

**YAŞ ÖĞÜTME TEKNİĞİ İLE HAZIRLANAN SİALON  
NANO TOZLARININ SİTERLEME VE  
MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Onur ESER

Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı

Ocak-2010

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**Onur Eser'in Yaş "Öğütme Tekniği İle Hazırlanan SiAlON Nano Tozlarının Sinterleme Ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi"** başlıklı **İleri Teknolojiler** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 07.01.2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<b>Adı-Soyadı</b>	<b>İmza</b>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. SEMRA KURAMA	.....
Üye	: Prof. Dr. HÜSEYİN ÖZDAĞ	.....
Üye	: Doç. Dr. ALPAGUT KARA	.....

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

**Enstitü Müdürü**

# ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

## **YAŞ ÖĞÜTME TEKNİĞİ İLE HAZIRLANAN SiAlON NANO TOZLARININ SİNERLEME VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Onur ESER**

**Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Semra KURAMA  
2010, 59 Sayfa**

Bu çalışmada, nano boyutlu  $\alpha$  ve  $\beta$ -SiAlON tozlarının yüksek hızlarda yaş öğütme tekniği ile öğütülerek hazırlanması hedeflenmiştir. En verimli öğütme sisteminin tespiti için farklı öğütme süreleri ve ortamlar (etanol, toluen ve metil etil keton, dağıtıcı olarak ise oleik asit, fosfat ester, polietilen glikol 8000 ve polivinil pirolidon) üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Öğütülen tozlar dinamik ışık saçınımı (DLS), taramalı elektron mikroskobu (SEM), BET yüzey alanı ölçme metodu ve x-ışınları analizi ile karakterize edilmiş ve geleneksel yöntemle hazırlanan tozlardan üretilen numuneler ile karşılaştırılmıştır.

Nano tozlardan üretilen numunelerin, geleneksel yöntemle üretilen tozlara göre daha düşük sıcaklıkta ve daha az katkı maddesi ilavesi ile sinterlenebildiği tespit edilmiştir. Sonuçlar yoğunluk, faz kompozisyonu, mikroyapı ve mekanik özellikler göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** SiAlON, Öğütme, Sinterleme, Mekanik Özellikler

## **ABSTRACT**

**Master of Science Thesis**

### **INVESTIGATION OF SINTERING AND MECHANICAL PROPERTIES OF SiAlON NANO POWDERS PRODUCED BY WET MILLING PROCESS**

**Onur ESER**

**Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Advanced Technologies Program**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Semra KURAMA  
2010, 59 Pages**

The aim of this study was, to produce nano-sized  $\alpha$  and  $\beta$ -SiAlON starting powders by wet milling at elevated speeds. Different milling times and mediums (Methyl ethyl keton, ethanol and toluene as medium, polyethyleneglicol, oleic acid, sodium tripolyphosphate and polyvinylpyrrolidon as dispersants) were performed for the determination of the most efficient milling system. The milled powders were characterized by dynamic light scattering (DLS), scanning electron microscope (SEM), BET and X-ray diffraction (XRD) measurements and the results were compared to powders produced by conventional method.

The samples produced from nano powders were sintered at lower degrees and with fewer amounts of additive than that of the conventional powders. The results were discussed using the relationship between density, phase composition, microstructure and mechanical properties.

**Keywords:** SiAlON, Milling, Sintering, Mechanical Properties

## TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında, bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan ve yol gösteren tez danışmanım Doç. Dr. Semra KURAMA'ya, arkadaşlarım Çiğdem ÖZSOY ve Kahraman KESKİNBORA'ya, ayrıca öğrenim hayatım süresince maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen aileme en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tezimin ikinci kısmında  $\beta$ -SiAlON ile ilgili yaptığım çalışmalar sırasında, “Başlangıç Toz Boyutu Düşürülmüş  $\beta$ -SiAlON Seramiklerinin Düşük Sıcaklıklarda Üretilmesi ve Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi” başlıklı proje vasıtasıyla sağladığı maddi imkânlardan dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Onur ESER

Ocak 2010

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>1. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> SERAMİKLER</b> .....	<b>1</b>
1.1. Silisyum Nitrürün Kristal Yapısı.....	2
1.2. Silisyum Nitrürün Sinterlenmesi .....	3
1.3. Sıvı Faz Sinterlemesi.....	5
1.4. Nitrür Seramiklerin Sıvı Faz Sinterlemesi .....	5
1.5. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Seramiklerinin Kullanım Alanları .....	6
1.6. SiAlON Seramikleri .....	7
1.6.1. β-SiAlON Seramikleri.....	7
1.6.2. α-SiAlON Seramikleri.....	9
1.6.3. Katkı Malzeme Türünün Etkileri .....	10
1.6.4. α↔β SiAlON Faz Dönüşümü .....	10
<b>2. NANO SERAMİKLER</b> .....	<b>12</b>
2.1. Nano Boyutta SiAlON Başlangıç Tozlarının Eldesi .....	12
2.2. Nano Boyuttaki Tozlarla Üretilen SiAlON Seramiklerinin Geleneksel Yöntemle Karşılaştırılması .....	14
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>16</b>
3.1. Başlangıç Malzemeleri.....	16
3.2. Toz Hazırlama ve Öğütme .....	17

3.3. Toz Karakterizasyonu .....	18
3.4. Şekillendirme .....	18
3.5. Sinterleme.....	19
3.6. Yoğunluk Ölçümü .....	19
3.7. Faz Karakterizasyonu .....	19
3.8. Mikroyapısal Karakterizasyon .....	20
3.9. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi .....	20
3.10. Oksidasyon Analizleri .....	21
<b>4. DENEYSEL SONUÇLAR.....</b>	<b>23</b>
4.1. Yaş Öğütme Prosesinin SiAlON Seramiklerinin Sinterleme Sıcaklığına Ve Katkı Maddesi Miktarına Etkisi .....	23
4.1.1. Sedimantasyon deneyleri.....	23
4.1.2. $\alpha$ -SiAlON başlangıç tozlarının sinterleme sıcaklığının düşürülmesi .....	26
4.1.3. Tozların karakterizasyonu .....	26
4.1.4. Sinterlenmiş $\alpha$ -SiAlON numunelerinin yoğunlaşma davranışı.....	31
4.1.5. Sinterlenmiş $\alpha$ -SiAlON numunelerinin faz analizleri ve mekanik özellikleri.....	31
4.1.6. Katkı maddesi miktarının $\alpha$ -SiAlON mekanik özelliklerine etkisi.....	33
4.2. Başlangıç Toz Boyutu Düşürülmüş $\beta$ -SiAlON Seramiklerinin Düşük Sıcaklıklarda Üretilmesi ve Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi .....	35
4.2.1. Sedimantasyon deneyleri.....	35
4.2.2. $\beta$ -SiAlON başlangıç tozlarının öğütülmesi .....	38
4.2.3. $\beta$ -SiAlON numunelerinin yoğunluk analizleri .....	48
4.2.4. Katkı maddesi miktarının sinterleme davranışına etkisi .....	49
4.2.5. $\beta$ -SiAlON numunelerinin mikroyapı karakterizasyonu .....	51
4.2.6. Nano tozlardan hazırlanan $\beta$ -SiAlON numunelerinin oksidasyon davranışının incelenmesi .....	51
<b>5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER .....</b>	<b>55</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>57</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1.	Trigonal $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ve hekzagonal $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün kristal yapıları .....	2
1.2	$\text{SiAlON}$ 'un $1400^\circ\text{C}$ 'deki faz diyagramı .....	8
2.1.	Ark termal plazma reaktörü.....	13
3.1	Toz:Bilya:Alkol oranının gösterimi .....	17
3.2.	Vickers indentinin şematik gösterimi.....	21
4.1.	Farklı çözücüler için sedimentasyon yüksekliğinin zamana karşı değişimi .....	24
4.2.	Oleik asit miktarının sedimentasyon yüksekliğine etkisi.....	24
4.3.	STPP miktarının sedimentasyon yüksekliğine etkisi .....	25
4.4.	PEG 8000 miktarının sedimentasyon yüksekliğine etkisi.....	25
4.5.	Öğütme süresi değişen tozların elektron mikroskobu görüntüleri (a) <b>A0</b> .....	26
4.5.	(Devam) Öğütme süresi değişen tozların elektron mikroskobu görüntüleri (b) <b>A10</b> , (c) <b>A20</b> .....	27
4.5.	(Devam) Öğütme süresi değişen tozların elektron mikroskobu görüntüleri (d) <b>A30</b> , (e) <b>A40</b> .....	28
4.6.	Öğütülen tozların XRD analizleri ( $\alpha$ : $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; A:AlN; Y: $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).....	30
4.7.	<b>A0</b> ve <b>A40</b> numunelerinin yoğunluk değerlerinde sıcaklığın etkisi .....	31
4.8.	Sinterlenen numunelerin geri yansımalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) $1850^\circ\text{C}$ 'de sinterlenen <b>A40-5,5</b> , (b) $1940^\circ\text{C}$ 'de sinterlenen <b>A0-6,5</b> numunesi ....	34
4.9.	Farklı çözücüler için sedimentasyon yüksekliğinin zamana karşı değişimi .....	36
4.10.	Oleik asit miktarının sedimentasyon yüksekliğine etkisi.....	36
4.11.	PEG 8000 miktarının sedimentasyon yüksekliğine etkisi.....	37
4.12.	STPP miktarının sedimentasyon yüksekliğine etkisi .....	37
4.13.	PVP miktarının sedimentasyon yüksekliğine etkisi .....	38
4.14.	<b>B0</b> ve <b>BX</b> tozlarının dinamik ışık saçılımı metodu ile tane boyutu dağılımı (a) <b>B0</b> , (b) <b>B5</b> , (c) <b>B10</b> .....	39
4.14.	(Devam) <b>B0</b> ve <b>BX</b> tozlarının dinamik ışık saçılımı metodu ile tane boyutu dağılımı (d) <b>B20</b> , (e) <b>B30</b> , (f) <b>B40</b> .....	40
4.14.	(Devam) <b>B0</b> ve <b>BX</b> tozlarının dinamik ışık saçılımı metodu ile tane boyutu dağılımı (g) <b>B50</b> .....	41
4.15.	Öğütme süresi değişen tozların elektron mikroskobu görüntüleri (a) <b>B0</b> .....	42

4.15.	(Devam) Öğütme süresi değişen tozların elektron mikroskobu görüntüleri (b) <b>B5</b> , (c) <b>B10</b> .....	43
4.15.	(Devam) Öğütme süresi değişen tozların elektron mikroskobu görüntüleri (d) <b>B20</b> , (e) <b>B30</b> .....	44
4.15.	(Devam) Öğütme süresi değişen tozların elektron mikroskobu görüntüleri (f) <b>B40</b> , (g) <b>B50</b> .....	45
4.16.	Öğütülen tozların XRD analizleri ( $\alpha$ : $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ; A: AlN; Y:Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	47
4.17.	Tozların öğütme süresine ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yoğunluklarının değişimi .....	49
4.18.	Sinterlenen numunelerin geri yansımali elektron mikroskobu görüntüleri (a) <b>B0</b> 1825 - %5 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	51
4.18.	(Devam) Sinterlenen numunelerin geri yansımali elektron mikroskobu görüntüleri (b) <b>B5</b> 1725 - %5 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (c) <b>B5</b> 1725 - %3,5 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	52
4.19.	1400 ‘de 24 saat devamlı oksidasyona tabi tutulan numunelerin taramali elektron mikroskobu görüntüleri (a) 1825°C’de sinterlenen <b>B0</b> numunesi, (b) 1725°C’de sinterlenen %3,5 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katkili <b>B5</b> numunesi .....	53

## ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1.	$\alpha$ ve $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün birim hücre parametrelerinin karşılaştırılması .....	3
1.2.	$\text{Si}_3\text{N}_4$ seramiklerinin sinterlenme yöntemleri ile karşılaştırılması .....	4
3.1.	Hammadde spesifikasyonları .....	16
3.2.	$\alpha$ -SiAlON ve $\beta$ -SiAlON kompozisyonları .....	16
4.1.	Öğütülen tozların BET yüzey alanları ve ortalama tane boyutları.....	31
4.2.	Sinterleme sıcaklığının yoğunluk, mekanik özellikler ve faz kompozisyonları üzerine etkisi .....	33
4.3.	<b>A0</b> ile <b>A40</b> numunelerinin yoğunluk, mekanik özellik ve faz oranı değerleri .....	34
5.1.	Dinamik Işın Saçılımı (DLS) metodu ile tane boyutu analizi .....	42
5.2.	Öğütülen $\beta$ -SiAlON başlangıç tozlarının yüzey alanları ve ortalama tane boyutları .....	48
5.3.	<b>B5</b> numuneleri için $\text{Y}_2\text{O}_3$ ilavesinin sinterleme sıcaklığına ve yoğunluğa etkisi.	50
5.4.	Yoğunluk, mekanik özellikler ve katkı maddesi arasındaki ilişki .....	51
5.5.	1300 ve 1400°C'de 24 saat süreyle devamlı oksidasyona tabi tutulan <b>B0</b> ve <b>B5</b> numunelerinin oksit tabakası kalınlıkları ve ağırlık değişimleri.....	55

## 1. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> SERAMİKLER

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

Periyodik tablodaki üçüncü ve dördüncü grup elementlerce oluşturulan kovalent nitrürler iyi bir kovalent karaktere sahiptir. TiN<sub>2</sub>, VN<sub>2</sub> ve diğer arayer nitrürlerde azot (N<sub>2</sub>) kafes yapıda ara boşluklara yerleşmiştir. Metal bağ yapısını muhafaza ettiğinden bu gibi nitrürler metalik özellik gösterirler. Pek çok nitrürün genel kimyası ve temel termodinamik özellikleri çok iyi bilinmekte ve önemli bir araştırma alanı olarak görülmektedir. Seramik olarak nitrürlerin en önemli olanları Si, Al, B ve Ti bileşikleridir. Nitrürlere ilave olarak silisyum ve alüminyumun oksinitrür bileşikleri de önemlidir.

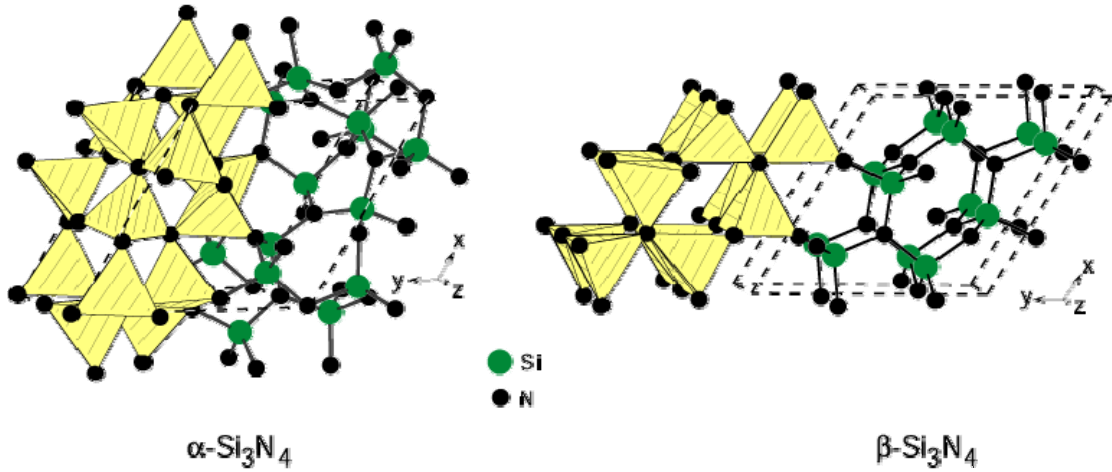
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün bir mühendislik seramiği olarak önemi ilk defa 1957 yılında ortaya konmuş olup, mekanik ve termodinamik özelliklerden dolayı nitrür seramikleri içerisinde en fazla öneme sahip teknolojik seramik malzemedir. Üstün özelliklerinden ve bu özelliklerini yüksek sıcaklıklara kadar koruyabilmesinden dolayı Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seramik malzemelerin kullanım alanları her geçen gün daha da artmaktadır [1].

Silisyum nitrür seramikler sahip oldukları mükemmel özelliklerden dolayı, (sertlik, aşınma direnci, 1800°C'ye kadar kararlılığını koruduğu için düşük ısı genleşme katsayısı, iyi ısı iletkenlik ve mükemmel ısı şok direnci) geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ayrıca yüksek sertlik ve aşınma direncinden dolayı kesici uç ve öğütücü ortam olarak, yüksek sıcaklıklara, kimyasal reaksiyonlara direnç ve yüksek ısı iletkenlik özelliklerinden dolayı yakıt hücrelerinde, bu özelliklerin kombinasyonu ile birlikte düşük yoğunluk ve uygun elektriksel özellikler nedeni ile de valflerde, gaz türbinlerinde, katalitik konverterlerde ve bujilerde kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak iyi ısı şok direncinden dolayı refrakter olarak potalarda da kullanılmaktadır.

## 1.1. Silisyum Nitrürün Kristal Yapısı

Silisyum nitrürün,  $\alpha$  ve  $\beta$  olmak üzere iki farklı modifikasyonu vardır.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün kristal yapısı hekzagonal olarak tanımlanırken  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün kristal yapısı uzun süre tanımlanamamıştır. Hardie ve Jack (1957)  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün kristal yapısını hekzagonal olarak tanımlarken Kato ve arkadaşları (1975) trigonal bir yapıda olduğunu savunmuştur. Öte yandan,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün gerçekte bir oksinitrür olduğuna inanılmış ve böylece de sadece  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün bir polimorfu olarak kabul edilmiştir (Mc Colm, 1983). Ancak Hiraga ve arkadaşları (1983) yapmış oldukları çalışmalar sonucunda  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün HREM (yüksek rezolasyon elektron mikroskobu) görüntülerini Kato ve arkadaşlarının (1975) görüntüleri ile karşılaştırmışlar ve sonuç olarak gerçekte  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün iki polimorfu olduğunu göstermişlerdir [2].

Her iki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  yapısı da  $\text{SiN}_4$  tetrahedraların köşelerinin paylaşılması ile oluşmaktadır. Yapıda silisyum ve azot atomları c-ekseni boyunca  $\beta$  ve  $\alpha$  modifikasyonları için sırası ile ABAB... veya ABCDABCD... şeklinde sıralanır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Trigonon  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve hekzagonal  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün kristal yapıları [2].

$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün birim hücrelerinde,  $\text{SiN}_4$  tetrahedraları c-eksenine paralel bir şekilde sürekli hekzagonal tüneller oluşturacak şekilde sırasıyla  $2/3$  ve  $1/3$ , x ve y koordinatlarında birbirlerine bağlanmışlardır.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'deki CD tabakası AB tabakası ile aynı olup sadece c-ekseni ile  $180$  derecelik bir açı yapmaktadır

(Hampshire, 1994).  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün kristal yapısındaki sürekli tüneller burada 1/3, 2/3, 3/8 ve 2/3, 1/3, 7/8 koordinatlarındaki iki tabaka ile yer değiştirmektedir. Böylece,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  hekzagonal birim hücresi  $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$  olarak tanımlanmaktadır. Si-N tabakaları  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  kristal yapısında ideal dizilim olarak kabul edilmektedir. Her iki kristal yapı arasındaki en belirgin fark latis parametrelerinde görülmektedir.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün c-ekseni parametresi  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün c-ekseni parametresinin iki katı büyüklüğündedir (Çizelge 1.1). Her iki kristal yapının atomik dizilimleri farklı olmasına rağmen, a latis parametrelerinin benzer olmasından dolayı [0001] elektron difraksiyon paterni oldukça benzerdir [2].

Çizelge 1.1.  $\alpha$  ve  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün birim hücre parametrelerinin karşılaştırılması [2].

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

## 1.2. Silisyum Nitrürün Sinterlenmesi

$\text{Si}_3\text{N}_4$ , yüksek mukavemet, sertlik, aşınma direnci, yorulma ömrü, 1800°C'ye kadar gösterdiği kararlılık, düşük ısıl genleşme katsayısı, mükemmel ısıl şok direnci gibi üstün özelliklere sahip bir bileşiktir. Bütün bu üstün özellikleri son 30 yıl içinde bu malzeme üzerinde ki çalışmaları yoğunlaştırırken ortaya çıkan en önemli problem bu malzemenin istenen yoğunlukta fabrikasyonunun çok zor olmasıdır. Oysa sözü edilen üstün özelliklere ancak bu malzemenin teorik yoğunluğuna yakın bir fabrikasyonu ile ulaşılabilmektedir. Bu durum ise  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'lerin değişik yöntemlerle değişik şartlar altında sinterlenmesine neden olmuştur. Bu yöntemler ve özellikleri Çizelge 1.2'de kısaca özetlenmiştir.

Çizelge 1.2. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seramiklerinin sinterlenme yöntemleri ile karşılaştırılması[2].

	<b>Reaksiyon Bağlamalı (RBSN)</b>	<b>Sıcak Presleme (HPSN)</b>	<b>Sinterleme (SSN)</b>	<b>Sıcak İzostatik Presleme (HIPSIN)</b>
<b>Başlangıç Malzemesi</b>	Si-tozu	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -tozu + katkı maddesi	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -tozu + katkı maddesi	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -tozu + katkı maddesi
<b>Üretim basamakları</b>	Kalıplama Nitrüleme ≤ 1420°C ≥ 72 saat	Sıcak presleme ≥ 1700°C ≥ 0,5 saat ≈ 30MPa	Sinterleme ≥ 1750°C ≥ 1 saat P <sub>N2</sub> ≥ 0,1 MPa GPS'te, P <sub>N2</sub> ≥ 30 MPa	HIP'de ≥ 1750°C ≥ 0,5 saat P <sub>Ar</sub> ≥ 100 MPa
<b>Son Ürün</b>	Sinterlendiği gibi	Son üründe işleme yapılmalı	Sinterlendiği gibi	Preslendiği gibi
<b>Çekme (%)</b>	0	≈10	≈15	≈15
<b>Sinterleme sonrası işleme</b>	Gerek yok	Gerek var	Az miktarda gerek var	Az miktarda gerek var
<b>Porosite (%)</b>	≥20	≈0	<3	≈0

### 1.3. Sıvı Faz Sinterlemesi

Sıvı faz sinterlemesinin arkasındaki düşünce, genellikle metal oksit formundaki akışkanlaştırıcıları ve yüzey silikasını kullanarak, başlangıçta bir oksinitrür sıvı fazı oluşturup sinterleme sıcaklığında yoğunlaşmayı ve madde alışverişini sağlamaktır [3].

Kingery 1959 yılında sıvı faz sinterlemesi içinde birbirini izleyen üç aşama olduğunu öne sürmüştür [4].

I. Tanelerin yeniden düzenlenmesi, ki kapiler kuvvetlerin hareketi altında katı partiküllerin yer değiştirmesi tarafından, sıvı faz oluşumunu takiben hemen gerçekleşir.

