştur.

- i- Sulu ve alkol bazlı süreçlerde kullanılan dağıtıcı (STPP) yerine farklı tür dağıtıcıların sistem üzerine etkileri incelenebilir.
- ii- Sulu sistemde farklı tür bağlayıcı ve plastikleştirici kompozisyonları denenerek şeritlerin özellikleri iyileştirilmeye çalışılabilir.
- iii- Alkol sisteminde sulu sisteme benzer olarak farklı tür ilaveler kullanılarak özellikler araştırılabilir.
- iv- Alkol sisteminde DBP ve DBP+PEG plastikleştirici grupları üzerinde araştırmalar genişletilerek oluşan olumsuzluklar ortadan kaldırılabilir.
- v- Üretilen fonksiyonel aşamalı malzemelerin mekanik özellikleri ve özellikle tokluk davranışları incelenerek bir arayüzey mühendisliği çalışması ortaya konabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Wiederhorn, S.M. ve Fuller, E.R., Structural reliability of ceramic materials, *Mat. Sci. and Eng.*, **71**, 1169-1186, 1985.
- [2] Suresh, S., Giannakopoulos, A.E. ve Alkala, J., Spherical indentation of compositionally graded materials: theory and experiments, *Acta Mater.*, **45**, 1307-1321, 1997.
- [3] Hull, D., ve Cylene, T.W., *An introduction to composite materials*, Cambridge University Press, 133-138, 1996.
- [4] Niino, M., Hirai, T. ve Watanabe, R., *J. Japan Soc. Comp. Mater.*, **13**, 257-264, 1987, Hirai, T., *Functional gradient materials science and technology*, (Ed. Brook, R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel-Cambridge, Tokyo, 295-337, 1996.
- [5] Hirai, T., *Research Report*, 1998, Grant-in-aid for scientific research on priority area, No. 274, The Ministry of Education Science, Japan, 1998.
- [6] Ruigang, W., Wei, P., Mengning, J., Jian, M. ve Yongming, L., "Investigation of the physical and mechanical properties of hot-pressed machinable $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{h-BN}$ composites and FGM", *Materials science and engineering*, B **90**, **26**, 268, 2002.
- [7] Ellen, M., Carillo, H. ve Carpenter, D.R., Dense layered $\text{MoSi}_2 / \text{SiC}$ functionally graded composites formed by field-activated synthesis, *J. Am. Cer. Soc.*, **84**, **5**, 962-968, 2001.
- [8] Hirai, T., *Functional Gradient Materials*, *Mater. Sci. and Tech.*, / Ed. Brook, R.C., **17B**, Weinheim-NewYork, Basel-Cambridge, Tokyo, 1295-1337, 1996.
- [9] Takahashi, H., Hashida. T., Development of an Evolution Method for Functionally Graded Materials, *Jap. Soc. Mech. Eng., Inter. J. Series I*, **33**, 282-287, 1990.
- [10] *Functionally Graded Materials in the 21st Century*, Ed. Ichikawa, K., Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [11] Zhao, C., Vleugels, J., Vanderperre, L., Basu, B. ve Van Der Biest, O., Y-TZP / Ce- TZP, Functionally graded composite, *J. of Mater. Sci. Letters*, **17**, 1453-1455, 1998.

- [12] Ekstrom, T. ve Nygren, M., SiAlON ceramics, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 259-276, 1992.
- [13] Arık, H. ve Sarıtaş, S., Silisyum nitrür tipi seramiklerin üretilebilmesi ve mekanik özellikleri, I. Ulusal Toz Metalurjisi Konferansı Bildiri Kitabı, 247-261, 1996.
- [14] Walls, A.P. ve Thompson, P.D., Reaction mechanism in the formation of calcium yttria α - β -SiAlON composites, Wolfson Laboratory, Department of Metallurgy and Engineering Materials University of Newcastle Upon Tyne.
- [15] Chen, L., Kny, E. ve Gronoth, G., SiAlON ceramic with gradient microstructures, Surface and Coating Technology, 100-101, 320-323, 1998.
- [16] Jang, X. ve Kang, L., Formation of α -SiAlON layer on β -SiAlON its effect on mechanical properties, J. of Am. Cer. Soc., **81**, 1907-1912, 1998.
- [17] Bitterlich, B. ve Heinrich, J. G., Aqueous tape casting of silicon nitride, J. of the Europ. Cer. Soc., **22**, 2427-2434, 2002.
- [18] Lackey, W.J., Proceeding of the 1st International Symposium on Ceramic Component for Engine, Ed., Somiya, S., Kanai, E. ve Anda, K., 770, 1986.
- [19] Yano Research Institute Ltd., Fine Ceramic Edition, 1984.
- [20] Kuşhan, Ş.R., Si₃N₄ Başlangıç tozlarının α -SiAlON seramiklerinin mikroyapısına etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 2000.
- [21] Geçkinli, E., İleri Teknoloji Malzemeler, İ.T.Ü Matbaası, 1992.
- [22] Schwartz, M.M., Handbook of structural ceramics, Mc Graw-Hill, Inc, 1992.
- [23] Gaucker, L.J., Processing and Properties of Advanced Structural Ceramics, High-Tech. Ceramics: Viewpoints and Perspectives, Ed. By Gernot Kostorz, Published by Academic Press Limited, **61**, 1989.
- [24] Gitzen, W.H., Alumina as a Ceramic Material, J. of Am. Cer. Soc., 1970.
- [25] Reed, J.S., Principles of Ceramics Processing, Alfred, New York, 1994

- [26] Lee, W.E. ve Rainforth, W.M., Ceramic microstructure and processing, Chapman and Hall, London, 338, 1994.
- [27] Petzow, G. ve Herrmann, M., Silicon nitride ceramics, structure and bonding,. 102, Springer-Verlag Heidelberg, 2002.
- [28] Jack, K.H., SiAlONs and related nitrogen ceramics for industrial application, Printed in the chemical industry, Published by Ellis Horwood Limited, Chichester, 1982.
- [29] Mandal, H., Heat treatment of SiAlON ceramics, Doktora Tezi, University of Newcastle Upon Tyne, 1992.
- [30] Grun, R., The Growth of β -Si₃N₄ single crystals, ACTA Crystallogr., B35, 800, 1979.
- [31] Jack, K.H., The characterization of α -SiAlONs and the α - β relationships in SiAlONs and silicon nitrides, Progress in Nitrogen Ceramics (Ed: Riley,F.L.), Nato ASI Series, Series E, Applied Science – no 65, Martinus Nijhoff Publishers, The Hauge, The Netherlands, 45, 1983.
- [32] Izhevskiy, V.A., Genoza, Z.A. ve Aldinger, F., Progress in SiAlON ceramics, J. of the Europ. Ceram. Soc., **20**, 2275-2295, 2000.
- [33] Hampshire, S., Park, H.K., Thompson, D.P. ve Jack, K.H., α -SiAlON ceramics, Nature, **274**, 880, 1978.
- [34] Jack, K.H., Review SiAlONs and related nitrogen ceramics, J. Mater. Sci., **11**, 1135, 1976.
- [35] Günay, E. ve Günay, V., Mühendislik malzemeleri olarak SiAlON'lar, 5. Denizli Malzeme Sempozyumu, 1993.
- [36] Hayama, S., Takakuni, N., Ozawa, M. ve Suzuki, S., Mechanical properties and microstructure of reaction sintered β -SiAlON ceramics prepared by slip casting method, J. Mater. Sci., **32**, 4973, 1997.
- [37] Jack, K.H., Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics (Ed. Hampshire, S.), Elsevier Applied Science, Elsevier UK, 1986.
- [38] Lewis, M.H. ve Lumby, R.J., Microstructural engineering ceramics for high temperature application, Powder Met., **26**, 73, 1983.

- [39] Ekstrom, T. ve Kall, P.O., Dense single-phase β -SiAlON ceramics by glass-encapsulated hot isostatic pressing, *J. Mat. Sci.*, **24**, 1853, 1989.
- [40] Kurama, S., α -SiAlON faz bölgesinin tespiti ve mikroyapı karakterizyonu, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, 2003.
- [41] Oyama, Y. ve Kamigaito, D., *Yogyo-Kyokai-Shi*, **80**, 327, 1972.
- [42] Thompson, D.P., Korgul, P. ve Hendry, A., SiAlON X-Phase, progress in nitrogen ceramics, Ed : Riley, 375, 1983.
- [43] Klemm, H., Hermann, M., Reich, T. ve Schubert, C., High temperature properties of mixed α / β - SiAlON ceramics, *J. of Am. Cer. Soc.*, 1141-1148, 1998.
- [44] Mandal, H., Thompson, D.P. ve Ekstrom, T., Reversible $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON transformation in heat-treated SiAlON ceramics, *J. Eur. Cer. Soc.*, **12**, 421, 1993.
- [45] Shinagawa, K. ve Hirashiwa, Y., *Materials Science Forum*, 308-311, 1041, 1999.
- [46] Laux, T., Killinger, A., Auweter-Kurtz, M., Gadow, R. ve Wilhelmi, H., Functionally graded materials for high temperature applications for space planes, 5th International Symposium on Functionally Graded Materials, Dresden, Germany, October, 26-29, 1998.
- [47] Moro, A., Kuroda, Y. ve Kusaka, K., Development status of reusable high-performance engines with functionally graded materials, *Acta Astronautica*, 1-6, 2001.
- [48] Sarraute, S., Sorensen, O.T. ve Hansen, E.R., Fabrication process for barium titanate-ferrite functionally graded ceramics, *J. of the Europ. Ceram. Soc.*, **18**, 759-764, 1998.
- [49] Çalış, N., Fonksiyonel aşamalı SiAlON seramikleri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 2004.
- [50] Rodel, J., Functionally graded materials concepts and applications, www.bcrc.be/M8
- [51] Sarkar, P., Datta, S. ve Nicholson, P.S., Functionally graded ceramic / ceramic and metal / ceramic composites by electrophoretic deposition, *Composites Part B*, 49-56, 1997.