II. Çözülme ve çökmesi ki sıvı faz ortamı sayesinde difüzyon ve atomik taşıma ve değişik yerlerde tekrar çökmeyi içermektedir.

III. Tane büyümesi; bu aşama birleşme, bütünleşme veya porların kapanması gibi tanımlanabilir.

### 1.4. Nitrür Seramiklerin Sıvı Faz Sinterlemesi

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün sıvı faz içerisinde sinterlenebildiği ilk olarak  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün MgO ile sıcak preslenmesi esnasında tespit edildi. Sıvı faz sinterlemede MgO gibi uygun bir oksit yaklaşık % 4-8 oranında katıldı. Ham olarak preslendi ve  $1650^\circ\text{C}$  üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtıldı. Bu durumda  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e katılan oksit haldeki katı elamanı  $\text{Si}_3\text{N}_4$  taneleri üzerinde oluşan  $\text{SiO}_2$  ile reaksiyona girmek suretiyle bir silikat sıvı oluşturmaktadır. Sıvı içerisinde çözünen nitrür bir oksinitrür sıvı oluşturmaktadır. Bu oksinitrür, yapı azotça tam doyduğunda iğnemsî yapıda  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  olarak çökmektedir. Oluşan bu yapı malzemenin kırılma tokluğunu tayin etmektedir [1].

Seramik malzeme sinterleme sonrası sıcaklığından oda sıcaklığına soğurken oksinitrür silikat olarak bulunan sıvı faz cam yapıya dönüşmekte ve tane sınırlarında yer almaktadır. Camlar, yumuşama sıcaklıkları  $1000^\circ\text{C}$ 'nin altında olduğundan malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini negatif etkiler. Seramik

malzemelerde, sıcaklık karşısındaki bu yumuşama durumu malzemenin ısı ve mekanik özellikleri üzerinde olumsuz bir etkiye neden olur [1].

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

### 1.5. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Seramiklerinin Kullanım Alanları

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve türevi seramikler kesici uç olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. İşleme operasyonlarında gerilmelere, sürtünmeden ve metal aşınmasından kaynaklanan yüksek sıcaklıklara maruz kalırlar. Bu durumlarda, kesilen kenar aşınma prosesine bağlı olarak devamlı bir değişime uğrar (deformasyon, kimyasal ve mekanik aşınma). Ucun aşınma modu malzemenin işlenecek parçasına ve kullanım koşullarına bağlı olarak değişmektedir.

Dökme demirin işlenmesinde kullanılan silisyum nitrür katkılı uçlarda kimyasal prosesin aşınmadaki rolü belirlense de baskın mekanizma 25 m/s gibi kesme hızlarında dönme testlerine dayanan mekanik aşınmadır. Deneyler, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> katkılı uçlar ve gri dökme demir arasında çok az bir etkileşim olduğunu göstermektedir. Alüminayla kıyaslandığında yüksek kırılma tokluğu, yüksek ısı şok direnci ve sertliğiyle, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dikkate değer bir seramik malzemedir. Bu yüzden silisyum nitrür kesici uçlar, dökme demir işlenmesinde alümina uca göre daha yüksek performans göstermektedir.

Ancak, her ne kadar silisyum nitrür katkılı kesici uçlar dökme demirin işlenmesinde diğerlerine göre daha iyi bir aşınma direnci gösterse de, çeliğin işlenmesinde aynı başarıyı gösterememiştir. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün çelikle temasındaki kimyasal etkileşim, gri dökme demirle olandan daha fazladır.

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seramikleri kesici uç uygulamalarına ek olarak, öğütücü eleman olarak değirmen kapları ve bilyalarda, ergimiş metallere temas eden parçalarda, aşınma yüzeylerinde, özel elektrik yalıtma parçalarında ve metal şekillendirme kalıplarında kullanılmaktadır. Ayrıca çeşitli uygulamalarda, hafif olması

sebebiyle gaz türbünü motoru olarak yüksek sıcaklık metal alaşımlarının yerine de kullanılmaktadır.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  motorların, metal motorlara oranla yüksek sıcaklarda çalışabilmesi, daha verimli çalışmayı sağlayabileceği gibi daha yüksek güç/ağırlık oranı sağlamaktadır.

## 1.6. SiAlON Seramikleri

SiAlON seramikler, son 20-30 yıldır mükemmel yüksek sıcaklık, mekanik, ısıl ve kimyasal özellikleri ile bilinmektedirler. Sahip olduğu, yüksek mukavemet, düşük sürtünme katsayısı, yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci, yüksek sıcaklıkta iyi mukavemet ve oksidasyon-korozyon direnci gibi özellikler SiAlON'lara pek çok alanda uygulama şansı sağlamaktadır [6].

SiAlON'lar, Si, Al, O, N elementlerinden oluşmuş ve adını da söz konusu elementlerden alan kompozisyonlardır. SiAlON sistemine, diğer değişik katkıları (metal oksitler) katılarak üretim esnasında veya son özelliklerde bazı parametreleri kontrol etmek mümkün olmaktadır. SiAlON tek bir malzeme değil, değişik yapı ve özellikler gösteren bir malzeme grubunun genel adıdır. Bu ad altında toplanan değişik SiAlON'ların şu anda üzerinde en çok çalışılan türü,  $\alpha$  ve  $\beta$  SiAlON'dur. Ayrıca  $\alpha$ ,  $\beta$ -SiAlON'ların beraberce yaptıkları  $\alpha/\beta$  kompozitleri ve O-SiAlON adı verilen diğer türleri de kullanılmaktadır.

SiAlON seramikler saf  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN,  $\text{SiO}_2$  ve/veya  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve sinterleyici ve/veya modifiye edici saf metal oksitlerden basınçsız sinterleme, sıcak presleme veya sıcak izostatik presleme yöntemleriyle üretildiği gibi çeşitli safsızlıklar içeren doğal hammaddelerin veya oksit karışımlarının karbonla karıştırılarak azot altında 1400-1500°C sıcaklıklarda karbotermal redüksiyon ve nitrürleşmesi yöntemi ile de üretilebilmektedirler [6].

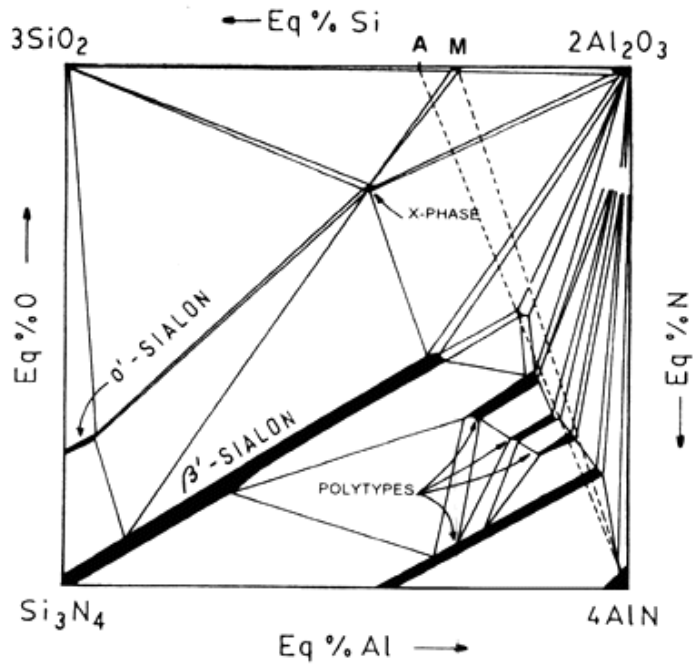
### 1.6.1. $\beta$ -SiAlON Seramikleri

$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  yapısında eşit miktarda Al-O ile Si-N yer değiştirmesi sonucu oluşan katı-katı çözeltiliye  $\beta$ -SiAlON denmektedir.  $\beta$ -SiAlON bu yer değiştirme sonrası hekzagonal latisi korur ama birim hücre boyutu artar. Al ve  $\text{O}_2$ 'in

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün kristal yapısına girmesiyle kristal kafesi genişleyerek "β-SiAlON" yapısını oluşturur. İlk defa Jack ve Wilson ile Oyama ve Komigaito tarafından bulunmuşlardır. İlk anlarda β-SiAlONların  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'lerden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'e kadar uzanan bir grup olduğu düşünülmüş fakat Lumby ve ark. bunların  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_2$  kompozisyonuna kadar uzanan bir grup olduklarını göstermişlerdir [7, 8].

En başarılı ticari SiAlON olan β-SiAlON hekzagonal yapıda, β- $\text{Si}_3\text{N}_4$  kristal yapısına sahiptir. β-SiAlON'lar genel olarak  $\text{Si}_{(6-z)}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{(8-z)}$  ( $0 \leq z \leq 4,2$ ) formülü ile gösterilmektedirler. Formülde  $z = 0$  olduğunda formül β- $\text{Si}_3\text{N}_4$  olmaktadır.  $z$  değerinin artmasıyla katı çözeltide daha fazla Al ve O olur, bu da latiste genişlemeye ve yoğunlukta düşüğe neden olur [8].

Değişik sıcaklıklardaki SiAlON sisteminin davranış diyagramı şekil 1.2'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, SiAlON sisteminde α ve β-SiAlON fazı dışında diğer başka fazlar da vardır.



Şekil 1.2. SiAlON'un 1400°C'deki faz diyagramı [9]

β-SiAlON'un atomlarının dizilimlerinin β- $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e benzemesinden dolayı, fiziksel ve mekanik özellikleri bu malzemeye yakındır (örneğin; yüksek mukavemet ve düşük ısısal genişleme katsayıları). Isısal genişleme katsayılarına

bakacak olursak,  $z=3$  için hazırlanmış olan  $\beta$ -SiAlON kompozisyonunda  $\alpha=3,5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ' dir. Kimyasal özellikler göz önüne alındığında  $\beta$ -SiAlON,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile benzer özellikler göstermektedir.

$\beta$ -SiAlON katı çözüldür ve bütün çözümler gibi buhar basıncı her zaman için çözünenenden yani  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'den daha düşüktür. Bu nedenle sistemde düşük sıcaklıklarda ergiyebilen cam oluşturma eğilimleri daha fazladır, böylece sıvı faz sinterlemeleri  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e göre daha kolay olmaktadır.

### 1.6.2. $\alpha$ -SiAlON Seramikleri

$\alpha$ -SiAlON yapısı,  $\alpha$ -Silisyum nitrürün  $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$  birim hücresinin üzerine kuruludur. M-Si-Al-O-N şeklinde görülür. Buradaki M elementi Li, Ca, Y, Nd'den Lu'a kadar bütün nadir toprak elementlerini kapsar.  $\alpha$ -SiAlON'lar genel olarak  $\text{M}_{(m/z)}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{(16-n)}$  formülü ile gösterilmektedirler. Belirli karışımlardaki nitrürle veya nitrürlerle oksitler, basınçsız olarak  $1750^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar azot ve argon atmosferinde ısıtılırlar.

$\beta$ -SiAlON'un aksine,  $\alpha$  birim hücresi ilave atomların doldurabileceği iki adet atomlar arası boş bölgeye sahiptir:  $\alpha$ -SiAlON yapısı,  $\text{Al}^{+3}$  ile  $\text{Si}^{+4}$  'un kısmi yer değiştirmesi sonucunda oluşan yük dengesizliğinden dolayı etkilenen  $\text{Ca}^{+2}$  gibi katyonların Si-Al-O-N ağısı yapı içerisindeki atom boşluklarını doldurmasıyla bu ağısı yapıdan türetilir.  $\alpha$ -SiAlON tamamen nitrürlerden sentezlendiğinde yük dengesizliği ilave edilen modifiye edici katyonlarla çözünür ve limit kompozisyonlar deneysel olarak başarılmamışsa da, modifiye edici katyonlar limit kompozisyonlarında birim hücre başına iki katyonu geçmeyecek şekilde bulunurlar. Modifiye edici oksit kullanıldığı yerde, ağısı yapı içerisinde oksijen atomu azot atomunun yerine geçer, ama bunun limiti belki birim hücre başına bir oksijen atomu kadardır.  $\alpha$ -SiAlON fazları  $1750^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar vakum altında, azot atmosferinde ve karbonlayıcı atmosferde kararlıdır. Aynen  $\beta$ -SiAlON'larda olduğu gibi, bunlar da karışım oksitlerinin azot ortamında karbotermal indirgenme yöntemiyle hazırlanabilirler.  $1350^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar oksitlenme dirençleri oldukça iyidir. Ayrıca, ısıl genleşme katsayıları silisyum nitrürle benzerdir.

$\alpha$ -SiAlON ve  $\beta$ -SiAlON fazları birbirleriyle ideal olarak uyumludurlar ve değişik  $\alpha$ -SiAlON: $\beta$ -SiAlON oranlarında, gerekli nitrür ve oksit tozları karıştırılıp, tek basamaklı süreçte basınçsız sinterlenip, kompozitler hazırlanabilir. Kompozisyonun değişimine ve sinterleme koşullarındaki reaksiyona bağlı olarak  $\alpha$  ve  $\beta$ -SiAlON yapılarını değiştirmek ve kontrol etmek mümkün olsa da, bu durum tek fazlı SiAlON için mümkün değildir. Bu kompozitler kesici uç uygulamalarında kullanılabilirler, çünkü artan  $\alpha$ -SiAlON miktarıyla birlikte sertlik artmakta, ancak mukavemet çok değişmemektedir. Diğer değerler azalmasına rağmen, sertlik değeri sıcaklık arttıkça sabit kalmaktadır ve 1000°C’de 50 $\alpha$ -SiAlON:50 $\beta$ -SiAlON olarak hazırlanmış kompozitin sertliği saf  $\beta$ -SiAlON’un sertliğinin yaklaşık iki katıdır [10].

### 1.6.3. Katkı Malzeme Türünün Etkileri

Sinterleme katkısının türü ve miktarı, yoğunlaşma sıcaklığı ve oranını belirlemektedir. Aynı zamanda  $\beta$ - tanelerinin morfolojisini ve fazın karakteristiklerini belirler. Tane sınırı fazı seramik malzemenin yüksek sıcaklıklardaki özelliklerini kontrol eder. Aynı zamanda katkı-SiO<sub>2</sub> bileşiminin yumuşama sıcaklığı, sinterleme sıcaklığındaki sıvı fazın viskozitesi ve miktarı, azotun çözünebilirliği ve Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>’ün sıvı faz tarafından ıslatılabilirliği üzerine de etkilidir [11].

Kullanılan sinterleme katkısının türüne ve miktarına bağlı olarak mekaniksel özellikler ve mikroyapı da bundan etkilenmektedir. Özellikle yüksek kırılma tokluğu elde etmek için çubuksu  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve  $\beta$ -SiAlON tanelerinin geliştirilmesi önemli olmaktadır.

Sinterleme amaçlı oksitlerin kullanımı sinterlenmiş malzemenin  $\alpha/\beta$  oranı gibi değer özelliklerini de etkileyecektir. Değişik sinterleme katkı maddelerini kullanarak elde edilen  $\alpha$ -SiAlON faz oranlarına baktığımızda Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yerine Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi diğer nadir toprak elementleri kullanıldığında  $\alpha$  oranının azaldığı görülmektedir [5].

#### 1.6.4. $\alpha \leftrightarrow \beta$ SiAlON Faz Dönüşümü

$\text{Si}_3\text{N}_4$  esaslı seramiklerin karakteristik özelliği, sinterleme sırasında gerçekleşen  $\alpha \leftrightarrow \beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  faz dönüşümüdür. Bu dönüşüm, yoğunlaşmayı artırırken, iğnemsiz, seramik malzemelerin toklaşmasını ve yüksek dayanımını sağlayan  $\beta$ -tanelerinin gelişmesini desteklemektedir.  $\alpha \leftrightarrow \beta$  SiAlON dönüşümünün,  $\alpha$  ile  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  tanelerinin arasındaki,  $1450^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün daha kararlı olmasından kaynaklanan, yeniden yapılanmalı polimorfik dönüşümün aksine, tamamen kimyasal olarak kontrol edilebilen (çünkü,  $\alpha$ -SiAlON'un yapısında ilave metal katyonu bulunmalıdır), bir dönüşümün olduğu belirlenmiştir. Bundan dolayı, başlangıç kompozisyonunu seçerken tek önemli parametre, ürünün  $\alpha$  ve  $\beta$  SiAlON olmasının, mutlaka sıcaklığa ve diğer proses parametrelerine bağlı olarak belirlenmesidir. Ancak, bu konu üzerinde yapılan son çalışmalarda, Mandal ve Thompson [12, 13], yüksek sıcaklıklarda  $\alpha$ -SiAlON ürünü veren, belirli bir  $\alpha$ -SiAlON kompozisyonunun, sinterleme sonrası düşük sıcaklıklardaki ısıtma işlemleriyle  $\beta$ -SiAlON'a dönüştürülebileceğini göstermişlerdir. Örneğin  $1800^\circ\text{C}$ 'de sinterlendikten sonra oda sıcaklığına kadar hızlı soğutulmuş  $\text{Yb}_{0,053}\text{Al}_{0,185}\text{O}_{0,185}\text{N}_{2,486}$  kompozisyonuna sahip bir numune, %90'ın üzerinde eş eksenli  $\alpha$ -SiAlON ürünü verir. Yaklaşık olarak  $1000^\circ\text{C}$  üzerinde yapılan ısıtma işlemleriyle,  $\alpha$ -SiAlON taneleri,  $\beta$ -SiAlON tanelerine ve  $\text{Yb}^{+3}$  katyonunca zengin camsı faza veya tane büyüklüğü oldukça küçük kristal fazlara dönüşmektedir.  $\beta$ -SiAlON ürününe sahip aynı numune tekrar  $1580^\circ\text{C}$  ısıtma işlemine tabi tutulduğunda, tersinir dönüşümle ( $\beta \rightarrow \alpha$ ) beraber  $\alpha$ -SiAlON tanelerinin yeniden oluşumu gözlenmektedir. Böylece  $\alpha \leftrightarrow \beta$  SiAlON dönüşümünün tersinin de mümkün olduğu açıkça gözlenebilir. Bu dönüşümler ısıtma işlem sıcaklığının değişimiyle kontrol edilebilir.

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

## 2. NANO SERAMİKLER

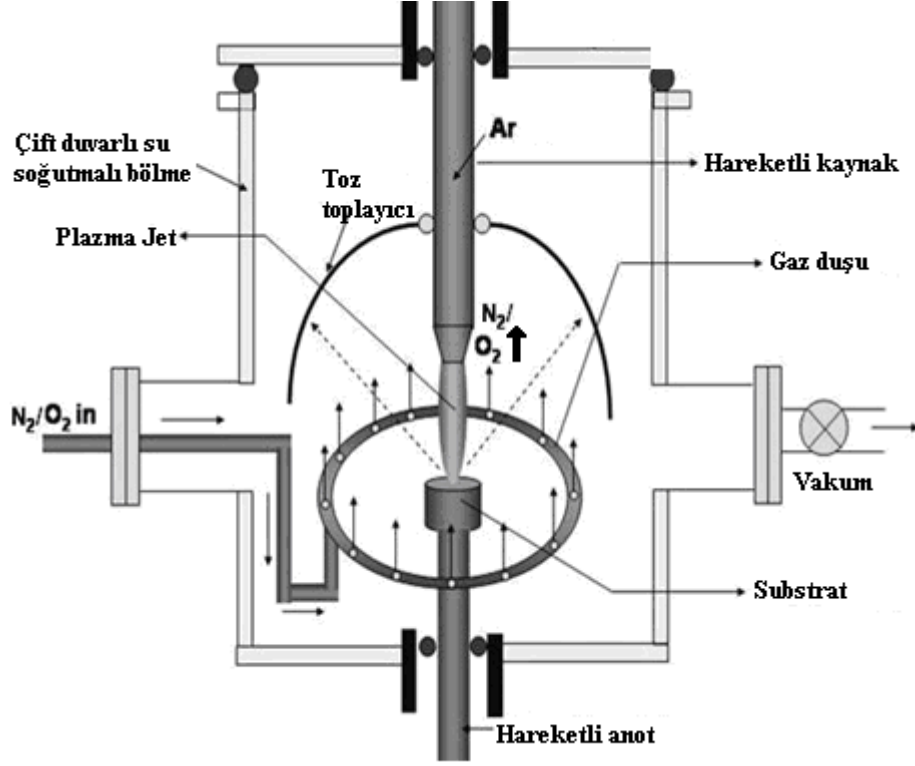
Son yıllarda, nano malzemeler var olan ve/veya potansiyel uygulama alanlarından (elektronik, seramik, manyetik bilgi depolama vb.) dolayı büyük bir ilgiye maruz kalmakla birlikte hızlı bir gelişim içerisindeyler. Bu söz konusu alanlarda nano malzemelerin etkisini görmek için tane boyutunun 100 nm'nin altında olması gerekmektedir. Tane boyutu veya malzeme nanometre mertebesine indiğinde, geleneksel yöntemle üretilenlere (tane boyutu yüksek) göre mekanik mukavemetinde, elektriksel öz direncinde, difüzyon özelliklerinde vb. iyileşmeler meydana gelmektedir [14].

### 2.1. Nano Boyutta SiAlON Başlangıç Tozlarının Eldesi

SiAlON seramiklerinin ana bileşenlerini oluşturan  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tozlarının ayrı ayrı nano boyutta elde edilmesi ve sonrasında karıştırılarak geleneksel yöntemle üretilmesi sonucunda nihai ürünün de nano boyutta partiküllere sahip olması mümkündür.

Nano boyutlu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve AlN ark termal plazma yöntemi ile üretilmektedir [15]. Bu sistemde (Şekil 2.1) plazma yapıcı gaz argon gazıdır ve doğru akımla çalışan plazma kaynağından geçerek erozyonu ve ısı kaybını engeller. Anot malzemesi olarak Al metali, ortam gazı olarak da  $\text{O}_2$  veya  $\text{N}_2$  seçilir. Argon gazı ısının kaynaktan metal anoda ulaşmasını ve hedef metalin buharlaşmasını sağlar. Basınç altındaki sistemde, buharlaşan metal ile ortamdaki gaz çarpışarak reaksiyona girer ve toz halinde, anottan yaklaşık 10 cm uzaklıkta bulunan su soğutmalı paslanmaz çelikten yapılmış toplayıcıda toplanır. Elde edilen tozlar etil alkolde ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ultrasonik dağıtıcı ile yaklaşık bir saat boyunca dağıtılır. Bu sistemde, gaz fazı çarpışmalarına istinaden gerçekleşen toz eldesinin özellikleri ortamın basıncıyla değişmektedir.

Ayrıca nano boyutlu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dağıtılmış Al ( $d_p < 50\mu\text{m}$ ) ve oksijen kullanılarak plazma-kimyasal olarak sentezlenebilmektedir. Elektrotermal-kimyasal (ETC) sentezi ile de 30–60 nm boyutunda AlN ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tozlarının üretilmesi mümkündür [16].



Şekil 2.1. Ark termal plazma reaktörü

Yüksek saflığa ve yüksek yüzey alanına sahip  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozları termal plazma şartları altında,  $\text{SiCl}_4$ 'ün  $\text{NH}_3$  ile buhar fazı reaksiyonu sonucunda üretilebilmektedir [15].