- [52] Droschel, M., Hoffmann, M.J., Oberacker, R. ve Both, H.V., SiC-ceramics with tailored porosity gradients for combustion chambers, *Key Engineering Materials*, **175-176**, 149-162, 2000.
- [53] Gao, J.W. ve Wang, C.Y., Transport phenomena during solidification processing of functionally graded composites by sedimentation, *J. of Heat Transfer*, 123, 2001.
- [54] Bartolome, J.F., Moya, J.S. ve Requena, J., Fatigue crack growth behavior in mullite / alumina functionally graded ceramics, *J. of Am. Cer. Soc.*, **81**(6), 1502-1508, 1998.
- [55] Hirai, T., Emergent process methods for high technology ceramics: Davis, R., Palmour, F., III. *Mater. Sci. Resear. Series*, **17**, 329-345, 1984.
- [56] Mistler, R.E. ve Twinname, E.R., *Tape Casting, Theory and Practice*, Published by the American Ceramic Society, Westerville, OH, 2000.
- [57] Howatt, G.N., Breckenridge, R.G. ve Brownlow, J.M., Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors, *J. of Am. Ceram. Soc.*, **30** (8), 237-42, 1947.
- [58] Hayashi, T., Surface chemistry of ceramic shaping processes, 16-36, in *FC Annual Report for Overseas Readers*, Japan Fine Ceramic Association, 1991.
- [59] Schuetz, J.E., Khoury, I.A. ve Di Chiara, R.A., Water-based binder for tape casting, *ceramic industry*, **129**, 42-44, 1997.
- [60] Mistler, R.E., Tape casting the basic progress for meeting the needs of the electronic industry, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69**, 6, 1022-1026, 1990.
- [61] Kim, D.H., Lim, K.Y., Paik, U. ve Jung, Y.G., Effects of chemical structure and molecular weight of plasticizer on physical properties of green tape in BaTiO₃ / PVB system, *J. of the Europ. Ceram. Soc.*, **24**, 733-738, 2004.
- [62] Shanefield, D.J., *Organic additives and ceramic processing*, Second Edition, Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [63] Sanders, W.A., Kiser, J.D. ve Freedman, M.R., Slurry processing consolidation of silicon nitride, *Am. Ceram. Soc. Bull*, **68**, 1836, 1989.

- [64] Xu, X., Oliveria, M. ve Ferreira, M.F., Effect of solvent composition on dispersing ability of reaction SiAlON suspensions, *J. of Colloid and Inter. Sci.*, **1259**, 391-397, 2003.
- [65] Mecholsky, N. ve Bhullar, P., Dispersion studies, Nasa Sharp Plus, Advanced Materials Laboratory, 2000.
- [66] Tormey, E.S., Robinson, L.M., Cannon, W.R., Bleir, A. ve Bowen, H.K., Adsorbtion of dispersants from non-aqueous solutions, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 669, 1986.
- [67] Fukada, Y. ve Nicholson, P.S., The role of Si-O species in the colloidal stability of silicon-containing ceramic powder, *J. the Europ. Cer. Soc.*, **24**, 17-23, 2004.
- [68] Sigmund, W.M., Bell, N.S. ve Bergström, L., Novel processing methods for advanced ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(7), 1557-1574, 2000.
- [69] Tseng, W.J. ve Li, S-Y., Effect of polysaccharide polymer on sedimentation and rheological behavior of aqueous BaTiO₃ suspensions, *J. of Materials Processing Technology*, **142**, 408-414, 2003.
- [70] Wang, L., Sigmund, W. ve Aldinger, F., A novel class of dispersant for colloidal processing of Si₃N₄ in non-aqueous media, *J. of Mater. Sci. Letters*, **40**, 14-17, 1999.
- [71] Ramachanra Rao, R., Roope, H.N. ve Kanan, T.S., The characterization of aqueous silicon slips, *J. the Europ. Cer. Soc.*, **19**, 2763-71, 1999.
- [72] Publication No. 20080884B, Butvar, Polyvinly butral resin, Monsanto Company, St. Louis, MO, 1994.
- [73] Lewis, J.A., Colloidal chemistry of ceramics, *J. of Am. Cer. Soc.*, **83**(10), 2341-2359, 2000.
- [74] Guierrez, C.A. ve Moreno, R., Interparticle potentials in non-aqueous silicon nitride suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** (1), 59-64, 2003.
- [75] Demirci, O., Slip casting and rheology of boron carbide-silicon carbide composites, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu University, 2004.
- [76] Açıkbash, N.Ç., Suvacı, E. ve Mandal, H., Fabrication of functionally graded SiAlON ceramics by tape casting, *J. of Am. Cer. Soc.*, Baskıda

- [77] Bulic, F.I., Korb, G., Sajgalik, P. ve Lences, Z., Gradient structures in SiAlON's for improved cutting performance, Key Eng. Mat., 2004.
- [78] Shen, Z. ve Nygren, M., Laminated and functionally graded materials prepared by spark plasma sintering, Key Eng. Mat., **206-213**, 2155-2158, 2002.
- [79] Jiang, X. ve Kang, L., Formation of α -SiAlON layer on β -SiAlON its effect on mechanical properties, J. of Am. Cer. Soc., **81**, 1907-1912, 1998.
- [80] Huang, L.P., Sun, X.W., Gao, L., Mandal, H. ve Thompson, D.P., The densification behavior and reaction sequence of Sm₂O₃ densified α - β -SiAlON ceramics, Euro. J. Solid State Inorg. Chem., **31**, 895-907, 1994.
- [81] Mandal, H. ve Thompson, D.P., Control of properties by $\alpha \leftrightarrow \beta$ SiAlON phase transformation, II. International Ceramic Congress Proceedings Book, Ed. Dr. M. Lütfü Öveçoğlu ve Dr. Harun Yaparlar, Engineering Ceramics, **2**, 208-217, 1994.
- [82] Ekstrom, T. ve Ingelstrom, N., Characterization and properties of SiAlON materials. In Non Oxide Technical and Engineering Ceramics, Ed. S. Hampshire, Elsevier Applied Science, London, 231, 1986.
- [83] Wild, S., Grieseso, P. ve Jack, K.H., Special ceramics, **5**, 385, Ed. by P. Popper, British Ceramic Research Association, Stoke-on Trent U.K., 1972.
- [84] Weiss, J., Silicon nitride ceramics, composition, fabrication parameters and properties, Annual. Rev. Mater. Sci., **11**, 381-399, 1981.
- [85] Jack, H. ve Wilson, W.I., Ceramics based on the Si-Al-O-N and related systems, Nature (London), Phys. Sci., **238**, 28-29, 1972.
- [86] Tanaka, I., Nasu, S., Adachi, H., Miyamoto, Y. ve Nihara, K., Electronic structure behind the mechanical properties of β -SiAlONs, Acta Metal Mater., **40**, 8, 1995-2001, 1992.
- [87] Lange, F.F., Fabrication reliability of ceramics: controlling flaw populations, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **60**, Ed. by R. Stokes and Y. Yen, 143-152, 1986.