Bu proseste fazla  $\text{NH}_3$  sebebiyle oluşan  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , üretilen tozun  $400^\circ\text{C}$ 'de 1 saat ısıtılmasına tabi tutulmasıyla birlikte gaz fazına dönüşerek sistemden uzaklaştırılır.

Nano boyuttaki SiAlON tozlarını üretmenin bir başka yolu ise yüksek enerjili mekanik öğütmedir. Xu ve ark. [17-18] yaptıkları çalışmada ortalama 50 nm boyutunda  $\beta$ -SiAlON tozları elde etmişlerdir. Ticari olarak kullanılan  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve AlN tozlarını kullanarak  $\beta$ -SiAlON kompozisyonu hazırlamış ve etanol ortamında 4 saat boyunca öğütürerek SiAlON tozunu hazırlamışlardır. Geleneksel yöntem ile hazırlanan bu tozların boyutlarını nano mertebesine

indirmek üzere yüksek enerjili mekanik öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. Yapılan çalışmada, 5 mm çapında  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bilyalar ve  $\text{Si}_3\text{N}_4$  değirmen kullanılmıştır. Performansın yüksek olması açısından bilya – toz oranı da 20:1 gibi oldukça yüksek bir oran olarak belirlenmiş ve 475 devir/dakika'lık bir hızda, 4 saat boyunca öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen tozlar spark plazma yöntemi (SPS) ile değişik sıcaklıklarda 5 dakika boyunca sinterlenmiş ve elde edilen nihai ürünün de tane boyutunun nanometre mertebesinde olduğu tespit edilmiştir [17-18].

## **2.2. Nano Boyuttaki Tozlarla Üretilen SiAlON Seramiklerinin Geleneksel Yöntemle Karşılaştırılması**

Zalite ve ark. yaptıkları çalışmalarda [19-20] ticari şekilde üretilen  $\alpha$ -SiAlON tozlarıyla, plasma-kimyasal şekilde üretilen nano tozları kıyaslamışlardır. Plasma-kimyasal sentezler sonucu 50 nm boyutunda toz üretmişlerdir. Öğütülen ve preslenen numunelerin yaş yoğunluklarına bakıldığında ticari tozdan üretilen numunenin yaklaşık olarak %55, nano tozdan üretilenin ise %45 olduğunu belirtmişlerdir. Ancak  $\text{N}_2$  ortamında yapılan basınçsız sinterleme sonucu bu durumun tamamen tersine döndüğü görülmüştür. Nano tozdan üretilenler yaklaşık olarak 1550-1600°C'de teorik yoğunluklarına ulaşırken ticari tozdan üretilenler 1650°C'de dahi %70 civarında yoğunluğa ulaşabilmektedir [19-20].

Ayrıca, ticari tozdan üretilen numunelerin, 1400°C'de başlayan  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4 \leftrightarrow \alpha$ -SiAlON dönüşümü 1650°C'de henüz dönüşümünü tamamlayamaz iken nano tozdan üretilen numunelerde, 1400°C'ye kadar amorf haldeki  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün, kristalin faza dönüştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca Zalite ve ark. 1400-1450°C'de  $\beta$ -SiAlON, 1500-1550°C'de ise  $\alpha$ -SiAlON fazının oluşmaya başladığını ve sıcaklık arttıkça bu dönüşümün de hızlandığını göstermektedir [19-20].

Sinterleme sonunda oluşan ürünlerdeki ortalama tane boyutuna bakılacak olursa 50nm'lik nano tozdan üretilenlerin 250 nm'ye çıktığı, 500 nm'lik ticari tozdan üretilenlerin ise yaklaşık 1 mikrona çıktığı görülmüştür. Sinterlenme sonrası sertlik ve tokluk değerleri incelendiğinde nano tozdan üretilen SiAlON

seramiklerinin, ticari yöntemle üretilenlere göre çok daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir. Değerlerin birbirinden bu kadar farklı olması sahip oldukları yoğunlarla ilişkilendirilebilir.

Plazma-kimyasal sentezle üretilen tozlar oldukça yüksek yüzey alanına sahip olmalarına ve sinterleme sıcaklığını düşürmelerine rağmen en büyük dezavantajları, tozun üretim maliyetinin yüksek oluşudur.

Xu ve ark. yaptığı yüksek enerjili mekanik öğütme ve normal öğütmeyle üretilen  $\beta$ -SiAlON'ların karşılaştırıldığı çalışmada, öğütme işleminden sonra çekilen XRD analiz sonuçlarına göre yüksek enerjili mekanik öğütme sonrası numunenin amorf halde olduğu, ancak düşük devirde öğütülen tozlarda, öğütme öncesi yer alan bütün kristalin fazların şiddetini koruduğu görülmüştür. Daha sonra yapılan termal analiz sonuçlarında yüksek enerjiyle öğütülen tozlarda 1430°C civarında, amorf fazın  $\beta$ -SiAlON fazına dönüştüğünü gösteren ekzotermik bir pik ortaya çıkmıştır. Daha sonra spark plazma yöntemi ile sinterlenen tozlardan ticari yöntemle üretilen tozun tamamen yoğun hale gelmesi yaklaşık 1650°C'de gerçekleşirken, nano boyuttaki tozların yoğunlaşması 1550°C civarında gerçekleşmiştir. Ticari tozdan üretilen seramiğin tane boyutu 1  $\mu$ m civarında olurken, nano tozdan üretilenin tane boyutu 1550°C'de 50 nm, 1650°C'de 60 nm civarında olmuştur. Ticari tozlarda sıvı fazın oluşması  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  ve AlN arasında meydana gelen reaksiyonlara dayalıdır ve nispeten az miktarda sıvı faz oluşur. Ancak nano tozlarda yüksek enerjili öğütme sayesinde bütün tozların karıştığı ve Al-Si-O-N amorf fazını oluşturarak yoğunlaşma prosesini hızlandırdığı ortaya çıkmıştır. Öğütme işleminin kuru ortamda gerçekleştiği bu yöntemin en büyük dezavantajı ise yüksek bilya:toz oranının da etkisiyle bilyaların birbirini ve değirmen kabını aşındırarak hem kullanılan teçhizata zarar vermesi hem de tozda çeşitli safsızlıklara yol açmasıdır.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Başlangıç Malzemeleri

$\alpha$  ve  $\beta$ -SiAlON üretim prosesinde kullanılan tozların genel spesifikasyonları ve kompozisyonları sırası ile Çizelge 3.1 ve 3.2’de verilmektedir.

Çizelge 3. 1. Hammadde spesifikasyonları

Toz	Ticari İsim ve Kaynak	İçerdikleri Safsızlıklar ve Yüzeysel Oksitleri	İçerdikleri Fazlar	Tane Boyutu
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	UBE (E-10)	Ağ. %1.4 O	%95 $\alpha$ - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> %5 $\beta$ - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,3 $\mu$ m
AlN	H.C. Starck Berlin (Grade C)	Ağ. %1.6 O	%100 AlN	0,44 $\mu$ m
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alcoa (A17)	Ağ. %0.08 Na <sub>2</sub> O Ağ. %0.03 SiO <sub>2</sub> Ağ. %0.03 CaO	%100 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8 $\mu$ m
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich Chemical Co.	%99.9 saflıkta	%100 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 $\mu$ m

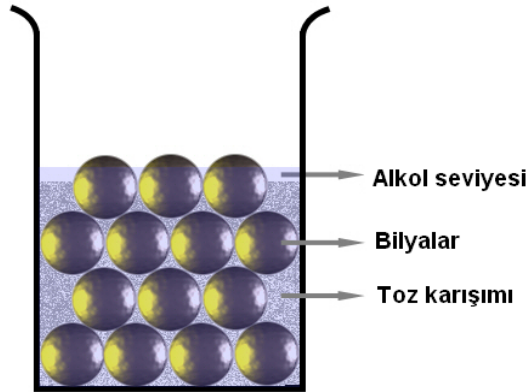
Çizelge 3.2.  $\alpha$ -SiAlON ve  $\beta$ -SiAlON kompozisyonları

Kompozisyon	Hammadde (ağ. %)			
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\alpha$ -SiAlON	76,2	15,45	3,85	6,5
$\beta$ -SiAlON	63,26	11,46	20,28	5,0

### 3.2. Toz Hazırlama ve Öğütme

Geleneksel toz üretimi ile yüksek enerjili mekanik öğütme sonucunda elde edilen tozların karşılaştırılması için iki çeşit toz hazırlanmıştır. Geleneksel toz üretimi, aksenal değirmende  $\text{Si}_3\text{N}_4$  değirmen kapları içerisine toz:bilya:alkol (izopropil) oranı sırası ile 1:1,5:2 olacak şekilde şarj edilerek 90 dakika süre ile 300 devir/dakika hızla karıştırılarak hazırlanmıştır.  $\alpha$ -SiAlON kompozisyonuna sahip tozlar **A0**,  $\beta$ -SiAlON kompozisyonuna sahip tozlar ise **B0** olarak adlandırılmıştır.

Yüksek enerjili mekanik öğütmede (450 devir/dakika) toz:bilya:alkol oranı Şekil 3.1’de belirtildiği gibi hesaplanmıştır. Alkolün türü, farklı ortamların çeşitli oranlarda karıştırılmasıyla gösterdikleri sedimentasyon performanslarına göre kararlaştırılmıştır.  $\alpha$ -SiAlON kompozisyonuna sahip tozlar **AX**,  $\beta$ -SiAlON kompozisyonuna sahip tozlar ise **BX** olarak adlandırılmış olup, **X** öğütme süresini (saat olarak) belirtmektedir.



Şekil 3.1. Toz:Bilya:Alkol oranının gösterimi

Öğütme verimini artırmak için uygun öğütme ortamının tespitinde, hazırlanan toz karışımına farklı ortamlar (Etanol, Toluen, Metil Etil Keton) hacimce değişik oranlarda (%70MEK-%30E, %60MEK-%40E, %50T-%20MEK-%30E, %30T-%40MEK-%30E, %60T-%40E, %100E, %40T-%30MEK-%30E, %20T-%40MEK-%40E, %20T-%80E, %50T-%50E, %40T-%60E, %30T-%70E) ilave edilmiştir. Hazırlanan toz-sıvı karışımları 1,5 saat boyunca aksenal değirmende 450 devir/dakika’lık hızla öğütülerek 15 cm’lik silindirik cam tüplere boşaltılmıştır.

Tüplerdeki karışımların seviyesi 3 saat süre ile 30 dakikalık aralıklarla ölçülerek tozun çökelme miktarı tespit edilmiştir. Uygun sıvı karışımı tespit edildikten sonra dağıtıcıların etkisini incelemek için literatürde çeşitli ileri teknoloji seramikleri üzerine yapılan çalışmalarda [21-25] kullanılan dağıtıcılar (Oleik asit, polivinil pirolidon (PVP), fosfat ester (STPP), polietilen glikol 400 (PEG 400) ve polietilen glikol 8000 (PEG 8000)) ağırlıkça % 0,5-3 arasında değişen oranlarda ilave edilerek sedimentasyon davranışları incelenmiştir.

### 3.3. Toz Karakterizasyonu

Farklı sürelerde öğütülen  $\beta$ -SiAlON tozlarının (**BX**) tane boyut dağılım analizleri, dinamik ışın saçılımı (DLS) metodu ile tane boyut dağılımı analizi yapan Malvern firmasına ait NanoZS model cihaz ile yapılmıştır. **AX** ve **BX** tozlarının yüzey alanları Quantachrome firmasına ait Autosorb-1 model BET yüzey alanı ölçüm cihazı ile ölçüldükten sonra, toz tanelerinin küresel olduğu varsayılarak aşağıdaki denklik yardımıyla tane boyutları hesaplanmıştır:

$$Tane\ \text{çapı}(\mu m) = 6 / [\text{yüzey alanı} (m^2/g) \times \text{toz yoğunluğu} (g/cm^3)] \quad (\text{Eşitlik 3.1})$$

Ayrıca tanelerin morfolojik özelliklerini ve boyutlarını görmek üzere Zeiss firmasına ait Supra 50VP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Öğütülen tozların faz analizleri Rigaku firmasına ait Rint 2000 model x-ışınları difraktometresi ile yapılmıştır.

### 3.4. Şekillendirme

Numuneler, sinterleme denemeleri için 1 cm çapında 0,5 cm kalınlığında, tek eksenli el presinde yaklaşık 20 kg/cm<sup>2</sup> basınç altında şekillendirilmiştir. Daha sonra yaş yoğunluğu artırmak ve homojen bir basınç dağılımı sağlamak için soğuk izostatik pres (CIP, Stansted Fluid Power, FPG2568/2569) ile numuneye 250 MPa basınç uygulanmıştır. Burada sıvının basınç iletim sistemi, Pascal kanununa göre çalışmaktadır ve buna göre sıvı, uygulanan basıncı numuneye homojen olarak iletmektedir.

### 3.5. Sinterleme

Şekillendirilmiş olan numunelerin sinterlenmesi FPW 180/250-2-220-100SP model, FCT marka gaz basınçlı sinterleme (GPS) fırınında gerçekleştirilmiştir.  $\alpha$ -SiAlON numuneleri 1790–1940°C arasında farklı sıcaklıklarda N<sub>2</sub> atmosferinde 22 bar basınç altında 2 saat süreyle sinterlenmişlerdir.  $\beta$ -SiAlON numuneleri ise 1625–1825°C arasında farklı sıcaklıklarda N<sub>2</sub> atmosferinde 22 bar basınç altında 1 saat süreyle sinterlenmişlerdir. Tüm numunelerde ısıtma hızı 10°C/dk olarak tutulmuştur.

### 3.6. Yoğunluk Ölçümü

Sinterlenen numunelerin yığınsal yoğunluk ölçümü Arşimet, prensibine göre yapılmıştır. Bir maddenin bir sıvı içindeki ağırlığının, o maddenin kuru ağırlığı ile batmaya karşı gösterdiği direnç kuvvetinin farkına (ya da yer değiştiren sıvı miktarına) eşit olduğu prensibine dayanan bu yöntem, ASTM standartlarında C373 olarak ifade edilmektedir. Numuneler öncelikle 1 saat süreyle saf su içerisinde bekletilerek, porların içersindeki havanın atılıp yerine suyun dolması sağlanmıştır. Daha sonra havası giderilen suyun içerisinde numuneler Arşimet terazisi kullanılarak tartılmışlar ( $W_1$ ), sudan çıkarılan numuneler üzerlerindeki su silindikten sonra tekrar ağırlıkları alınmıştır ( $W_2$ ). Daha sonra numuneler tamamen kurutulduktan sonra kuru tartımları alınarak ( $W_3$ ), yoğunlukları eşitlik 3.2 yardımı ile hesaplanmıştır:

$$\text{Yığınsal yoğunluk (g/cm}^3\text{)} = W_3 \times \rho_{su} / W_2 - W_1 \quad (\text{Eşitlik 3.2})$$

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

### 3.7. Faz Karakterizasyonu

Rigaku Rint 2000 marka X-ışınları difraktometresi yardımıyla yapılan faz analizinde CuK <sub>$\alpha$ 1</sub> ışınması kullanılmıştır ( $\lambda = 1.5056\text{\AA}$ ). Bragg kanununa göre işleyen bu sistemde, açı sapmalarına ve dolayısıyla hatalı sonuçlara engel olmak için numune

yüzeyinin düzgün olmasına dikkat edilmiştir, bunun için numuneler analiz öncesinde manuel kaba parlatmaya tabi tutulmuşlardır. Analiz 20-40° arasında 2°/dk hızla yapılmış ve sonuçlar JCPDS kartları yardımı ile incelenmiştir. Oluşan  $\alpha$ -SiAlON ve  $\beta$ -SiAlON fazlarının kalitatif analizleri,  $\alpha$ -SiAlON'un (102) ve (210),  $\beta$ -SiAlON'un (101) ve (210) yansıma şiddetleri ve Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\frac{I_{\beta}}{I_{\beta} + I_{\alpha}} = \frac{1}{1 + K \times \left[\left(\frac{1}{W}\right) - 1\right]} \quad (\text{Eşitlik 3.3})$$

$I_{\alpha}$  ve  $I_{\beta}$  sırasıyla elde edilmiş olan  $\alpha$  ve  $\beta$ -SiAlON piklerinin şiddetlerini göstermektedir.  $W_{\beta}$ ,  $\beta$ -SiAlON'un sistemdeki ağırlıkça oranını ifade etmektedir.  $K$ ,  $\beta$  (101) –  $\alpha$  (102) yansımaları için 0.518,  $\beta$  (210) –  $\alpha$  (210) yansımaları için ise 0.544 değerinde eşitlik sabitleridir [26].

### 3.8. Mikroyapısal Karakterizasyon

Öğütülen, sinterlenen ve oksidasyon denemeleri yapılan numunelerin mikroyapı analizleri taramalı elektron mikroskobu (Zeiss Evo 50) kullanılarak yapılmıştır. Sinterlenen numuneler kalıba alınarak yüzeyleri otomatik parlatma cihazı (Struers) ile Piano, Largo ve Dac diskleri, çözeltileriyle birlikte kullanılarak parlatılmış ve geri yansıyan elektron görüntüleri alınmıştır. Tüm numuneler mikroskopta incelenmeden önce yüzey iletkenliğinin sağlanması amacıyla Au/Pd ile 45 sn süre ile kaplanmıştır.

### 3.9. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

Tablet şeklinde sinterlenmiş numuneler, kesici disk yardımı ile iki eşit parçaya bölündükten sonra kırık yüzeyleri parlatılmış, daha sonra düzgün yüzeylere sahip olan numunelerin sertlik ölçümleri, piramit şeklinde elmas uç kullanılarak yapılmıştır. Oda sıcaklığında, 10 kg yük altında 10 sn yük uygulanarak yapılan ölçümlerde oluşan çatlak boylarının tespit edilmesiyle sertlik ( $H_V$ ) ve tokluk ( $K_{IC}$ ) değerleri hesaplanmıştır. Her bir numune için 5 ayrı ölçüm uygulanmış ve ortalama değerler alınmıştır. Vickers sertlik değeri;  $H_V$ , Eşitlik 3.4 ile hesaplanmıştır [27].

$$H_V (GPa) = (0,47 \times P) / a^2 \quad (\text{Eşitlik 3.4})$$

P: Uygulanan yük (kg)

a: Diyagonalin yatay uzunluğunun yarısı (m) (Şekil 5.2)

Sertlik ölçümünde ortalama  $c$  değeri hesaplandıktan sonra Eşitlik 3.5 kullanılarak tokluk değeri hesaplanmıştır [27].

$$K_{IC} \times \phi = 0,15 \times k \times (c/a)^{-3/2} \times H_V a^{1/2} \quad (\text{Eşitlik 3.5})$$

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

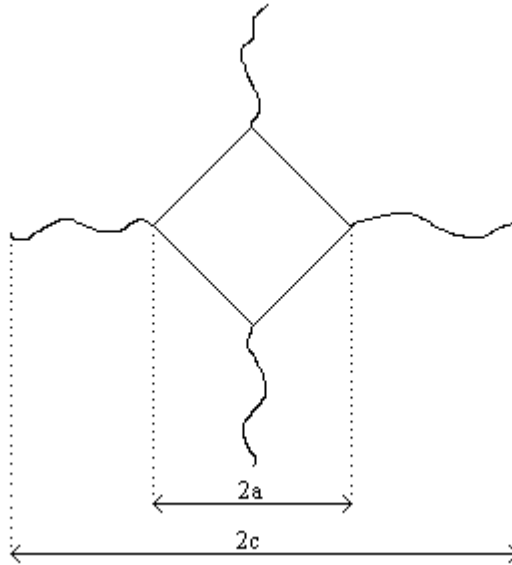
$\Phi$  : sabit ( $\approx 3$ )

$H_V$  : Vickers sertliği (GPa)

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

$c$  : Çatlağın ortalama uzunluğu (m)

$a$  : Diyagonalin yatay uzunluğunun yarısı (m) (Şekil 5.2)



Şekil 3.2. Vickers indentinin şematik gösterimi

### 3.10. Oksidasyon Analizleri

Oksidasyon denemeleri için iki eşit parçaya bölünen **B0** ve **B5** numunelerinin bütün yüzeyleri parlatılmıştır. Yüzey safsızlıklarından arındırılmak üzere alkol

içerisine konularak 5 dakika boyunca ultrasonik temizleyici ile yüzey temizliği yapılmıştır. Ardından kurutulan numunelerin ağırlıkları tartılmış ve kumpas yardımı ile boyutları ölçülmüştür. Oksidasyon deneyleri atmosfer ortamında Protherm marka PTF 16/50/450 model tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan bütün numuneler alümina altlık üzerinde 1300 ve 1400°C’de 24 saat süreyle oksidasyona tabi tutulmuşlardır. Oksidasyon işlemi tamamlanan numunelerin ağırlıkları tekrar ölçülmüş ve birim ağırlık başına düşen ağırlık değişimi hesaplanmıştır.

## 4. DENEYSEL SONUÇLAR

### 4.1. Yaş Öğütme Prosesinin $\alpha$ -SiAlON Seramiklerinin Sinterleme Sıcaklığına Ve Katkı Maddesi Miktarına Etkisi

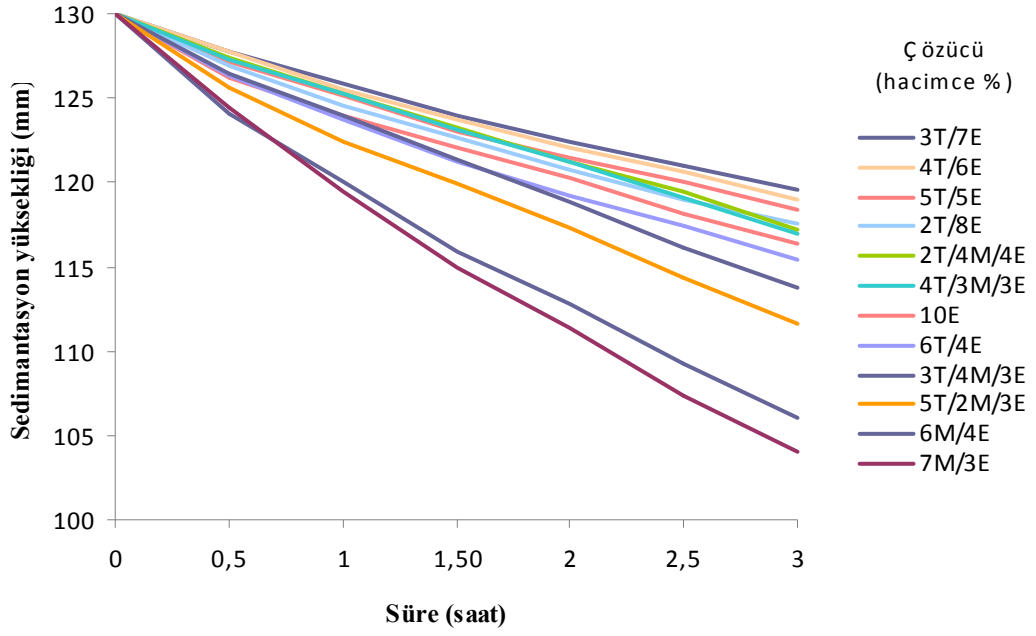
Bu çalışmada, nano boyutlu SiAlON tozları yüksek hızlarda yaş öğütme tekniği ile öğütülerek üretilmiştir. En verimli öğütme ortamının tespiti için farklı süreler ve farklı öğütme ortamları denenmiştir. Öğütülen tozlar BET, XRD ve SEM yöntemleri kullanılarak, geleneksel yöntemle üretilen tozlarla karşılaştırılmıştır. Geleneksel yöntemle (bilya toz oranı 1:1,5, 300 dev/dak hızla, 1,5 saat) üretilen tozlar birkaç yüz nanometre tane boyutuna sahiptir. Optimum yaş öğütme ortamında öğütülen tozların tane boyutları ise yaklaşık 70 nm'ye kadar düşmüştür. Nano tozlardan hazırlanan numuneler, geleneksel yöntemle üretilen tozlardan hazırlanan numunelere göre 150°C daha düşük sıcaklıkta %100 teorik yoğunluğa ulaşmıştır. Ancak, katkı maddesi miktarına ve düşük sinterleme sıcaklığına bağlı olarak  $\alpha \rightarrow \beta$ -SiAlON faz dönüşümü gözlenmiştir. Bu dönüşümün SiAlON seramiklerinin mekanik özellikleri üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir [28].

#### 4.1.1. Sedimentasyon deneyleri

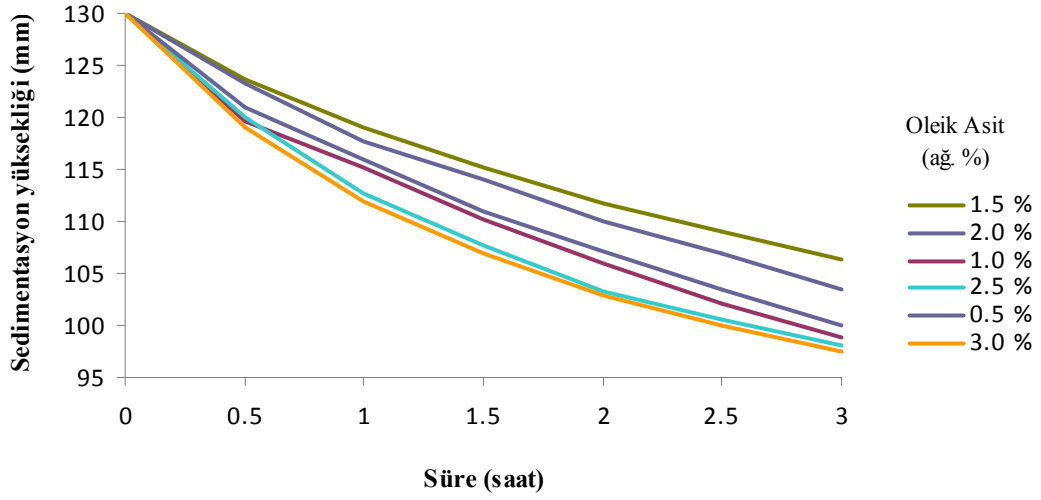
Şekil 3.1'deki toz:bilya:alkol hesabı gereğince 50 gram bilya için 12 ml hacminde sıvı ve toz ilavesi gerektiği tespit edilmiştir. Yüksek performanslı öğütme için hacimce %10'luk süspansiyon hazırlanarak 1,5 saat, 450 dev/dak hızla, farklı ortamlarda öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karışımların çökeltme miktarları kaydedilmiştir (Şekil 4.1).

Hacimce farklı oranlarda karıştırılan etanol (E), toluen (T) ve metil etil keton'un (M) toz karışımıyla birlikte 1,5 saat öğütülmesi ile en iyi dağılımın hacimce %30 toluen - %70 etanol karışımında olduğu gözlenmiştir.

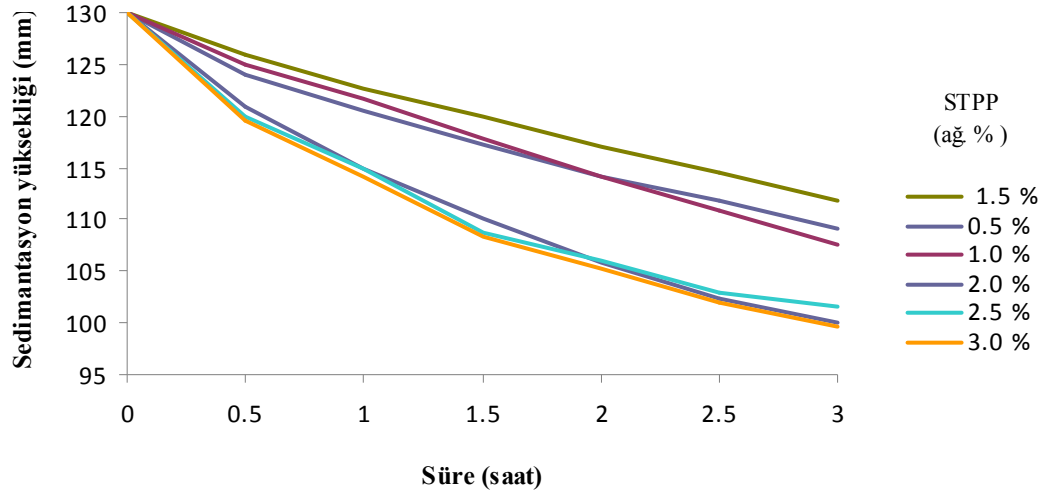
Tespit edilen uygun ortamda dağıtıcıların etkisini görmek üzere ağırlıkça % 0,5–3 arasında değişen oranlarda oleik asit, fosfat ester (STPP) ve polietilen glikol 8000 (PEG 8000) eklenerek sedimentasyon testleri tekrar edilmiş ve Şekil 4.2 – 4.4'deki sonuçlar elde edilmiştir.



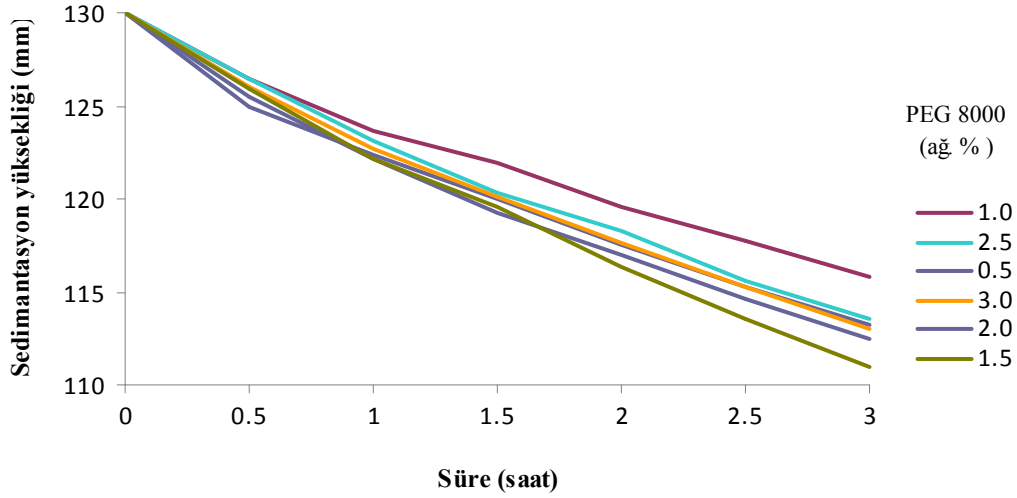
Şekil 4.1. Farklı ortamlar için sedimentasyon yüksekliğinin zamana karşı değişimi



Şekil 4.2. Oleik asit miktarının sedimentasyon yüksekliğine etkisi



Şekil 4.3. STPP miktarının sedimentasyon yüksekliğine etkisi



Şekil 4.4. PEG 8000 miktarının sedimentasyon yüksekliğine etkisi

İlave edilen bütün dağıtıcıların, sedimentasyon davranışlarında olumsuz etkisi olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, farklı sürelerdeki öğütme denemelerinin, %70 etanol-%30 toluen karışımına herhangi bir dağıtıcı ilave edilmeden gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

#### 4.1.2. $\alpha$ -SiAlON başlangıç tozlarının sinterleme sıcaklığının düşürülmesi

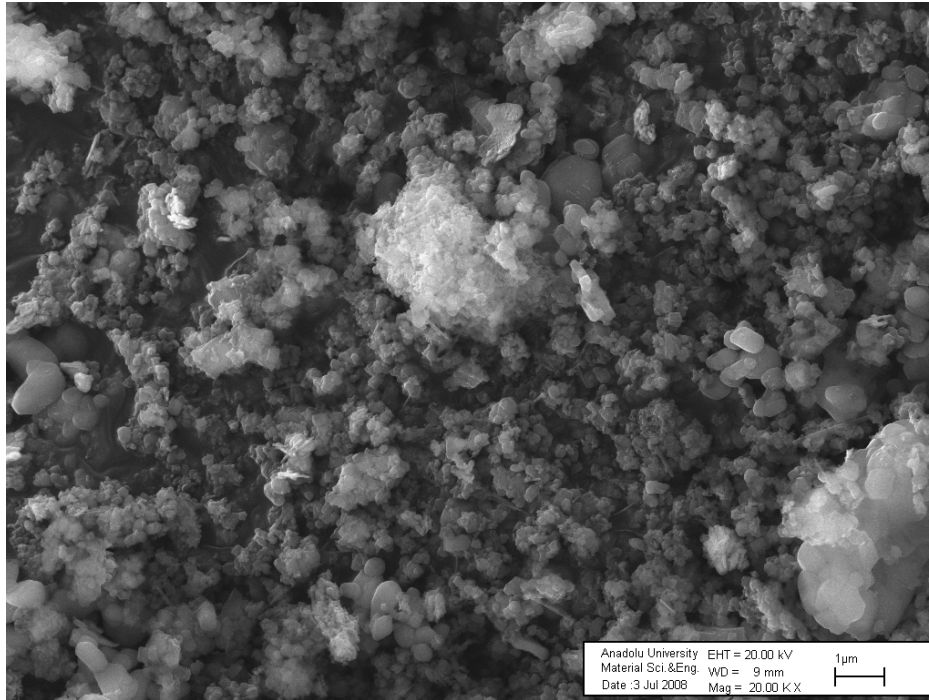
##### *$\alpha$ -SiAlON başlangıç tozlarının öğütülmesi:*

Bölüm 3.1.'de bileşimi verilen  $\alpha$ -SiAlON kompozisyonu, %70 etanol - %30 toluen karışımında, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bilyalarla, 450 dev/dak hızda 10, 20, 30 ve 40 saat öğütülmüştür. Elde edilen tozların tane boyutlarının tespiti için taramalı elektron mikroskobu (SEM), x-ışınları difraktometresi (XRD) ve yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılmıştır.

#### 4.1.3. Tozların karakterizasyonu

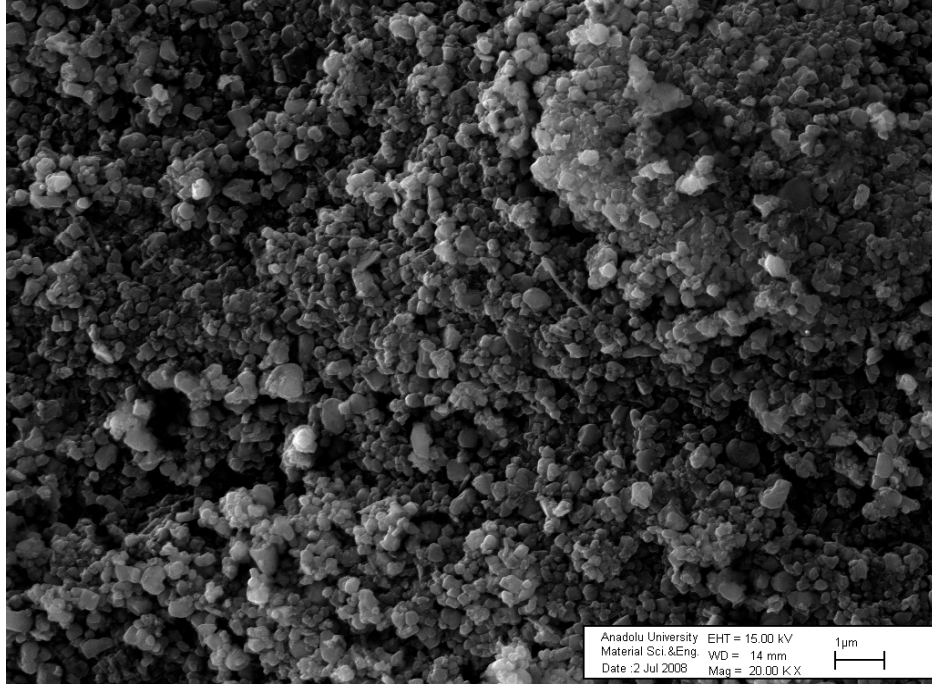
##### *Mikroyapısal karakterizasyon:*

*A0* ve *AX* tozlarının tane boyut incelemeleri SEM görüntüleri ile Şekil 4.5'te verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, farklı sürelerde öğütülmüş tozların tane boyutu net olarak gözlenememektedir. Ancak, bu sonuçlar tane boyutu dağılımı konusunda genel olarak fikir vermektedir. Geleneksel yöntemle üretilen tozların (*A0*) boyutlarının 50 nm'den 1  $\mu$ m'ye kadar geniş bir aralıkta dağıldığı görülmektedir, fakat *AX* tozlarının daha dar tane boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.5).

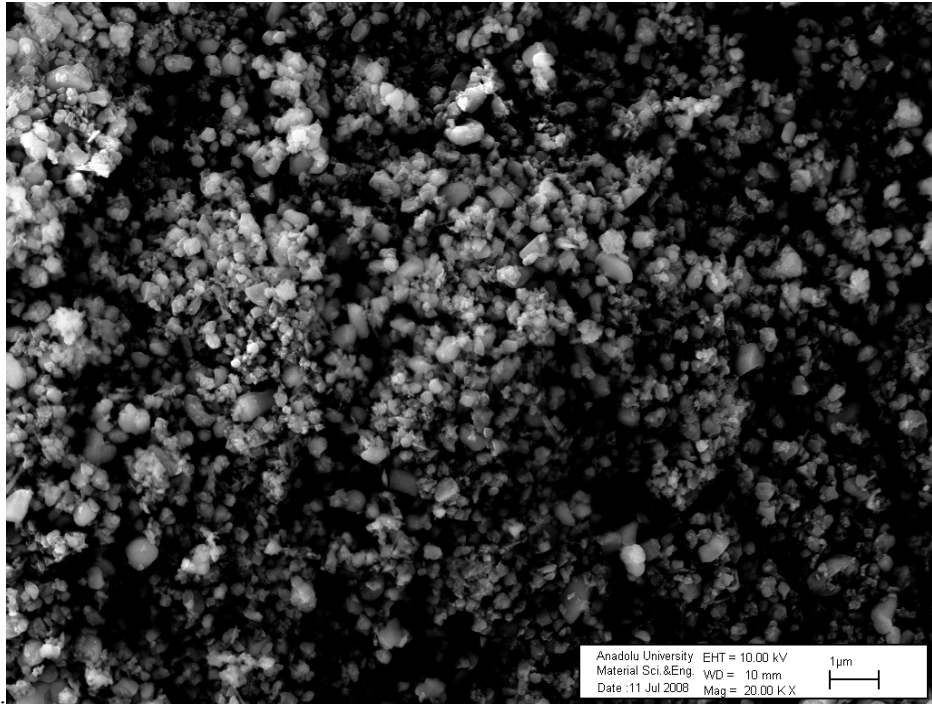


(a)

Şekil 4.5. Öğütme süresi değişen tozların elektron mikroskobu görüntüleri (a) *A0*

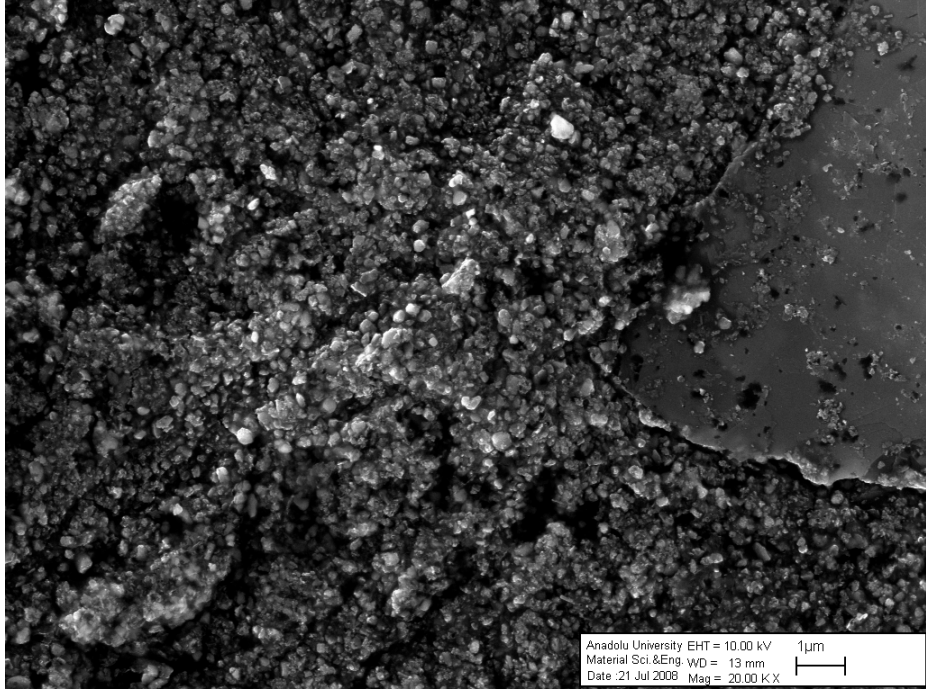


(b)

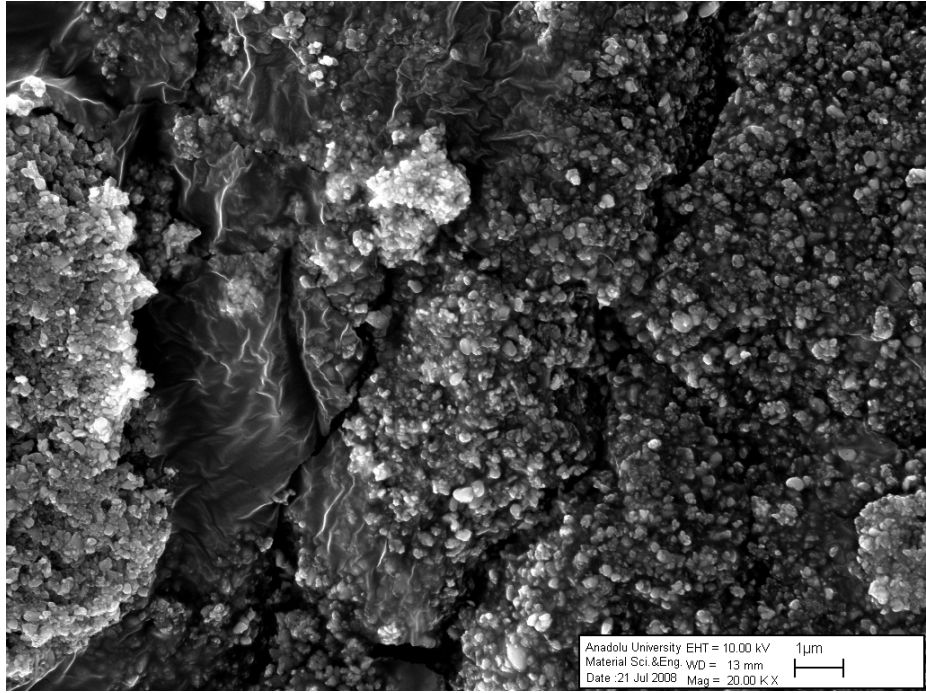


(c)

Şekil 4.5. (Devam) Öğütme süresi değişen tozların elektron mikroskobu görüntüleri (b) *A10*,  
(c) *A20*



(d)



(e)

Şekil 4.5. (Devam) Öğütme süresi değişen tozların elektron mikroskobu görüntüleri (d) *A30*,  
(e) *A40*

### **Faz karakterizasyonu:**

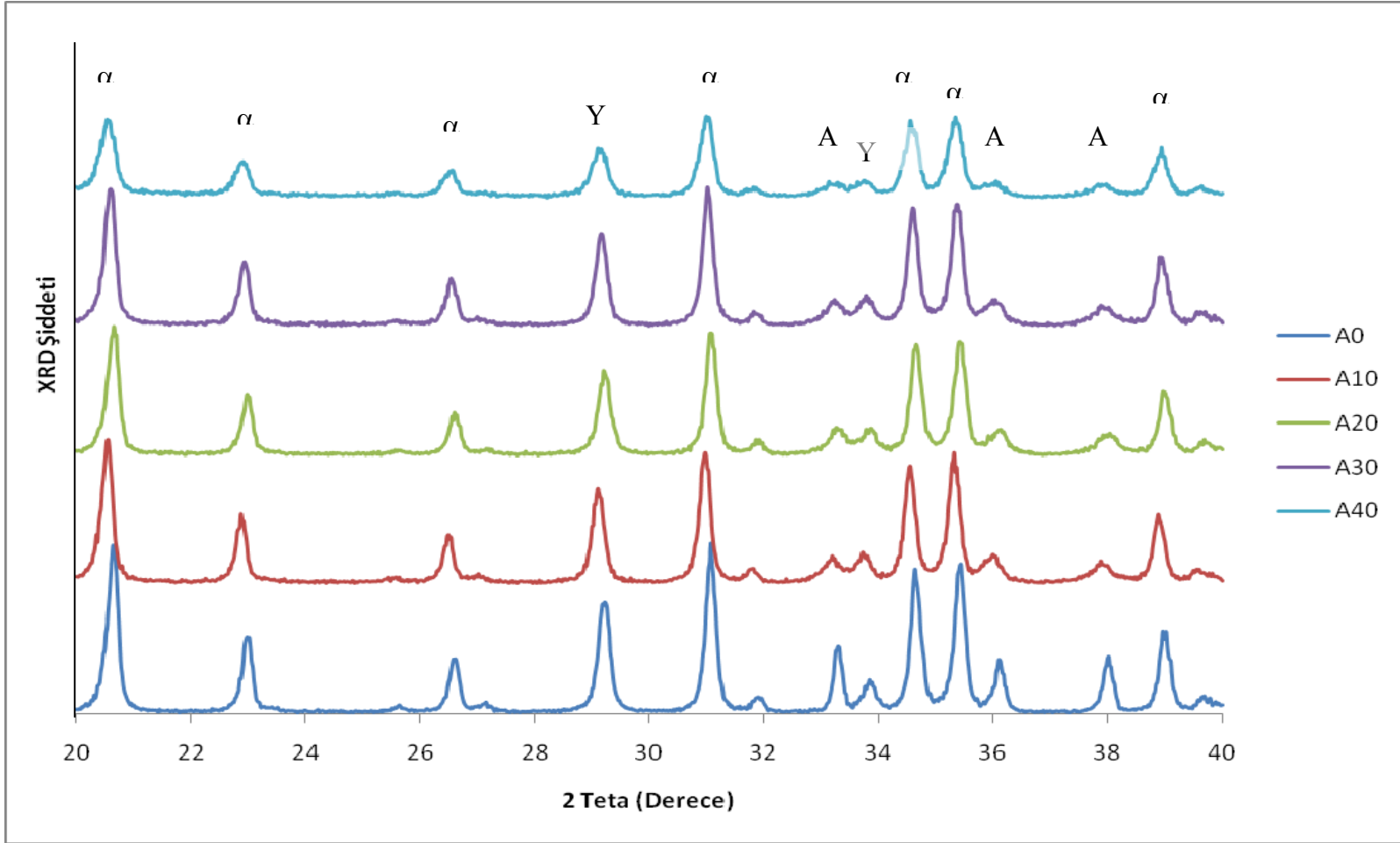
*A0* ve *AX* tozlarının XRD sonuçları Şekil 4.6'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, öğütme süresinin artmasıyla birlikte AlN piklerinin şiddetinin oldukça azaldığı, 40 saat öğütme sonunda ise AlN pikinin tamamen ortadan kaybolduğu görülmüştür. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pikleri incelendiğinde 40 saat öğütme sonunda piklerin şiddetinin azaldığı ve genişleme meydana geldiği görülmektedir. Literatürdeki çalışmalarda, piklerde meydana gelen genişleme, tane boyutundaki azalmanın ve amorflaşmanın göstergesi olarak kabul edilmektedir [29].