- [88] Jean, J.M. ve Wang, H.R., Dispersion of aqueous barium titanate suspensions with ammonium salt of polymethacrylic acid, *J. of Am. Cer. Soc.*, **81**, 6, 1589-1599, 1998.
- [89] Houivet, D., El Fallah, J. ve Haussonne, J.M., Dispersion and grinding of oxide powders into an aqueous slurry, *J. of Am. Cer. Soc.*, **85**, 2, 2002.
- [90] Derjaguin, B.V. ve Landau, L.D., *Acta Physicochem., USSR*, **14**, 633, 1941.
- [91] Verwey, E.J.W. ve Overbeek, J.T.G., *Theory of the stability of lyophilic colloids*, Elsevier, New York, 1948.
- [92] Verwey, E.J.W. in: J. Alexander (Ed.), *Colloid Chemistry, Theoretical and Applied*, 3, Reinhold Publication, New York, 1950.
- [93] Hartley, P.G., Larson, I. ve Scales, P.G., Electrokinetic and direct force measurements between silica and mica in dilute electrolyte solution, *Langmuir*, **13**, 2207-2214, 1997.
- [94] Butt, H.J., Measuring electrostatic, van der waals and hydration forces in electrolyte solutions with an atomic force microscope, *Biophys J.*, **60**, 1438, 1991.
- [95] Bergstrom, L., Shear thinning and shear thickening of concentrated ceramic suspensions, *colloids and surfaces*, **133**, 151-155, 1998.
- [96] Bergstrom, L., in: R. Pugh, L. Bergström (Eds.), *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramic Processing*, Dekker, New York, 193, 1994.
- [97] Oda, K., Mizuta, H., Shibasaki, Y. ve Ohshima, K., Slip casting of silicon nitride and mechanical properties of sintered bodies (Part I), *J. Ceram. Soc. Jap.*, **100**, 708, 1992.
- [98] Tsudo, H., Sashida, K., Yamakawa, T. ve Miyata, N., J., Slip casting of SiAlON for pressureless sintering, *J. Mater. Sci.*, **33**, 2889, 1998.
- [99] Van Der Heijde, J.C.T., Terpstra, R.A., Van Rutten, J.W.T. ve Metselaar, R., Total aqueous processing of carbothermally produced β -SiAlON, *J. the Europ. Cer. Soc.*, **17**, 319, 1997.

- [100] Kudyba-Jansen, A., Almeida, M., Laven, J., Van Der Heijde, J.C.T., Hintzen, H.T. ve Metselaar, R., Aqueous processing of carbothermally prepared Ca- α -SiAlON and β -SiAlON powders: powder and suspension characterization, *J. the Europ. Cer. Soc.*, **19**, 2711, 1999
- [101] Oliverira, M.I.L.L., Chen, K. ve Ferreira, J.M.F., Influence of powder pre-treatments on dispersion ability of aqueous silicon nitride based suspensions, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 2413-2421, 2001.
- [102] Laarz, E., V. Zhmud, B. ve Bergstrom, L., Dissolution and deagglomeration of silicon nitride in aqueous medium, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 10, 2394-2400, 2000.
- [103] Chartier, T., Streicher, E. ve Boch, P., Phosphate esters as dispersants for the tape casting as dispersants for the tape casting of alumina, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 1653-1655, 1987.
- [104] Russel, W.B., Savilla, D.A. ve Showalter, R., *Colloidal Dispersions*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U.K., 119-277, 1989.
- [105] Wen, C.S., *The fundamentals of aerosol dynamics*, World Scientific Publishing, Singapore, 105-148, 1996.
- [106] Dhont, J.K.G., *An introduction to dynamics of colloids*, Elsevier, Amsterdam, 444-490, 1996.
- [107] Timms, L.A. ve Ponton, C.B., Processing of Al₂O₃ / SiC nanocomposites-part-I: aqueous colloidal processing, *J. of the Europ. Cer. Soc.*, **22**, 1553-1567, 2002.
- [108] Dai, J.Q., Huang, Y. ve Xie, Z-P., The effect of acid-cleaning and calculation on the rheological properties of concentrated aqueous suspensions of Si₃N₄ powder, *J. of Am. Cer. Soc.*, baskıda
- [109] Dai, J.Q., The effects of surface characterization of silicon nitride powders on preparation of concentrated suspensions and properties of sintered ceramics, PhD Thesis, Tsinghua University, Beijing, China, 2001.

- [110] Castanho, S.M. ve Moreno, R., Rheological properties of silicon nitride aqueous casting slips, In Third Euro-Ceramics, Ed. P. Duran ve J.F. Fernandez, Faenza Edritice Iberica, Castellon de la Plana, 513, 1993.
- [111] Albono, M.P. ve Garrido, L.B., Influence of yttria-alumina surface coating on the colloidal processing of silicon nitride slips, *Ceram. Int.*, **29**, 829-836, 2003.
- [112] Chaari, K., Bouaziz, J. ve Bouzoita, K., Rheological behavior of organic suspensions of fluorapatite, *J. of Colloid and Int. Sci.*, **285**, 469-475, 2005.
- [113] Papo, A., Piani, L. ve Ricceri, R., Sodium tri polyphosphate and polyphosphate as dispersing agents for kaolin suspensions: rheological characterization, *A: Physicochemical and Eng. Aspects*, **201**, 219-230, 2002.
- [114] Hyatt, T.P., Electronics: Tape casting, roll compaction, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **74**, 100, 56-59, 1995.
- [115] Rosen, A., Tape casting of ceramic green tapes for multilayer device processing in: J-H. Jean, T.K. Gupta, K.M. Nair, K. Niwa (Eds.), *Multilayer electronic ceramic devices in Ceramic Transactions*, **97**, The Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 103-121, 1998.
- [116] Luo, X.J., Zhang, B.L., Li, W.L. ve Zhuang, H.R., Preparation of aluminum nitride green sheets by aqueous tape casting, *Ceramic International*, Baskıda.
- [117] Pagnoux, C., Chartier, T., De Granja, M.F., Doreu, F., Ferreira, J.M. ve Baurnard, J.F., Aqueous suspensions for tape casting based on acrylic binders, *J. of the Europ. Cer. Soc.*, **18**, 241-247, 1998.
- [118] Hotza, D. ve Greil, P., Review: Aqueous tape casting of ceramic powders, *Mat. Sci. Eng.*, A202, 206-217, 1995.
- [119] Snijkers, F., De Wilde, A., Mullens, S. ve Luyten, J., Aqueous tape casting of yttria stabilised zirconia using natural product binder, *J. of the Europ. Cer. Soc.*, **241**, 107-110, 2004.