### ***BET ile yüzey alanı ölçümü:***

*A0* ve *AX* tozlarının yüzey alanları ve Eşitlik 3.1 kullanılarak elde edilen ortalama tane boyutları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Öğütme süresiyle birlikte yüzey alanlarındaki değişim incelendiğinde her bir zaman dilimindeki artışta, yüzey alanında yaklaşık olarak %20'lik artış gözlenmektedir. Ancak öğütme süresi 30 saatten, 40 saate çıkarıldığında yüzey alanındaki bu artış ~%30 olarak hesaplanmıştır. Bunun öğütme süresince depolanan elastik enerjinin 40 saate doğru serbest kalarak tozların tane boyutunun düşürülmesinde etkili olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürdeki çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda [17-20], 40 saat sonunda elde edilen ortalama tane boyutunun (~74 nm) sinterleme sıcaklığının düşürülmesi üzerindeki etkisinin incelenmesine karar verilmiştir.

Çizelge 4.1. Öğütülen tozların BET yüzey alanları ve ortalama tane boyutları

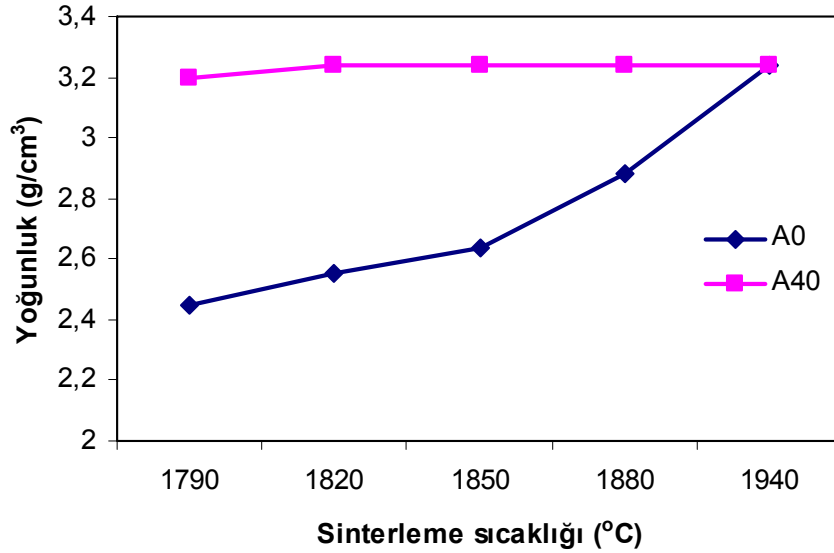
	<i>A0</i>	<i>A10</i>	<i>A20</i>	<i>A30</i>	<i>A40</i>
Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	11	14,1	17,6	20,7	27,5
D <sub>BET</sub> (nm)	185	144	115	98	74



Şekil 4.6. Öğütülen tozların XRD analizleri ( $\alpha$ : $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; A:AlN; Y:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

#### 4.1.4. Sinterlenmiş $\alpha$ -SiAlON numunelerinin yoğunlaşma davranışı

*A0* ve *A40* numunelerinin sıcaklıkla birlikte yoğunluk değişimleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Geleneksel yöntemle hazırlanan tozlardan üretilen numunelerin (*A0*) 1940°C’de teorik yoğunluğa ulaştığı gözlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı 1940°C’den, 1790°C’ye düşürüldüğünde numunelerde yoğunluk  $\sim 2,45 \text{ g/cm}^3$ ’e kadar düşmektedir. *A0* numunesine (ağ. %6,5  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) göre daha düşük oranda  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (ağ. %5,5  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) ilavesi ile hazırlanan *A40* numuneleri 1790°C’de %98,8 teorik yoğunlukta yoğunlaşmışlardır.



Şekil 4.7. *A0* ve *A40* numunelerinin yoğunluk değerlerinde sıcaklığın etkisi

#### 4.1.5. Sinterlenmiş $\alpha$ -SiAlON numunelerinin faz analizleri ve mekanik özellikleri

Sinterlenen numunelerin kesit yüzeylerinden yapılan X-ışınları analizleri sonucunda (Çizelge 4.2), bütün numunelerde herhangi bir ikincil faza rastlanmamakla beraber sıcaklığın düşmesiyle birlikte  $\alpha \rightarrow \beta$  SiAlON faz dönüşümü tespit edilmiştir. Bu dönüşümde, öğütme ortamında kullanılan etanolun ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) ve düşük sinterleme sıcaklığı etkilidir. Mandal ve ark. yaptıkları çalışmada oksijence zengin  $\alpha$ -SiAlON başlangıç kompozisyonunun,  $\beta$ -SiAlON dönüşümüne eğilimi olduğunu göstermiştir

[30]. Uzun süreli öğütme sonucunda etanolun, başlangıç tozlarının oksitlenmesine yol açtığı ve oksit miktarı artan tozlarda  $\beta$ -SiAlON oluşumunun hızlandığı, ayrıca  $\beta$ -SiAlON'un düşük sıcaklıklarda kararlı olmasından dolayı,  $\alpha \rightarrow \beta$  SiAlON faz dönüşümünün meydana geldiği gözlenmiştir.

Çizelge 4.2. Sinterleme sıcaklığının yoğunluk, mekanik özellikler ve faz kompozisyonları üzerine etkisi

Numune Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Sertlik (HV10)	Kırılma Tokluğu (MPam <sup>1/2</sup> )	$\alpha/(\alpha+\beta)$ -SiAlON Faz Oranı (ağ. %)
A0	1940	3,24	18,00	6,35	100 $\alpha$
A40	1880	3,24	17,40	6,00	55 $\alpha$ :45 $\beta$
A40	1850	3,24	17,80	6,20	50 $\alpha$ :50 $\beta$
A40	1820	3,24	16,35	6,90	20 $\alpha$ :80 $\beta$
A40	1790	3,20	16,10	6,95	10 $\alpha$ :90 $\beta$

Mekanik özellikler incelendiğinde (Çizelge 4.2) sinterleme sıcaklığındaki düşüşün malzemelerin sertliklerinde negatif, kırılma tokluğunda ise pozitif etkili olduğu gözlenmiştir.  $\alpha$ -SiAlON $\leftrightarrow$  $\beta$ -SiAlON faz dönüşümünde etkili parametrelerden birinin sıcaklık olduğu ve  $\beta$ -SiAlON fazının düşük sıcaklıklarda kararlı bir faz olduğu göz önünde tutulduğunda  $\beta$ -SiAlON faz oranlarındaki artışın tokluktaki pozitif etkinin nedeni olduğu açıkça görülebilmektedir. Mikroyapı incelemeleri sinterlenen numunelerde öğütme süresindeki artışa bağlı olarak daha eş eksenli SiAlON taneleri

ve daha homojen dağılmış tane sınırı fazı olduğunu göstermektedir. Tanelerin morfolojisinin eş eksenli olması tokluk değerlerinde düşüş ile sonuçlanmaktadır (Şekil 4.8).

#### 4.1.6. Katkı maddesi miktarının $\alpha$ -SiAlON mekanik özelliklerine etkisi

##### Faz analizleri ve mekanik özellik karakterizasyonu:

Bölüm 4.1.7'deki sonuçların değerlendirilmesi sonucu  $\alpha/(\alpha+\beta)$ -SiAlON faz oranının 50:50 olduğu katkı maddesi miktarı düşük (ağ. %3,5 ve %2,5  $Y_2O_3$ ) olan numunelerin sinterleme davranışları ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

Sinterlenen numunelerin kesit yüzeylerinden yapılan x-ışınları analizleri sonuçları Çizelge 4.3'te verilmiştir. 1850°C'de sinterlenen numuneler için katkı maddesi miktarındaki azalmanın yoğunluk üzerinde çok fazla etkisi olmadığı görülmüştür. Ancak faz oranlarında ve mekanik özelliklerde değişim gözlenmiştir. Eklenen katkı maddesi miktarı azaldıkça  $\beta$ -SiAlON fazı artmaktadır. Bu da malzemenin sertliğinin düşmesinde ve kırılma tokluğunun artmasında önemli rol oynamaktadır.

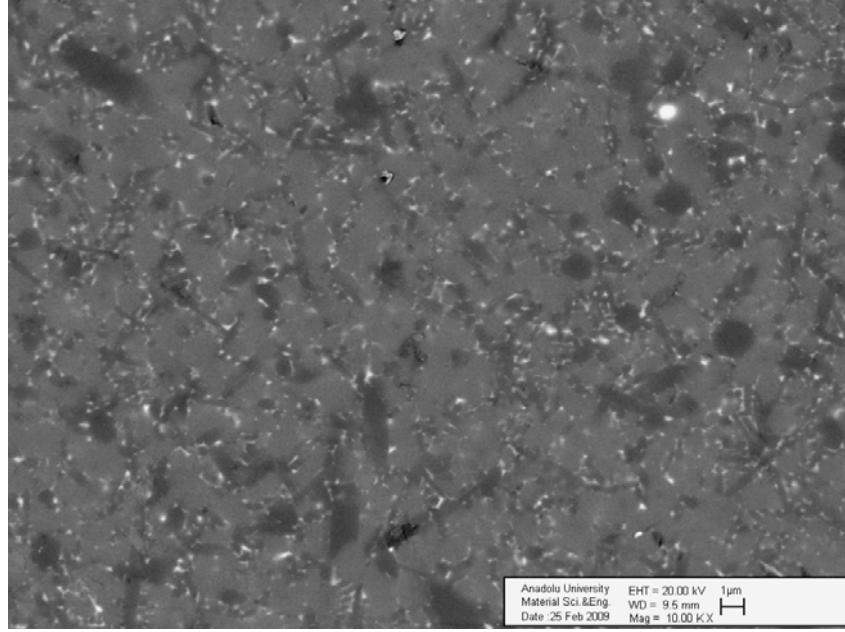
Çizelge 4.3. A0 ile A40 numunelerinin yoğunluk, mekanik özellik ve faz oranı değerleri

Kod – Y*	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Sertlik (HV10)	Kırılma Tokluğu (MPam <sup>1/2</sup> )	$\alpha/(\alpha+\beta)$ -SiAlON Faz Oranı (ağ. %)
A0-6,5	1940	3,24	18,00	6,35	100 $\alpha$
A40-5,5	1850	3,24	17,80	6,20	50 $\alpha$ :50 $\beta$
A40-3,5	1850	3,22	16,30	6,75	15 $\alpha$ :85 $\beta$
A40-2,5	1850	3,20	16,10	6,90	11 $\alpha$ :89 $\beta$

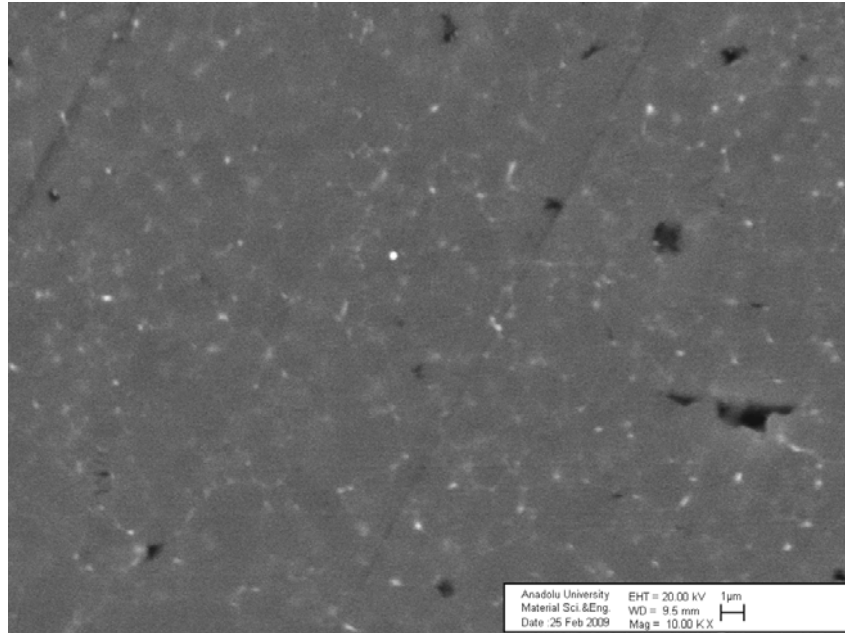
Y\* Ağırlıkça %  $Y_2O_3$  ilavesi

**Düşük miktarda  $Y_2O_3$  katkı  $\alpha$ -SiAlON numunelerin mikroyapı karakterizasyonu:**

Geleneksel tozdan (*A0*) üretilen numunelerden 90°C daha düşük sıcaklıkta sinterlenen ve ağı. %1 daha az  $Y_2O_3$  ilavesi içeren nano tozlardan üretilen numunelere ait geri yansımali elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.8’de verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.8. Sinterlenen numunelerin geri yansımali elektron mikroskobu görüntüleri  
(a) 1850°C’de sinterlenen *A40-5,5*, (b) 1940°C’de sinterlenen *A0-6,5* numunesi

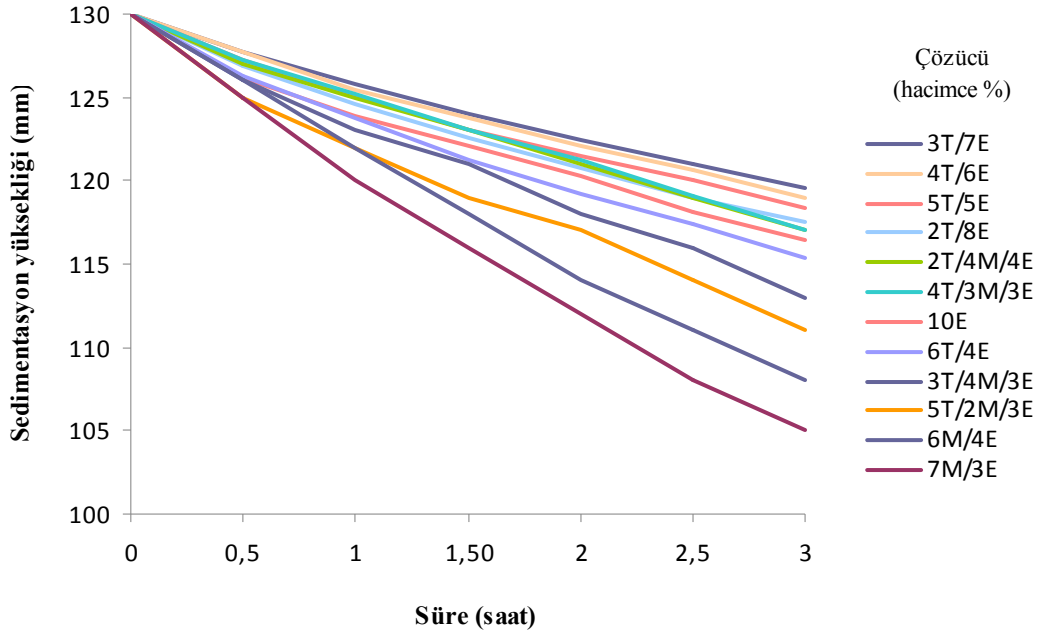
## 4.2. Başlangıç Toz Boyutu Düşürülmüş $\beta$ -SiAlON Seramiklerinin Düşük Sıcaklıklarda Üretilmesi ve Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi

Çalışmanın bu bölümünde nano boyutlu  $\beta$ -SiAlON başlangıç tozları yaş öğütme tekniği ile üretilmiştir. En verimli öğütme sisteminin tespiti için farklı öğütme süreleri ve ortamlar (etanol, toluen ve metil etil keton, dağıtıcı olarak ise oleik asit, fosfat ester, polietilen glikol 8000 ve polivinil pirolidon) üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Öğütülen tozların dinamik ışık saçınımı, BET yüzey alanı ölçme metodu, taramalı elektron mikroskopu ve x-ışınları analizi ile karakterizasyonu yapılmıştır ve daha düşük sıcaklıkta daha düşük katkı maddesi ilavesi ile sinterlenebilen nano boyutlu başlangıç tozları elde edilmiştir. Sonuçlar yoğunluk, faz kompozisyonu, mikroyapı ve mekanik özellikler kıyaslanarak tartışılmıştır [31].

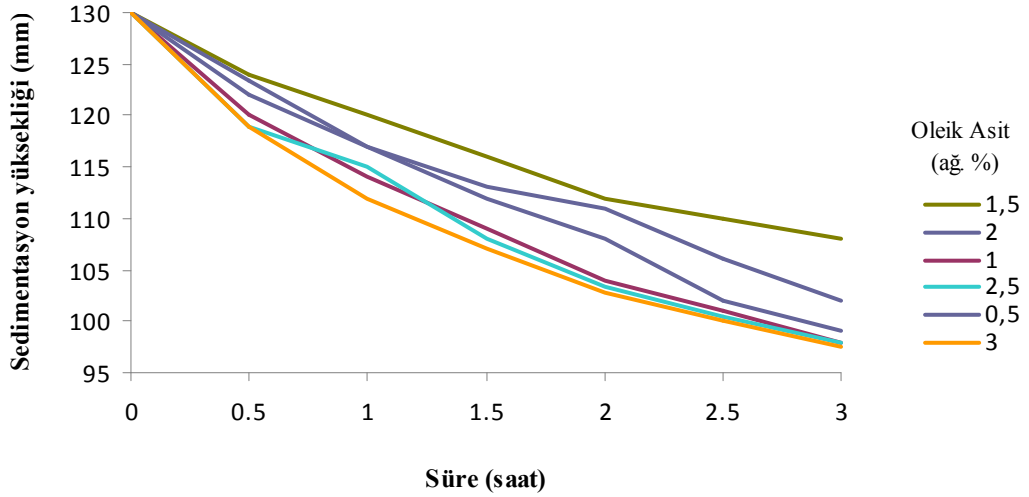
### 4.2.1. Sedimentasyon deneyleri

Tozların öğütülme verimini arttıracak ortamın belirlenmesi için yapılan sedimentasyon testlerinde bölüm 4.1.1'de  $\alpha$ -SiAlON tozlarında kullanılan ortam ve oranları aynı yöntem kullanılarak hacimce % 70 etanol-%30 MEK sisteminin uygun olduğu tespit edilmiştir. (Şekil 4.9). Tespit edilen uygun ortamda dağıtıcıların etkisini görmek üzere ağırlıkça % 0,5–3 arasında değişen oranlarda bölüm 4.1.1'de belirtilen dağıtıcılara ilave olarak polivinil pirolidin (PVP) içeren sistemde çalışılmıştır (Şekil 4.10-4.13).

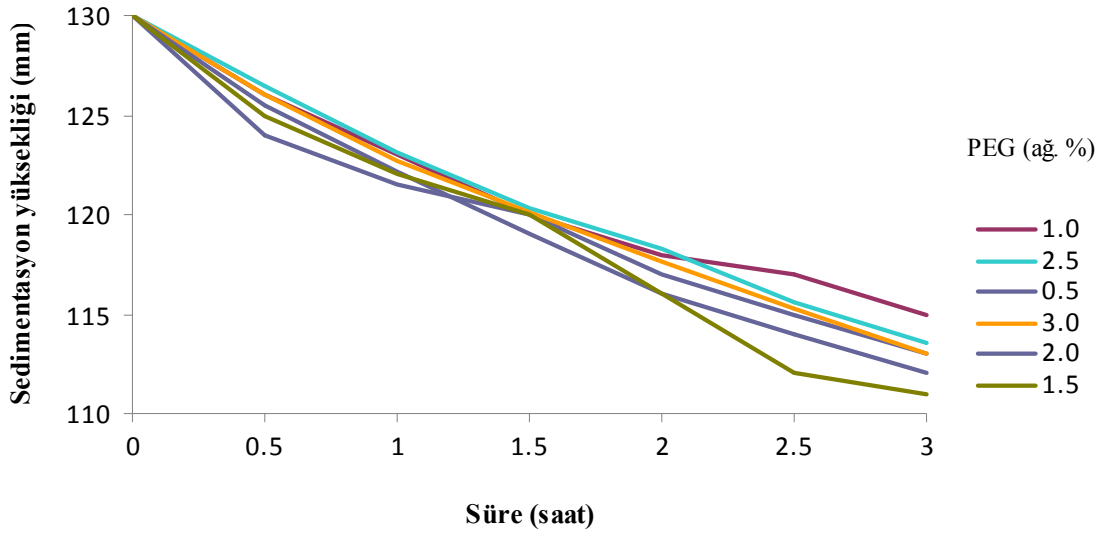
PVP dışında ilave edilen diğer dağıtıcıların, sedimentasyon davranışlarında olumlu bir etki tespit edilememiştir. Ancak, ağırlıkça %3 PVP eklenen sistemde çökelmenin minimum olduğu ve buğulu bir görünüm oluştuğu gözlenmiştir. Bu da sistemde bulunan toz partiküllerinin kısmen havada kaldığını ve topaklanmanın az olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, farklı sürelerdeki öğütme denemelerinin %70 etanol-%30 toluen karışımına ağırlıkça %3 PVP ilave ile hazırlanan sistemde gerçekleştirilmiştir.