- [120] Greenwood, R., Roncari, E. ve Galassi, C., Preparation of concentrated aqueous alumina suspensions for tape casting, *J. of the Europ. Cer. Soc.*, **17**, 1393-1401, 1997.
- [121] Xu, X., Oliveria, M.I.L.L. ve Ferreira, J.M.F., α -SiAlON ceramics obtained by slip casting and pressureless sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 2, 366-68, 2003.
- [122] Xu, X., Huang, L.P., Oliveira, M.I.L.L. ve Ferreira, J.M.F., Study on slip casting reaction SiAlON suspensions, *Key Eng. Mat.*, **224-226**, 673-78, 2002.
- [123] Huzzard, R.J. ve Blackburn, S., Slip flow in concentrated alumina suspensions, *Powder Technology*, **97**, 118-123, 1997.
- [124] Roosen, A., Basic requirements for tape Casting of ceramic powders, In *Ceram. Transactions, 1B: Ceramic Powder Science*, *J. of Am. Cer. Soc.*, Westerville, OH, 675-692, 1988.
- [125] Mistler, R.E., Shanefield, D.J. ve Runk, B., In *Ceramic processing before firing*, Ed. G.Y. Onoda ve L.I. Hench, Wiley, New York, 411, 1978.
- [126] Guangneng, Z., Yonggang, W. ve MA, J., Bingham plastic fluid flow model for ceramic tape casting, *Mater. Sci. Eng.*, A337, 274-80, 2002.
- [127] Otsubo, Y., Rheology of colloidal suspensions flocculated by reversible bridging, *Chemical Eng. Science*, **56**, 2939-2946, 2001.
- [128] Hirosaki, N., OKADA, A. ve Mitomo, M., Effect of oxide addition on the sintering and high temperature strength of Si_3N_4 containing Y_2O_3 , *J. of Mater. Sci.*, **25**, 1872-1876, 1990.
- [129] Campbell, P., Laoui, T., Celis, J.P. ve Van Der Biest, O., The influence of intergranular phases on the tribological performance of SiAlONs, *Mater. Sci. Eng.*, A207, 72-86, 1996.
- [130] Dölekçekiç , E., Tane sınırı fazı azaltılmış α - β -SiAlON seramikleri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 1999.
- [131] Mandal, H., Thomson, P.D. ve Jack, H.K., $\alpha \leftrightarrow \beta$ phase transformation in silicon nitride and SiAlONs, *Key Eng. Mater.*, **159-160**, 1-10, 1999.

- [132] Ceylan, A., Lanthanum titanate as an interphase material in alumina based composites, New Mexico Institute of Mining and Technology, 1998.
- [133] Yuping, Z., Dongliang, J. ve Greil, P., Tape casting of aqueous Al₂O₃ slurries, J. of the Europ. Cer. Soc., 20, 2000.
- [134] Jingxiam, Z., Dongliang, J., Weisensel, L. ve Greil, P., Binary solvent mixture for tape casting of TiO₂ sheets, J. of the Europ. Cer. Soc. **24**, 147-155, 2004.
- [135] Gutierrez, C.A. ve Moreno, R., Tape casting of non-aqueous silicon nitride slips, J. of the Europ. Cer. Soc., **20**, 1527-1537, 2000.
- [136] Xu, X., Mei, S. ve Ferreira, J.M.F., Fabrication of α -SiAlON sheets by tape casting and pressureless sintering, Department of Ceramics and Glass Engineering, CICECO, University of Aveiro, Portugal.
- [137] Zhang, G., Wang, Y. ve Ma, J., Bingham plastic fluid flow model for ceramic tape casting, Mat. Sci. and Eng. A337, 274-280, 2002.
- [138] Paik, U., Hackley, V.A., Choi, S.C. ve Jung, Y.G., The effect of electrostatic repulsive forces on the stability of BaTiO₃ particles suspended in non-aqueous media, Colloids and Surfaces A, **135**, 77-88, 1998.
- [139] Moreno, R., The role of slip additives in tape casting technology, Am. Ceram. Soc. Bull. **71**(10), 1521-1531, 1992.
- [140] Moreno, R., The role of slip additives in tape-casting technology: Part II- Binders and plasticizers, Am. Ceram. Soc., Bull., **71**(11), 1647-1657, 1992.
- [141] Song, J.K., Um, W.S., Lee, H.S., Kong, M.S., Chung, K.W. ve Park, J.H., Effect of polymer molecular weight variation on PZT slip for tape casting, J. of the Europ. Cer. Soc., **20**, 685-688, 2000.
- [142] Prabhakaran, K., Narayanan, A. ve Pavithran, Cardanal as a dispersant plasticizer for an alumina/toluene tape casting slip, J. of the Europ. Cer. Soc., **21**, 2873-2878, 2001.