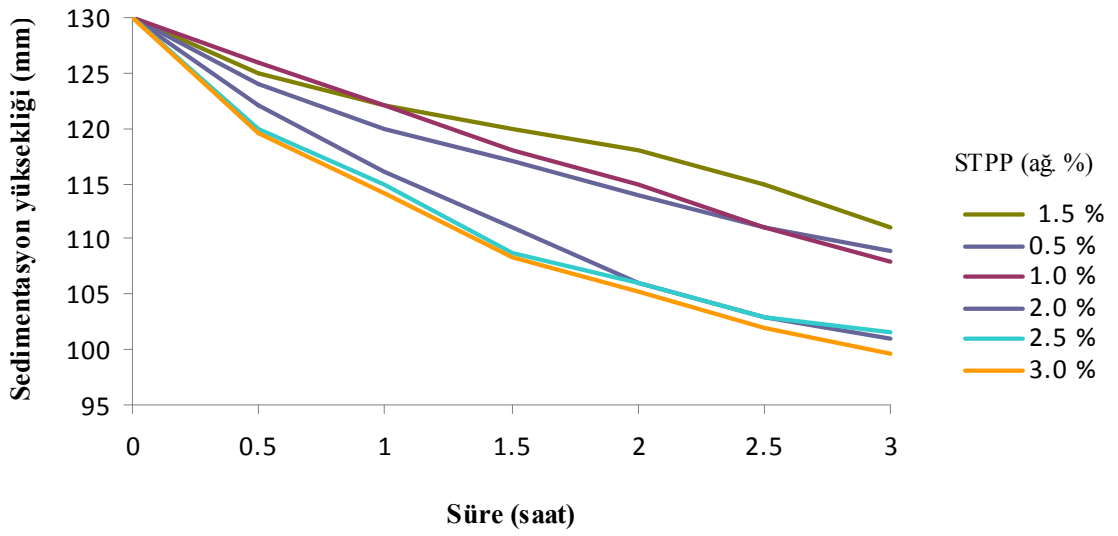
Şekil 4.9. Farklı ortamlar için sedimantasyon yüksekliğinin zamana karşı değişimi



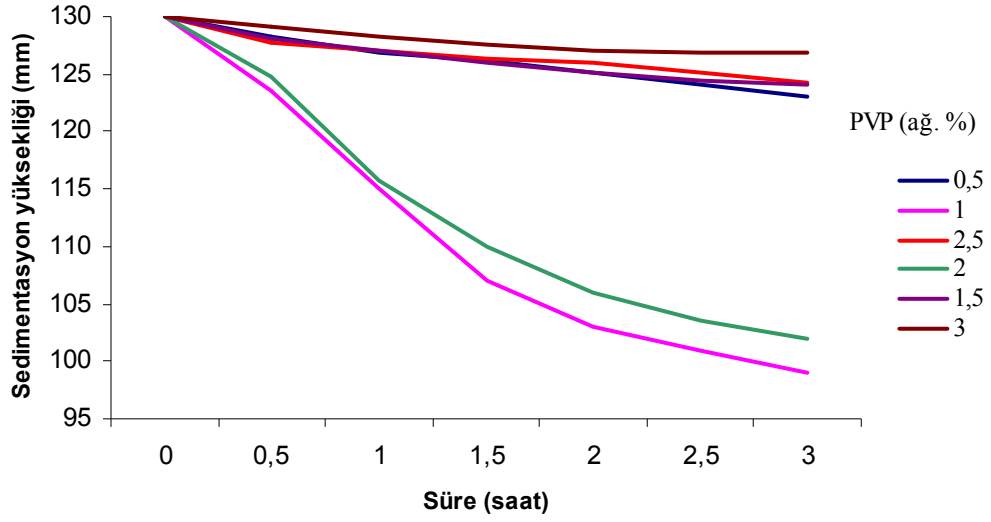
Şekil 4.10. Oleik asit miktarının sedimantasyon yüksekliğine etkisi



Şekil 4.11. PEG 8000 miktarının sedimentasyon yüksekliğine etkisi



Şekil 4.12. STPP miktarının sedimentasyon yüksekliğine etkisi



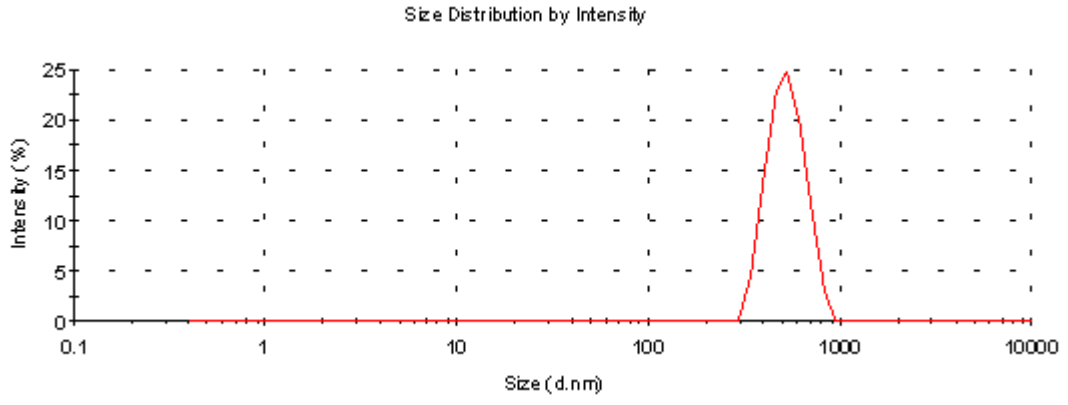
Şekil 4.13. PVP miktarının sedimentasyon yüksekliğine etkisi

#### 4.2.2. $\beta$ -SiAlON başlangıç tozlarının öğütülmesi

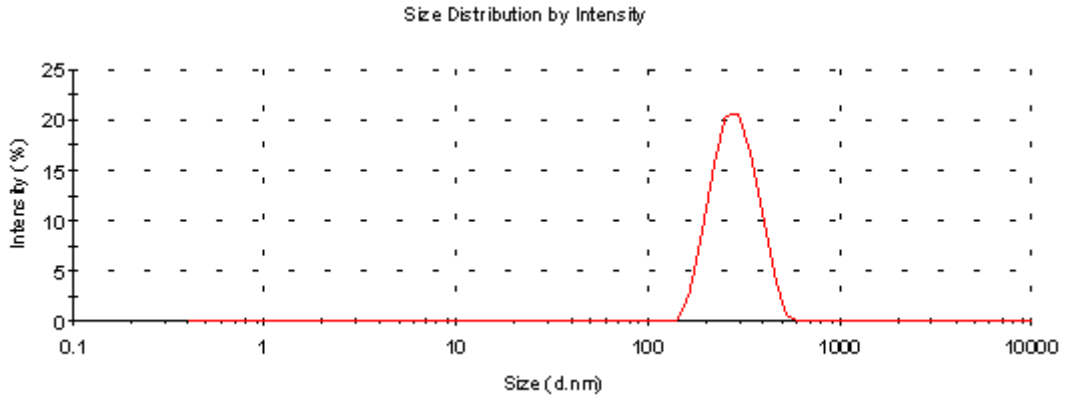
Bölüm 3.1.'de bileşimi verilen  $\beta$ -SiAlON kompozisyonu, %70 etanol-%30 tolüen karışımına ağırlıkça %3 PVP ilave edilmesiyle oluşan sistemde  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bilyalarla, 450 dev/dak hızda 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 saat öğütülmüştür. Elde edilen tozların tane boyutlarının tespiti için dinamik ışın saçılımı (DLS) metodu taramalı elektron mikroskobu (SEM), x-ışınları difraktometresi (XRD) ve BET yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılmıştır.

##### *Dinamik ışın saçılımı (DLS) metodu ile tane boyutu tayini:*

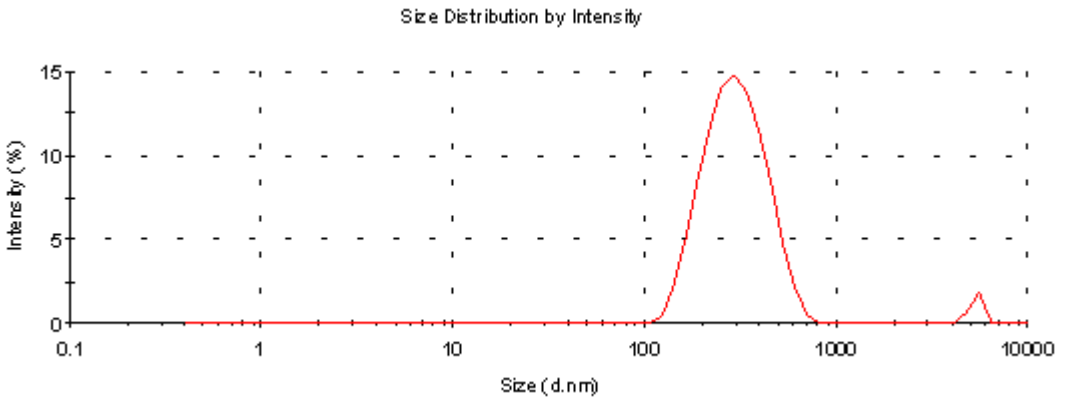
Geleneksel yöntemle (**B0**) ve yüksek enerjili mekanik öğütme (**BX**) ile farklı sürelerde öğütülen tozların dinamik ışın saçılımı metodu ile ölçülen ortalama tane boyutları Şekil 4.14'te ve Çizelge 4.4'te verilmiştir.



(a)

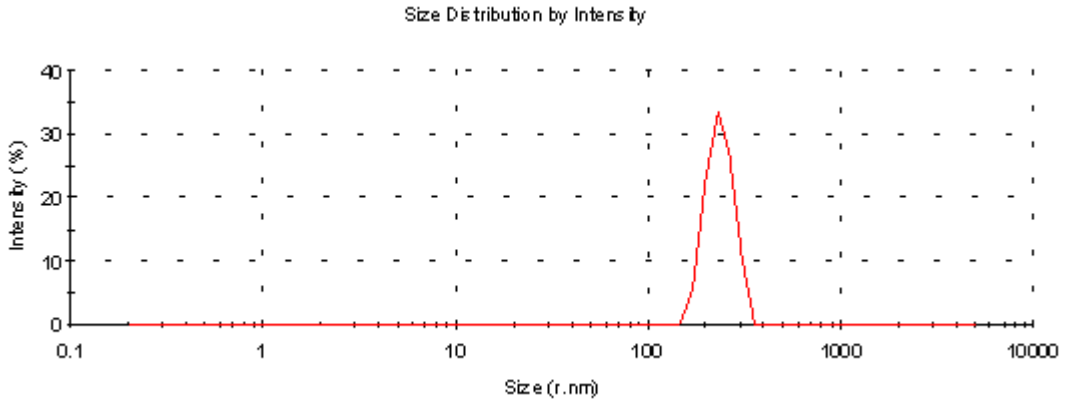


(b)

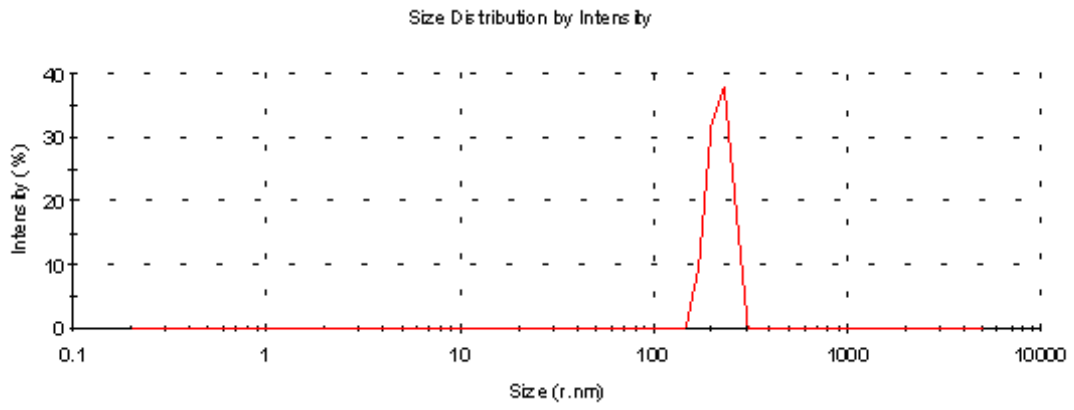


(c)

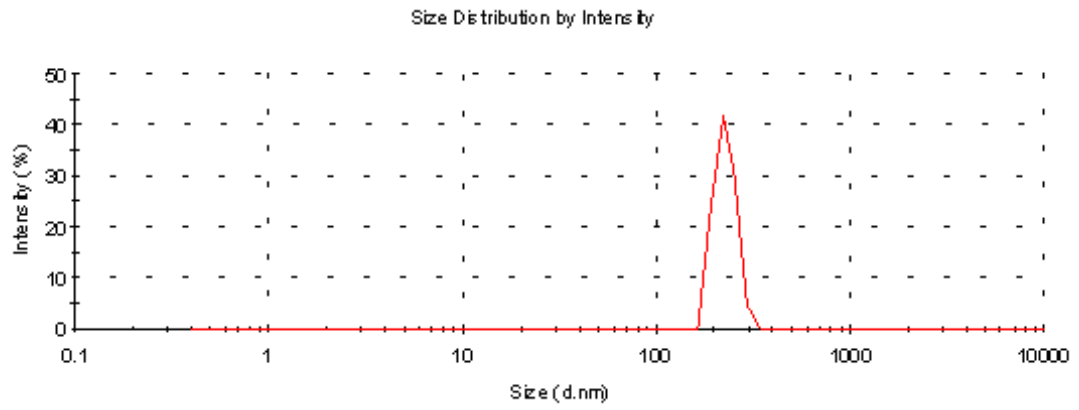
Şekil 4.14. **B0** ve **BX** tozlarının dinamik ışık saçılımı metodu ile tane boyutu dağılımı  
(a) **B0**, (b) **B5**, (c) **B10**



(d)

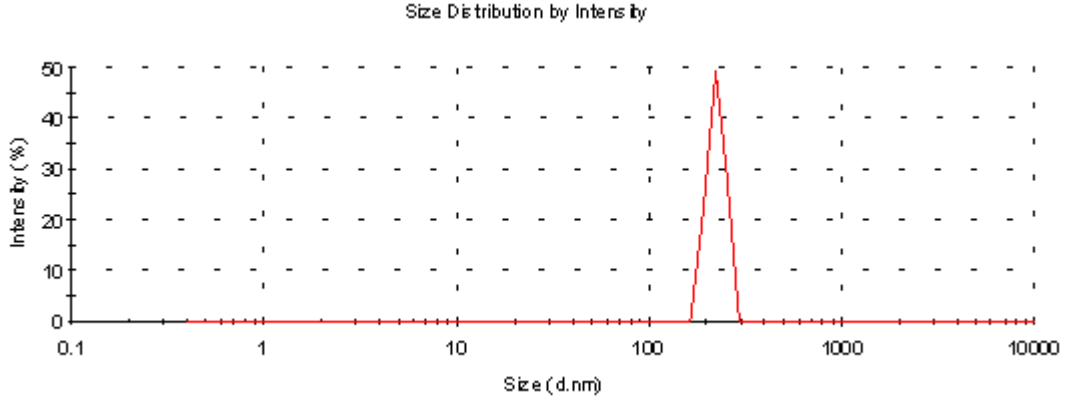


(e)



(f)

Şekil 4.14. (Devam) **B0** ve **BX** tozlarının dinamik ışık saçılımı metodu ile tane boyutu dağılımı (d) **B20**, (e) **B30**, (f) **B40**



(g)

Şekil 4.14. (Devam) **B0** ve **BX** tozlarının dinamik ışık saçılımı metodu ile tane boyutu dağılımı (g) **B50**

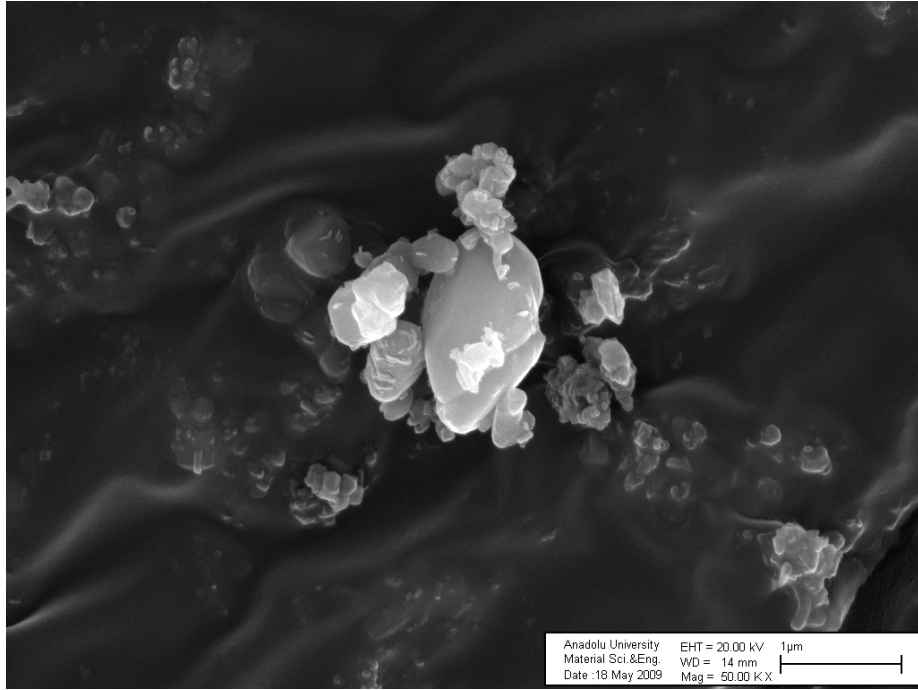
Çizelge 4.4'ten de görüleceği üzere 20 saatten daha uzun öğütme sonucunda tane boyutunda azalma görülmekle birlikte ortalama tane boyut dağılımları birbirine yakındır. Bu da tane boyutunun düşmesi sonucunda yüzey alanının artmasıyla birlikte topaklanmanın arttığını ve sıvı sistem içerisinde tozun tam olarak dağıtılamadığını göstermektedir. Dolayısıyla dinamik ışın saçılımı yöntemi ile yapılan boyut analizinde, tane yerine topakların çapının ölçülebilmesi hatalı ölçüme neden olmaktadır.

**Taramalı elektron mikroskobu ile toz boyutu karakterizasyonu:**

**B0** ve **BX** tozlarının tane boyut incelemeleri SEM görüntüleri ile Şekil 4.15'te verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, farklı sürelerde öğütülmüş tozların tane boyut değerlerinin net olarak tespitinin mümkün olmadığı görülmüştür. Geleneksel yöntemle üretilen tozların (**B0**) boyutlarının 50 nm'den başlayıp 1 µm'a kadar çıktığı görülmektedir, fakat **BX** tozlarının daha dar tane boyut dağılımına sahip olduğu tespit edilmiştir.

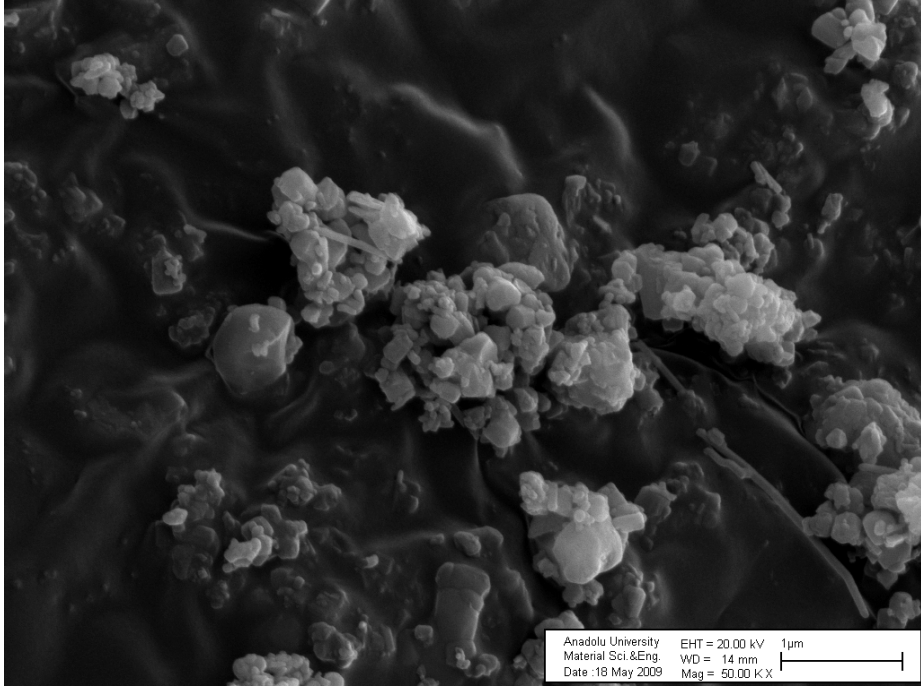
Çizelge 4.4. Dinamik Işın Saçılımı (DLS) metodu ile tane boyutu analizi

Numune	Öğütme süresi (saat)	Ortalama tane çapı (nm)
<i>B0</i>	1,5	530
<i>B5</i>	5	288
<i>B10</i>	10	286
<i>B20</i>	20	237
<i>B30</i>	30	230
<i>B40</i>	40	227
<i>B50</i>	50	224

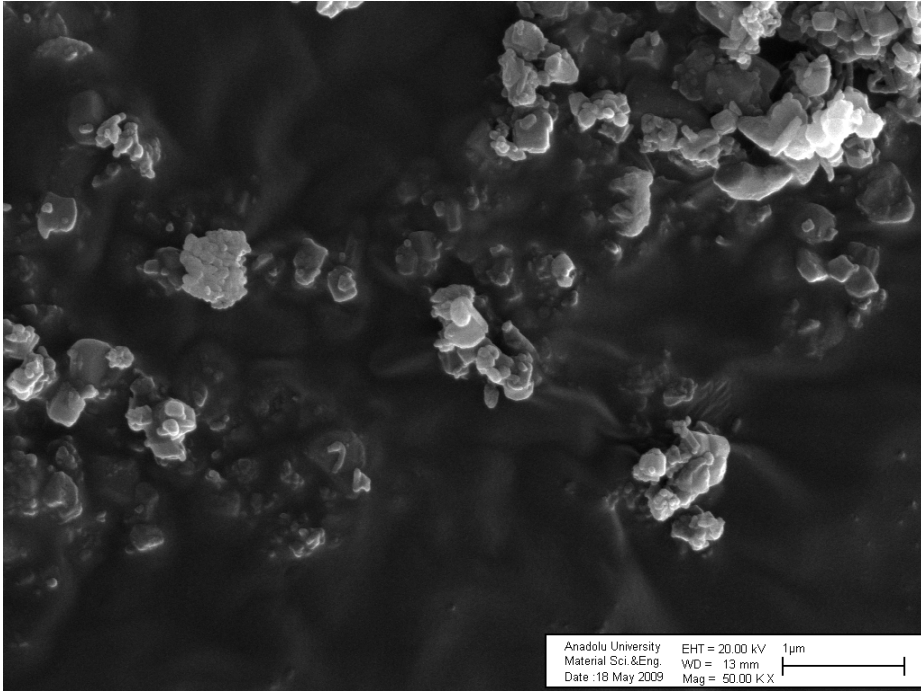


(a)