- [143] Lim, K.Y., Kim, D.H., Paik, U. ve Kim, S.H., Effect of the molecular weight of poly(ethylene glycol) on the plasticization of green sheets composed of ultrafine BaTiO₃ particles and poly(vinyl butral), Mater. Res. Bull., **38**, 1021-1032, 2003.
- [144] Safety Data, <http://www.dbp-facts.com/index.asp?page=3>
- [145] Fisher, M.L. ve Lange, F.F., Rheological behavior of slurries and consolidated bodies containing mixed silicon nitride networks, J. Am. Cer. Soc., **83**(8), 861-867, 2000.
- [146] Allen, S.G. ve Bevington, J.C., Comprehensive polymer science, 2. Pergamon Press, Oxford, 1989.
- [147] Jack, K.H., Review SiAlON and related nitrogen ceramics, J. Mater. Sci., **11**, 1135, 1976.
- [148] Xu, X., Oliveria, M.I.L.L. ve Ferreira, J.M.F., Slip casting of reaction SiAlON bodies in organic media, J. of Mater. Sci. Letters., **20**, 2043-44, 2001.
- [149] Jack, K.H., Silicon nitride, SiAlONs and related ceramics, Sci. Ceram., **11**, 125, 1981.
- [150] Suzuki, S., Nasu, T., Hayama, S. ve Ozama, M., Mechanical and thermal properties of β -SiAlON prepared by a slip casting method, J. Am. Cer. Soc., **79**, 1685, 1996.
- [151] Jones, M.I., Hirao, K., Hideki, H., Yukihiko, Y. ve Kanzaki, S., Wear properties of Y- α/β -composite SiAlON ceramics, J. of the Europ. Cer. Soc., **23**, 1743-1750, 2003.
- [152] Mandal, H. ve Hoffmann, M., Hard and tough α -SiAlON ceramics, II. international symposium on nitrides, Limerick, Ireland, 9-11th, June, 1998.
- [153] Hirai, T., Functionally gradient materials, Materials Science and Technology, Ed. Brook R.J., 17B, Weinheim-New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 295-337, 1996.

- [154] Kawasaki, A. ve WATANABE, R., Functionally gradient materials (Pro. 2nd Int. Symp. On Functionally Graded Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A., Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., Ceramic Transactions, **34**, 157-164, 1993.
- [155] Schwartz, M., Handbook of structural ceramics, Mc Graw Hill., Inc., **4**, 37-38, 1992.
- [156] Carillo-Heion, E.M. ve Carpenter, R.D., Dense layered MoSi₂/SiC functionally graded materials, Design, processing and applications, <http://wkap.nl/prod/b/0-412-60760-3>
- [157] Cawley, J.D. ve Liu, Z., Applying tape casting to layered manufacturing processes, Ceram. Industry, 42-48, 1998.
- [158] Gurak, N.R., Jostly, P.L. ve Thompson , R.J., Properties and uses of synthetic emulsion polymer as binder in advanced ceramics processing, Am. Ceram. Soc., Bull., **60**, 1022,-1026, 1990.
- [159] Kristofferson, A. ve Carlstrom, E., Tape casting of alumina in water with an acrylic latex binder, J. Europ. Ceram. Soc., **17**, 289-297, 1997.
- [160] Evans, A.G. ve Charles, E.A., Fracture toughness determinations by indentation, J. Am. Ceram. Soc., **59**, 371, 1971.
- [161] Ring, T.A., Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis, Academic Press, 1985.
- [162] Paveen, G.N. ve Reddy, J.N., Nonlinear transient thermoplastic analysis of functionally graded ceramic-metal plates, Int. J. Solids Structures, **35-33**, 4457-4476, 1998.
- [163] Juthamas, J. ve Padture, N.P., Hertzian-crack suppression in ceramics with elastic-modulus-graded surfaces, J. Am. Ceram. Soc., **81**, 9, 2301-2308, 1998.
- [164] Becker, T. ve Cannon, L., Modelling of the fracture properties of brittle functionally graded material, <http://www.Lbl.gov/Ritchle/Programs/FGM/-3k> (1999).
- [165] Miyamoto, Y., Kayser, W.A., Rabin, B.H. Kawasaki, A. ve Ford, R.G., Functionally graded materials, design, processing and applications, <http://www.wkap.nl/prod/b/0-412-60760-3>

- [166] Jingxiam, Z., Dongliang, J., Weisensel, L. ve Greil, P., Binary solvent mixture for tape casting of TiO₂ sheets, *J. of the Europ. Cer. Soc.*, **24**, 147-155, 2004.
- [167] Yeo, J.G., Jung, Y.G. ve Choi, S.C., Design and microstructure of ZrO₂/sus316 functionally graded materials by tape casting, *J. of Mater. Sci. Letters*, **37**, 304-311, 1998.
- [168] Mandal, H., Kara, F., Turan, S. ve Kara, A., Performance of new α - β -SiAlONs in turning operations, 7th conference of Europ. Cer. Soc., **206-215**, 928-933, 2002.
- [169] Riley, F.L., Silicon nitride and related materials, *J. of Am. Cer. Soc.*, **83**,2, 245-265, 2000.
- [170] Jack, K.H., SiAlON tool materials, The Metal Soc., 1982.
- [171] Praveen, G.N. ve Reddy, J.N., Nonlinear transient thermoplastic analysis of functionally graded ceramic-metal plates, *Int. J. Solids Structures*, **35** (33), 4457-4476, 1998.
- [172] Chu, J., Ishibashi, H., Hayahi, K., Takebe, H. ve Morinaga, K., Slip casting of continuous functionally gradient material, *J. of the Japanese Cer. Soc.*, **101**(7), 841-844, 1993.
- [173] Koizumi, M., FGM activities in japan, *Composite Part B*. 28B, 1-4 (1997), Hirai, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), 17B, Weinheim-Newyork, Basel, Cambridge, Tokyo, 295-337, 1997.
- [174] Bitterlich, B., Lutz, C. ve Roosen, A., Rheological characterization of water-based slurries for the tape casting process, *Cer. Int.*, **28**, 675-683, 2002.
- [175] Patel, J.K. ve Thompson, D.P., (1989) in 3rd Int. Symp., *Ceramic Materials and Components for Engines*, Ed. by Tennery, V.J., 1990.
- [176] Nordberg, L., Shen, Z., Nygren, M. ve Ekstrom, T., On the extension of the α -SiAlON solid solution range and anisotropic grain growth in Sm-doped α -SiAlON ceramics, *J of the Europ. Cer. Soc.*, **17**, 575, 1996.

- [177] Mandal, H. ve Thompson, D.P., *Fourth Euro Ceramics*, Ed. Galassi, C., Gruppo Editoriale Faenza Editrice, Faenza, 327, 1995.
- [178] Zhao, R. ve Cheng, Y.-B., Phase transformation in Sm ($\alpha+\beta$)-SiAlON ceramics during post-sintering heat treatments, *J. of the Europ. Cer. Soc.*, **15**, 1221, 1995.
- [179] Zhao, R., Cheng, Y-B. ve Drennan, J., Microstructural features of the α -SiAlON phase transformation, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, 529, 1996.
- [180] Falk, L.K.L., Shen, Z. ve Ekstrom, T., *Fourth Euro Ceramics*, Ed. Galassi, C., Gruppo Editoriale Faenza Editrice, Faenza, 163, 1995.
- [181] Shen, Z., Ekstrom, T. ve Nygren, M., Temperature stability of samarium- doped alpha-SiAlON ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, 43-53, 1996.
- [182] Laarz, E., Meurk, A., Yanez, J.A. ve Bergstrom, L., Silicon nitride colloidal probe measurements: Inter particle forces and the role of surface-segment interactions in polyacrylic acid adsorption from aqueous solution, *J. of Am. Cer. Soc.*, **84**, 8, 1675-1682, 2000.
- [183] Yoon, D.H. ve Lee, B.I., Effects of passivation for barium ion leaching using dispersant on aqueous barium titanate tape properties, *J. of the Europ. Cer. Soc.*, Baskıda