Şekil 4.15. Öğütme süresi değişen tozların elektron mikroskobu görüntüleri (a) *B0*

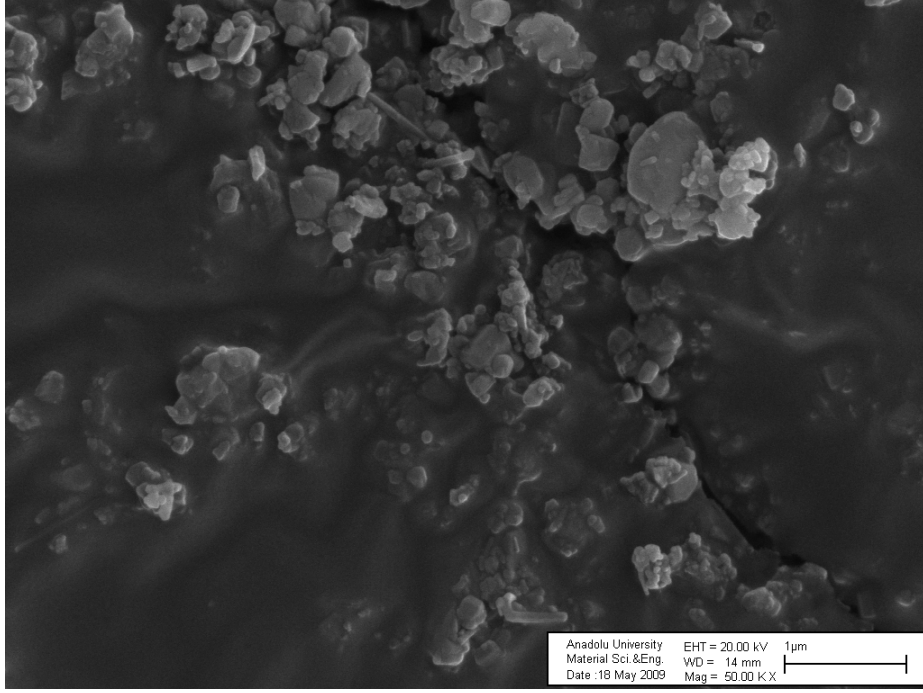


(b)

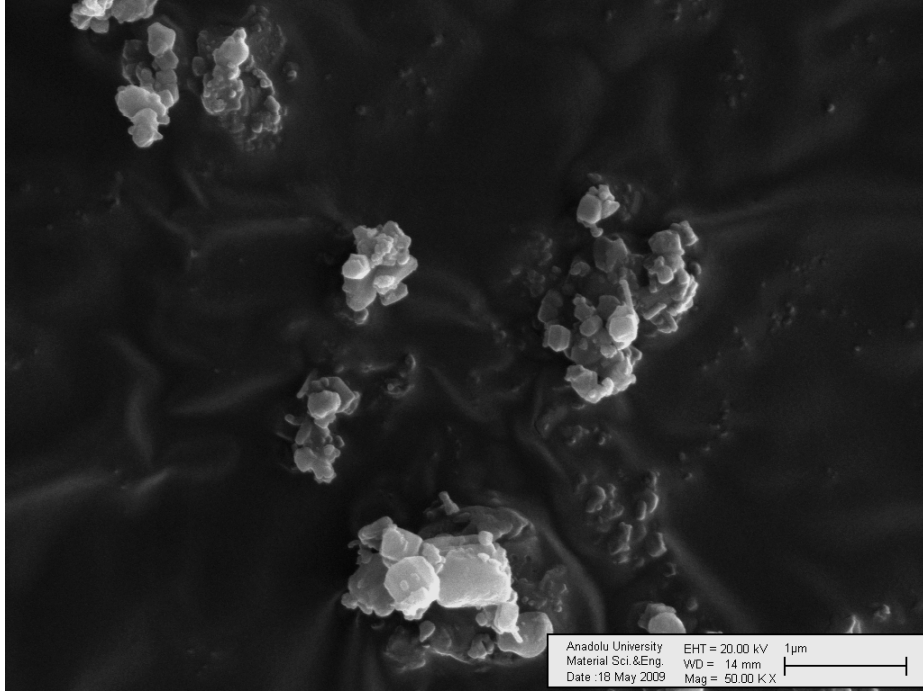


(c)

Şekil 4.15. (Devam) Öğütme süresi değişen tozların elektron mikroskobu görüntüleri  
(b) *B5*, (c) *B10*

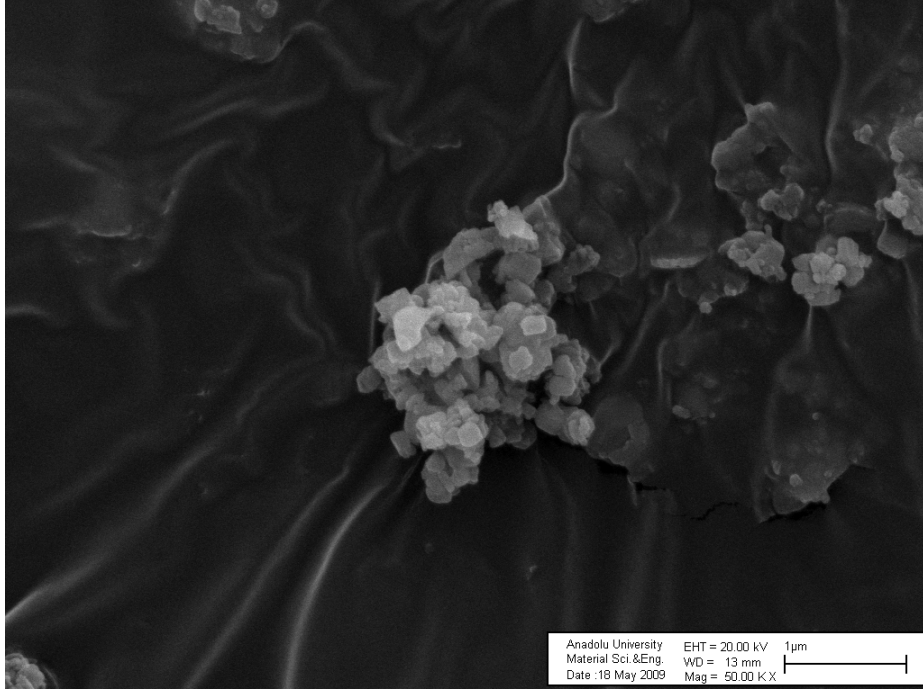


(d)

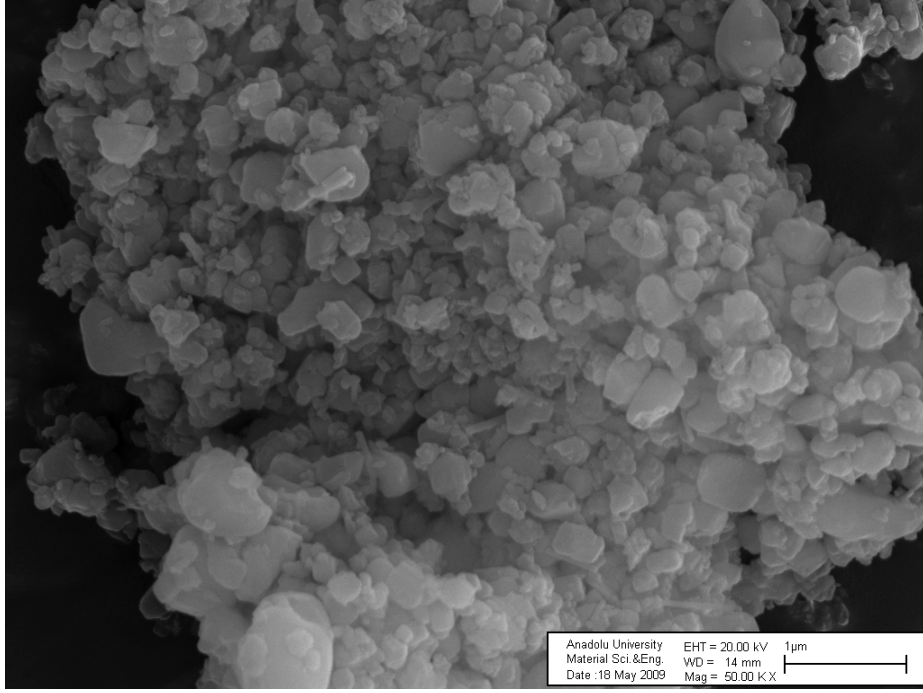


(e)

Şekil 4.15. (Devam) Öğütme süresi değişen tozların elektron mikroskobu görüntüleri  
(d) **B20**, (e) **B30**



(f)



(g)

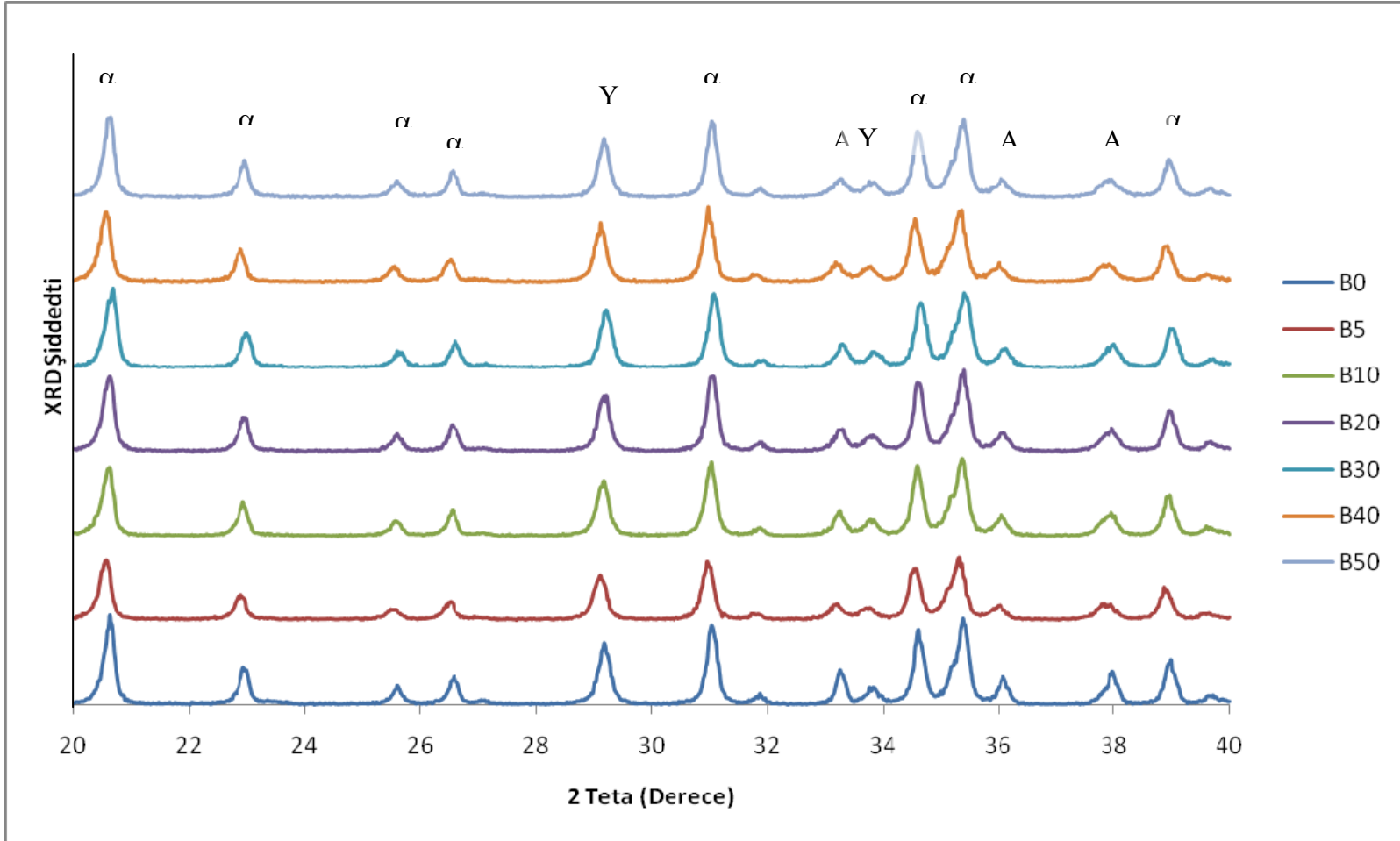
Şekil 4.15. (Devam) Öğütme süresi değişen tozların elektron mikroskobu görüntüleri (f) **B40**,  
(g) **B50**

### **Faz karakterizasyonu:**

**B0** ve **BX** tozlarının XRD sonuçları Şekil 4.16'da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, öğütme süresinin artmasıyla birlikte AlN piklerinin genişlediği ve şiddetinin azaldığı, ancak diğer bileşenlerin pik şiddetlerinde herhangi bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Literatürdeki çalışmalarda, piklerde meydana gelen genişleme, tane boyutundaki azalmanın bir göstergesidir [17-18]. Bu sonuç öğütme sonrasında  $\beta$ -SiAlON başlangıç tozları içerisinde deformasyona karşı direnci ve tane boyutu en düşük bileşenin AlN olduğu göstermektedir.

### **BET ile yüzey alanı ölçüm:**

**B0** ve **BX** tozlarının yüzey alanları ve Eşitlik 3.1 kullanılarak elde edilen ortalama tane boyutları Çizelge 4.5'de verilmiştir.  $\alpha$ -SiAlON tozları üzerine yapılan çalışmadan farklı olarak, tane boyutunun yeterince düşmediği düşünülerek 50 saatlik öğütme denemesi de yapılmıştır. Öğütme süresiyle birlikte yüzey alanlarındaki değişim incelendiğinde her bir zaman dilimindeki artışta, yüzey alanı yaklaşık olarak %5 artış göstermiştir. Ancak öğütme süresi 30 saatten, 40 saate çıkarıldığında yüzey alanındaki artış %20 civarında olmaktadır. Öğütme süresi 40 saatten 50 saate çıkarıldığında ise yüzey alanında tekrar %5 civarında bir artış görülmektedir. Dolayısıyla en efektif öğütme süresinin 40 saat olduğu tespit edilmiştir.

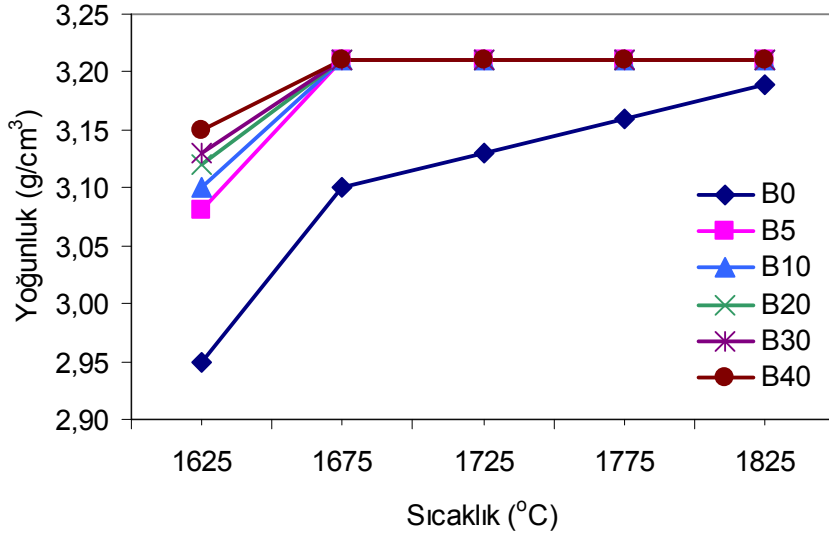


#### 4.2.3. $\beta$ -SiAlON numunelerinin yoğunluk analizleri

**B0** ve **BX** numunelerinin yoğunluklarının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.17’de verilmiştir. Geleneksel yöntemle üretilen tozlar (**B0**) 1825°C’de %99,4 teorik yoğunluğa ulaşabilmektedir. Sinterleme sıcaklığı 1825°C’den, 1675°C’ye düşürüldüğünde de **B0** numunesinin yoğunluğu  $\sim 3,10 \text{ g/cm}^3$ ’e düşmektedir. Ancak **BX** numuneleri 1675°C’de halen teorik yoğunluklarını korumaktadırlar. **BX** numuneleri arasındaki yoğunluk farkı sinterleme sıcaklığının 1625°C’ye düşürülmesiyle ortaya çıkmaktadır. **B40** numunesinden **B0** numunesine gidildikçe malzemelerin yoğunluklarında azalma meydana gelmektedir. Bu da tozların sahip oldukları yüzey alanıyla ve dolayısıyla tane boyutlarıyla değişmektedir. 5 saat öğütülen toz ile 40 saat öğütülen tozun sinterleme sonrası yoğunluk farkı 1625°C’de belirgin olarak gözlenebilmektedir. 1675°C’de sinterlenen bütün **BX** numuneleri %100 teorik yoğunluğa ulaşmaktadır. Dolayısıyla çalışmanın ikinci kısmında katkı maddesinin etkisinin incelenmesinde **B5** tozları kullanılmıştır.

Çizelge 4.5. Öğütülen  $\beta$ -SiAlON başlangıç tozlarının yüzey alanları ve ortalama tane boyutları

Numune	Öğütme süresi (saat)	Yüzey alanı ( $\text{m}^2/\text{gr}$ )	$D_{\text{BET}}$ (nm)
<b>B0</b>	1,5	8,8	$218 \pm 12,0$
<b>B5</b>	5	14,5	$132 \pm 3,0$
<b>B10</b>	10	15,0	$128 \pm 3,0$
<b>B20</b>	20	15,7	$122 \pm 2,0$
<b>B30</b>	30	16,3	$118 \pm 3,0$
<b>B40</b>	40	19,5	$98 \pm 3,0$
<b>B50</b>	50	21,0	$91 \pm 3,0$



Şekil 4.17. Tozların öğütme süresine ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yoğunluklarının değişimi

#### 4.2.4. Katkı maddesi miktarının sinterleme davranışına etkisi

Ağırlıkça % 5  $Y_2O_3$  içeren **B0** tozunun referans alındığı bu çalışmada,  $Y_2O_3$  miktarı ağı. %3,5 ve %2 olarak azaltılmıştır. Hazırlanan numuneler farklı sıcaklıklarda sinterlendikten sonra yapılan XRD analizleri sonucunda sistemde  $\beta$ -SiAlON fazının oluştuğu tespit edilmiştir. **B5** numunesinde  $Y_2O_3$  miktarındaki azalmanın sinterleme sıcaklığına ve yoğunluğa etkisi Çizelge 4.6'da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde %5  $Y_2O_3$  ilaveli **B5** numunesinin 1675°C'de %100 teorik yoğunluğa ulaşırken, %3,5 ve %2  $Y_2O_3$  ilaveli numunelerin bu sıcaklıkta %97,5 ve %96 yoğunluğa ulaştığı gözlenmiştir. Ancak sinterleme sıcaklığının 1725°C'ye çıkarılmasıyla birlikte %3,5  $Y_2O_3$  ilaveli **B5** numunesinin %100 teorik yoğunluğa ulaştığı tespit edilmiştir. Bu durumun mekanik özelliklere etkisi Çizelge 4.7'de özetlenmiştir.

Sonuçlar irdelendiğinde sinterleme sıcaklığının düşmesiyle ve kullanılan başlangıç tozunun tane boyutunun azalmasıyla birlikte malzemenin sertliğinde artış, kırılma tokluğunda ise azalma meydana geldiği görülmektedir. Bu durum sinterleme sıcaklığındaki düşüş nihai üründeki tane boyutunun daha düşük olması ve morfolojik yapının eş eksenli olması ile açıklanabilir.

Çizelge 4.6. **B5** numuneleri için  $Y_2O_3$  ilavesinin sinterleme sıcaklığına ve yoğunluğa etkisi

Sinterleme Sıcaklığı	Katkı Maddesi (% $Y_2O_3$ )	Yoğunluk ( $g/cm^3$ )
1675°C	5	3,21
	3,5	3,13
	2	3,08
1725°C	5	3,21
	3,5	3,21
	2	3,14

Çizelge 4.7. Yoğunluk, mekanik özellikler ve katkı maddesi arasındaki ilişki

Kod - T* - Y*	Yoğunluk ( $g/cm^3$ )	Sertlik (HV10)	Kırılma Tokluğu ( $MPam^{1/2}$ )
<b>B0</b> 1825-5	3,19	14,2	6,4
<b>B5</b> 1725-5	3,21	16	4,8
<b>B5</b> 1725-3,5	3,21	16,5	4,4

T\* Sinterleme sıcaklığı

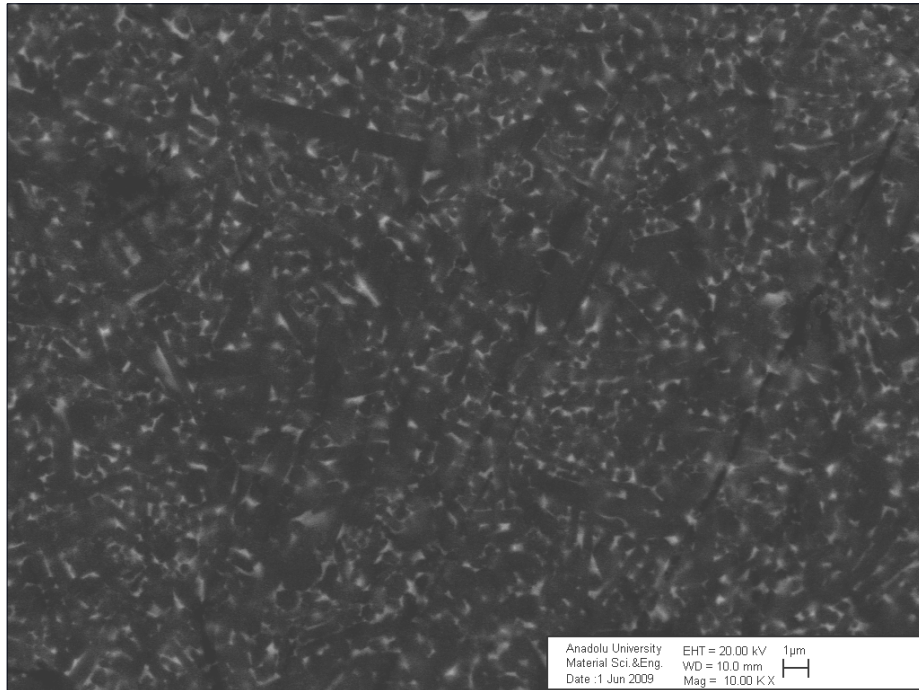
Y\* Ağırlıkça %  $Y_2O_3$  ilavesi

#### 4.2.5. $\beta$ -SiAlON numunelerinin mikroyapı karakterizasyonu

Geleneksel tozdan (**B0**) üretilen numunelerden 100°C daha düşük sıcaklıkta teorik yoğunlukta sinterlenen ve ağı. %1,5 daha az  $Y_2O_3$  ilavesi içeren numunelere ait geri yansımali elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.18’de verilmiştir.

#### 4.2.6. Nano tozlardan hazırlanan $\beta$ -SiAlON numunelerinin oksidasyon davranışının incelenmesi

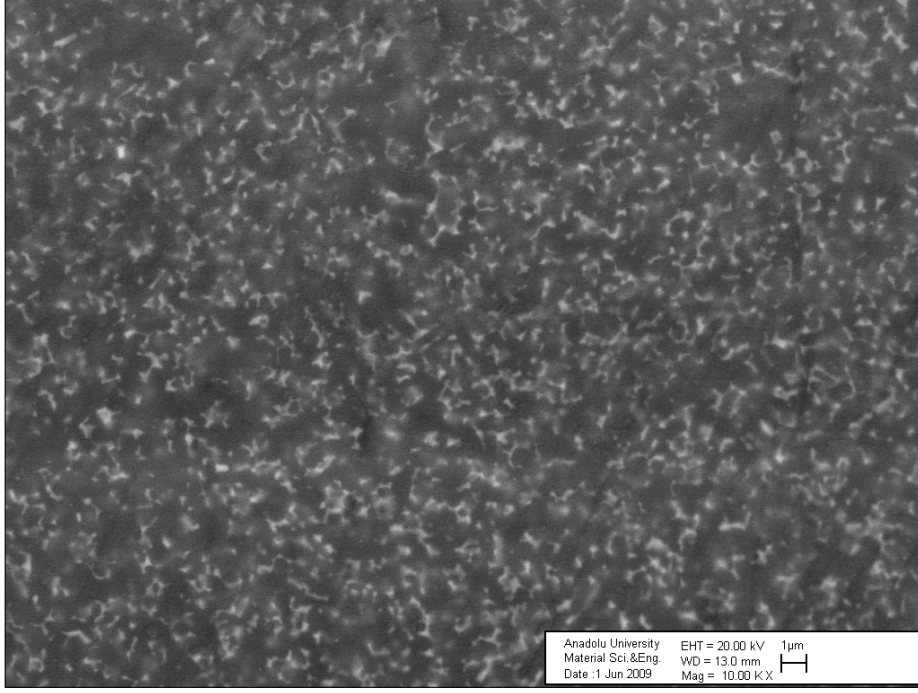
**B0** ve **B5** numunelerinin 1300 ve 1400°C’de 24 saat süreyle oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon sonuçları, geri yansımali elektron mikroskobu görüntüleri ve numunelerin ağırlıklarında meydana gelen değişimler göz önünde bulundurulularak yorumlanmıştır. Numunelerin kesit yüzeylerinin geri yansımali mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, 1300°C’deki oksit tabakası kalınlıklarının çok ince olmasından dolayı sağlıklı ölçüm yapılamamıştır. Dolayısıyla oksidasyon tabakası kalınlığı sadece 1400°C’deki görüntüler üzerinden hesaplanmıştır (Şekil 4.19).



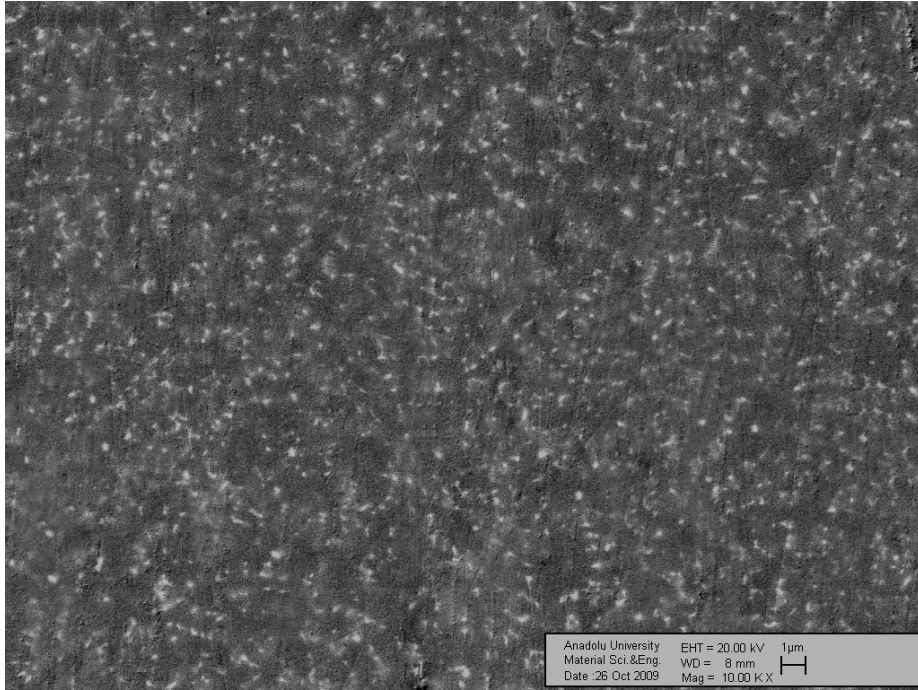
(a)

Şekil 4.18. Sinterlenen numunelerin geri yansımali elektron mikroskobu görüntüleri

(a) **B0** 1825-5

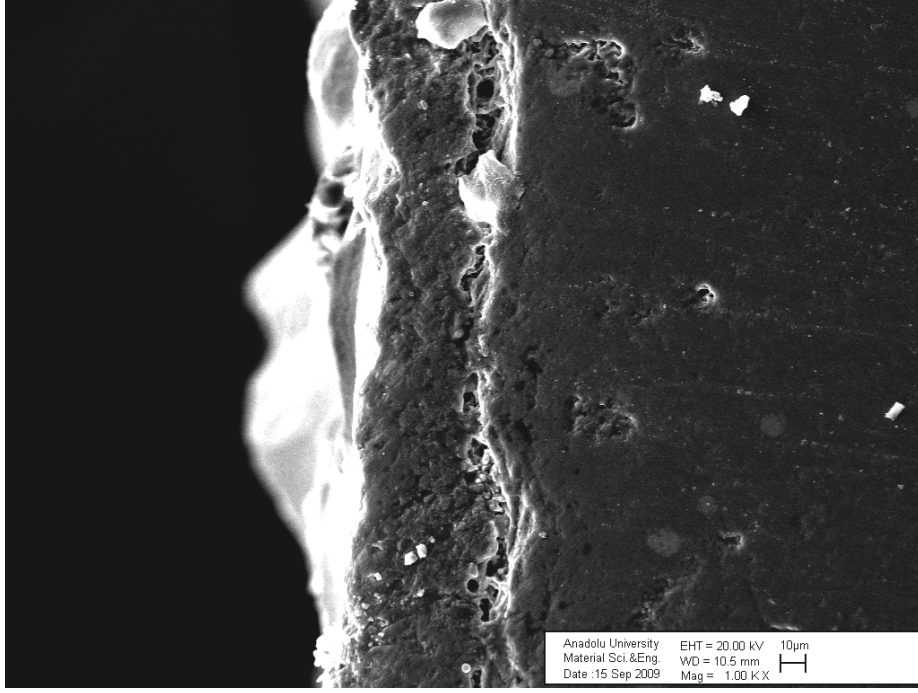


(b)

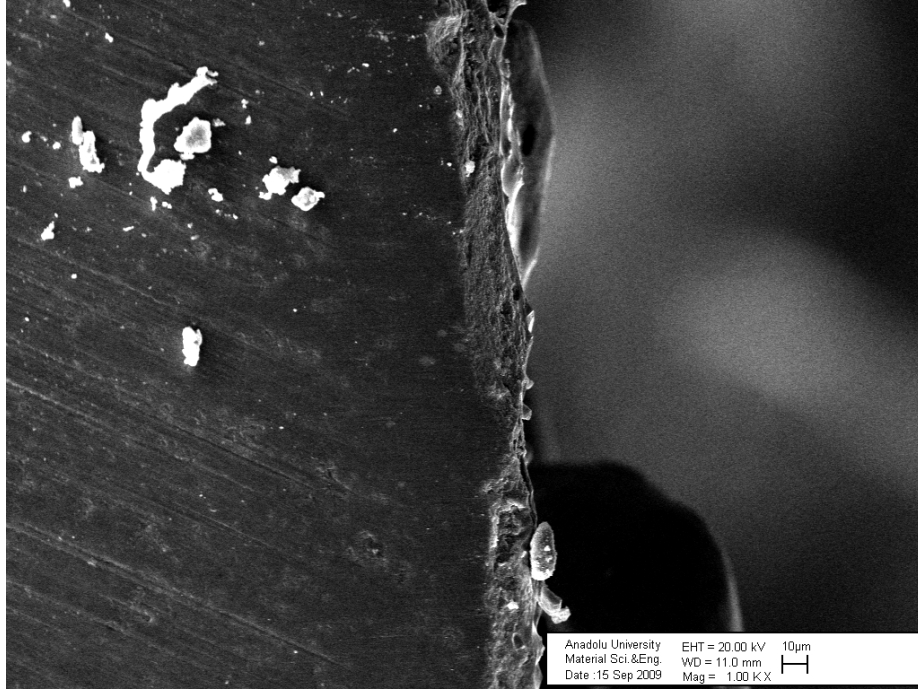


(c)

Şekil 4.18. (Devam) Sinterlenen numunelerin geri yansımali elektron mikroskobu görüntüleri  
(b) **B5** 1725-5, (c) **B5** 1725-3,5



(a)



(b)

Şekil 4.19. 1400 ‘de 24 saat oksidasyona tabi tutulan numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri(a) **B0** 1825-5 (b) **B5** 1725-3,5

Oksidasyon sırasında oksijen, oksit tabakasından içeri doğru ilerlerken, katkı maddesi olan katyonlar ise dışarı yönde tane sınırlarına difüzyon olurlar. Katyonların bu difüzyonu düşük ergime noktalı ve düşük viskoziteli bir sıvı faz oluşmasına sebep olur. Bu da tane sınırlarında daha hızlı bir oksijen difüzyonuna neden olmaktadır [32]. Çizelge 4.8’de verilen oksit tabakası kalınlığı ile ağırlık değişimleri incelendiğinde hemen hemen aynı yoğunluğa sahip ancak daha az  $Y_2O_3$  içeren (ağ. % 3,5) **B5** numunesinin oksidasyon direncinin **B0** numunesinden (ağ. % 5  $Y_2O_3$ ) yaklaşık iki kat daha fazla olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.8. 1300 ve 1400°C’de 24 saat süreyle devamlı oksidasyona tabi tutulan **B0** ve **B5** numunelerinin oksit tabakası kalınlıkları ve ağırlık değişimleri

Numune	Sıcaklık (°C)	Oksit tabakası kalınlığı (µm)	Ağırlık değişimleri (mg/cm <sup>2</sup> )
<b>B0</b>	1300	--	0,57
<b>B5</b>	1300	--	0,255
<b>B0</b>	1400	50	1,93
<b>B5</b>	1400	25	1,00

## 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

SiAlON seramiklerinde başlangıç tozunun özellikleri sinterleme davranışı ve nihai ürünün mekanik özellikleri açısından çok büyük önem taşımaktadır. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda sol-jel, plazma-kimyasal sentez, kuru öğütme gibi yöntemlerle üretilen nano boyutlu başlangıç tozlarının sinterleme davranışı incelenmiştir. Ancak, yaş öğütme tekniği kullanılarak nano boyutlu başlangıç tozu hazırlanması konusunda herhangi bir çalışma yoktur.

Bu çalışmada değişik ortamlar ve dağıtıcılar değişik oranlarda kullanılarak ve farklı öğütme süreleri denenerek SiAlON başlangıç tozları için en verimli yaş öğütme ortamı araştırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda en verimli öğütme ortamının hacimce %70 etanol - %30 toluen karışımında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen tozların XRD, SEM, DLS ve BET yöntemleriyle karakterizasyonu sonucunda, tane boyutu tespiti için en gerçekçi yöntemin BET analizi olduğu saptanmıştır. BET analizleri sonucunda 40 saat öğütülen  $\alpha$ -SiAlON tozunun tane boyutu 74 nm,  $\beta$ -SiAlON tozunun ise 98 nm olduğu görülmüştür. Her iki toz da aynı ortamda ve aynı süre öğütülmüş olmasına rağmen tane boyutlarındaki farklılık, kompozisyonda bulunan  $Al_2O_3$  miktarının değişimi ile açıklanabilir.  $\beta$ -SiAlON kompozisyonunda daha fazla olan ve başlangıç tane boyutu diğer bileşenlere göre daha büyük olan  $Al_2O_3$ 'ün öğütme performansı üzerinde olumsuz etkisi olduğu gözlenmiştir. Ancak her iki kompozisyonda da başlangıç tozları hedeflenen boyuta (<100 nm) düşürülmüştür.

Geleneksel yöntem ile hazırlanan  $\alpha$ -SiAlON ve  $\beta$ -SiAlON başlangıç kompozisyonları, nano toz üretiminin, sinterleme ve katkı maddesi miktarına etkisinin incelenmesinde standart olarak kullanılmıştır. Sinterleme çalışmaları sonucunda geleneksel yöntemle üretilen  $\alpha$ -SiAlON tozu (ağ. %6,5  $Y_2O_3$ ) 1940°C'de teorik yoğunluğa ulaşırken, 74 nm tane boyutuna sahip  $\alpha$ -SiAlON tozu daha az katkı maddesi ilavesiyle (ağ. %5,5  $Y_2O_3$ ) 1790°C'de %98,8 teorik yoğunlukta sinterlenmiştir. Ancak sinterlenen numunelerde sıcaklığın düşmesiyle birlikte  $\alpha \rightarrow \beta$  SiAlON faz dönüşümü tespit edilmiştir. Bu dönüşümün, öğütme ortamında kullanılan etanolden ( $C_2H_5OH$ ) ve düşük sinterleme sıcaklığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Faz dönüşümüyle birlikte tane yapısı da değişen numunelerin mekanik özelliklerinde de değişim görülmüştür.  $\beta$ -SiAlON fazının oranının

düşmesiyle ve hammadde başlangıç tane boyutunun düşük olmasıyla birlikte, daha küresel yapıya sahip taneler malzemenin kırılma tokluğunda azalma ancak sertliğinde artış meydana getirmiştir.

Standart malzeme olarak hazırlanan, geleneksel  $\beta$ -SiAlON tozunun 1825°C’de sinterlenmesi sonucunda %99,4 teorik yoğunluğa ulaştığı tespit edilmiştir. Yüksek enerjili mekanik öğütme ile farklı süreler öğütülen  $\beta$ -SiAlON tozlarının sinterleme çalışmaları sonucunda, 5 saat öğütülen toz ( $D_{BET}=132$  nm) ile 40 saat öğütülen tozun ( $D_{BET}=98$  nm) yoğunluk farkları ancak 1625°C’de gözlenmiştir. Ancak, her iki numunede teorik yoğunluğunu kaybettiği için çalışmanın diğer aşamasında 5 saat öğütülen tozların kullanılmasına karar verilmiştir.

Katkı maddesinin ( $Y_2O_3$ ) azaltılması konusunda yapılan çalışmalar, 1725°C’de daha az  $Y_2O_3$  (%3,5 ve %2) ilavesi ile yoğun malzemeler elde edilebileceğini göstermiştir. Ancak sinterleme sıcaklığının düşmesiyle ve kullanılan başlangıç tozunun tane boyutunun azalmasıyla birlikte malzemenin sertliğinde artış, kırılma tokluğunda ise azalma meydana geldiği görülmektedir. Bu durum sinterleme sıcaklığının düşük olmasıyla ve nihai ürünlerdeki tane boyutunun daha düşük ve küresel olmasıyla açıklanabilir.

Sıvı faz miktarının büyük oranda önem taşıdığı oksidasyon çalışmalarında katkı maddesi miktarındaki azalma numunelerin oksidasyon dirençlerini pozitif yönde etkilemiştir.

Sonuç olarak yüksek enerjili mekanik öğütme ile üretilen SiAlON tozları daha az katkı maddesi ilavesiyle bile 90-100°C daha düşük sıcaklıklarda sinterlendiklerinde teorik yoğunluklarına ulaşmaktadırlar. Düşük başlangıç tane boyutunun ve düşük sinterleme sıcaklığının sonucu olarak malzemenin mekanik özelliklerde değişimler meydana gelmektedir. Daha az katkı maddesi ilavesiyle yoğunlaşabilen bu numuneler, sıvı faz miktarının önemli olduğu oksidasyon ve korozyon uygulamalarında kullanılabileceği tespit edilmiştir. Dolayısıyla bu yöntemle üretilen tozların oksidasyon ve korozyon dirençlerine yönelik ilave çalışmalar yapılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Arık, H., Sarıtaş, S., “Silisyum nitrür tipi seramiklerin üretilmesi ve mekanik özellikleri”, *I. Ulusal Toz Konferansı Bildiri Kitabı*, Ankara, sf 247-261, 1996.
- [2] Kurama, S.,  $\alpha$ -SiAlON faz bölgesinin tespiti ve mikroyapısının karakterizasyonu, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2003.
- [3] Rosenflanz, A., Chen, W. I., “Kinetics of phase transformation in sialon ceramics : 1. effects of cation size composition and temperature”, *Journal of the European Ceramic Society*, **19** p. 2325-35, 1999.
- [4] Mandal, H., “Heat treatment of sialon ceramics”, Ph. D. Thesis, University of Newcastle upon Tyne, 1992.
- [5] Ekström, T., Nygren, M., “Sialon ceramics” *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [2] p. 259-76, 1992.
- [6] Şahin, G. F., Ademdir, O., Tekin, A., “Karbon termal redüksiyonla üretilmiş  $\alpha$  ve  $\beta$  sialon tozlarının slip dökümü” *10<sup>th</sup> International Metallurgy and Materials Congress*, İstanbul, p. 1425-32, 2000.
- [7] Günay, E., Günay, V., “Mühendislik malzemeleri olarak sialonlar” *5. Denizli Sempozyumu*, 1993.
- [8] Li, S. X., “Silicon nitride ceramics and sialon” *Key Engineering Materials Vol. 114* p. 135-172, 1996.
- [9] Liu, W., Ye, C., Chen, Y., Ou, Z., Sun, D. C., “Tribological behaviour of sialon ceramics sliding against steel lubricated by fluorine-containing oils”, *Tribology International*, **35**, 503-509, 2002.
- [10] Jack H.K., “Sialon and Related Nitrogen Ceramics for Industrial Application” printed in the *Chemical Industry*, published by Ellis Horwood Limited, Chichester, 1982.
- [11] Eser O., *SiAlON seramiklerinde katkı maddelerinin oksidasyon direncine etkisi*, Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Eskişehir, 2008.
- [12] Messier D.R., Riley, F.L. ve Brook, R.J., “The  $\alpha/\beta$  silicon nitride phase transformation”, *J. Matter. Sci.*, **13**, 1199-1205, 1978.

- [13] Ziegler, G., Heinrich, J. Ve Wötting, G., “Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride”, *J. Mater. Science*, **22**, 3041-3086, 1987.
- [14] Thong S. C., Chen H., “Nanocrystalline materials and coatings”, *Materials Science and Engineering R*, vol **45**, 1-88, 2004.
- [15] Vissokov G., Grancharov I., Tsvetanov T., “On the plasma-chemical synthesis of nanopowders”, *Plasma Science & Technology*, Vol. **5**, No. 6, 2003
- [16] Kim J., Ko Y., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **29**(4), 649-652, 2001.
- [17] Xu X., Nishimura T., Hirosaki N., Xie R., “Fabrication of  $\beta$ -sialon nanoceramics by high-energy mechanical milling and spark plasma sintering” *Institute of Physics Publishing Nanotechnology* **16**, 1569–1573, 2005.
- [18] Xu X., Nishimura T., Hirosaki N., Xie R., Tanaka H., “New strategies for preparing nanosized silicon nitride ceramics” *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [4], 934 – 937, 2005.
- [19] Zalite I., Zilinska N., Kladler G., “SiAlON ceramics from nanopowders” *Journal of the European Ceramic Society* **28**, 901–905, 2008.
- [20] Zalite I., Zhilinska N., Krumina A., Kladler G., “ $\alpha$ -sialon ceramics fabricated from nanopowders by sintering and hot pressing” *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng.*, **12**, 4, 455–463, 2006.
- [21] Lü Z.J., Ai X., Zhao J., “Preparation of agglomerate-free starting powders for TiC-reinforced  $\beta$ -SiAlON nanocomposites” *Materials Science Forum* **471-472**, 282-286, 2004.
- [22] Zuo K. H., Jiang D. L., Zhang J. X., Lin Q. L., “Forming nanometer TiO<sub>2</sub> sheets by nonaqueous tape casting” *Ceramics International* **33**, 477-481, 2007.
- [23] Zhang J., Jiang D., Lin Q., “Poly (Vinyl Pyrrolidone), a dispersant for non-aqueous processing of silicon carbide” *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [4], 1054-1056, 2005.
- [24] Acikbas N. C., Suvaci E., Mandal H., “Fabrication of functionally graded SiAlON ceramics by tape casting” *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [10], 3255-3257, 2006.

- [25] Liu H.L., Huang C.Z., Wang J., Sun J., “Microstructure and mechanical properties of two kinds of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC nanocomposites” *Materials Science Forum* **471-472**, 243-247, 2004.
- [26] Kurama S., “The effects of processing on the  $\alpha \leftrightarrow \beta$  SiAlON transformation during cyclic heat treatments”, *Materials Science and Engineering A*, **487**, 278-288, 2008.
- [27] Amin, K.E., “Toughness, hardness and wear, Engineering Materials Handbook Ceramics and Glasses”, *ASM International*, Vol. **4**, 601, 1991.
- [28] Eser O., Kurama S., “The effect of the wet-milling process on sintering temperature and the amount of additive of sialon ceramics”, *Ceramics International*, basımda.
- [29] Sopicka-Lizer M., Tańcula M., Włodek T., Rodak K., Hüller M., Kochnev V., Fokina E., MacKenzie K., “The effect of mechanical activation on the properties of  $\beta$ -sialon precursors”, *Journal of the European Ceramic Society* **28**, 279–288, 2008.
- [30] Camuşcu N., Thompson D. P., Mandal H., “Effect of starting composition, type of rare earth sintering additive and amount of liquid phase on  $\alpha \leftrightarrow \beta$  sialon transformation”, *Journal of the European Ceramic Society*, **17**, 599-613, 1997.
- [31] Eser O., Kurama S., Günkaya G., “Production of  $\beta$ -sialon ceramics with low amount of additive at low sintering temperature”, *Journal of the European Ceramic Society*, hakem değerlendirmesinde.
- [32] Mandal H., Thompson D. P., “New heat treatment methods for glass removal from silicon nitride and sialon ceramics” *J. Mat. Sci.* **35**, 6285-6292, 2000.