

**Mn⁺⁴ ve Fe⁺³ KATKILI
 α -SiAlON SERAMİKLERİ**

Bekir AKIN
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos 2006

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Bekir AKIN'ın "**Mn⁺⁴ ve Fe⁺³ Katkılı α -SiAlON Seramikleri**" başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 06/07/2006 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

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

Enstitü Müdürü

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****Mn⁺⁴ ve Fe⁺³ katkılı α -SiAlON Seramikleri****Bekir AKIN****Anadolu Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı****Danışman: Prof. Dr. Hasan MANDAL****2006, 55 sayfa**

Fe⁺³ ve Mn⁺⁴ katyonları, Si₃N₄ sistemlerinde kullanılması durumunda intermetalik fazlar oluşturması nedeni ile tercih edilmemektedir. Ancak iyon boyutları göz önünde bulundurulduğunda α -SiAlON yapısında kararlı olmayan bu katyonlar Ca, Y, Sr gibi stabilize edici katyonlarla kullanılmasıyla, hem kararlı α -SiAlON elde edilmesi hem de istenmeyen intermetalik fazların oluşumunun önlenmesi bu çalışmada amaçlanmıştır. Böylece hem safsızlık içeren ucuz Si₃N₄ kullanımına, hem de bu elementleri içeren cürufların SiAlON sistemlerinde değerlendirilmesine olanak sağlanacağı düşünülmüştür. Bu amaçla, çeşitli kompozisyon tasarımları yapılarak numuneler hazırlanmıştır. Bu geçiş elementlerinin tek başlarına kullanılmaları durumunda sistemde β -SiAlON olduğu gözlenmiştir. Faz karakterizasyonu sonuçlarına göre, Mn⁺⁴ katyonunun hem Y, Ca gibi stabilize edici katyonlar ile kullanılması durumunda hem de Sr⁺² gibi yapıyı tek başına kararlı kılmayan bir katyonla birlikte kullanılması durumunda α -SiAlON oluşumu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Si₃N₄, α ve β -SiAlON, ucuz kaynak, intermetalik faz, kararlılık

ABSTRACT**Master of Science Thesis****Mn⁺⁴ ve Fe⁺³ Doped α -SiAlON Ceramics****Bekir AKIN****Anadolu University****Graduate School of Sciences****Ceramics Engineering Program****Supervisor: Prof. Dr. Hasan MANDAL****2006, 55 pages**

The aim of the present study is to investigate the possibility of Mn⁴⁺ (0.60 Å) and Fe³⁺ (0.64 Å) stabilization in α -SiAlON structure. α -SiAlON was observed in especially Mn⁴⁺ containing compositions when it is used with a stabilizing cation (e.g. Y, Ca) whereas fersilicite was main phase in Fe³⁺ containing systems. Since Mn⁴⁺ gives more promising results, furthermore studies were concentrated on mainly Mn⁴⁺ containing systems. Mn⁴⁺ incorporation in α -SiAlON structure was proved by the combination of X-ray diffraction (XRD) and Energy Dispersive X-ray analysis (EDX) when it is used with a large cation, Sr²⁺ (1.12Å). Thus in furthermore studies, it is expected that the formation of the intermetallic phase(s) caused by Mn can be prevented. In this study, the use of Mn⁴⁺ with Sr²⁺ cation depends on stabilization effect of Sr²⁺. β - SiAlON formation was observed while these cations used individually in the system.

Keywords: Si₃N₄, α and β -SiAlON, cheap resource, intermetallic phase, stability.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında bana gösterdiği yardım ve anlayışı için danışman hocam Prof. Dr. Hasan MANDAL'a teşekkür ederim. Teorik ve pratik yardımlarından dolayı, Araş.Gör. Şeniz Reyhan KUŞHAN AKIN ve tüm seramik mühendisliği çalışanlarına teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini hiç bir zaman esirgemeyen aileme yüksek lisans eğitimimde de bana destek oldukları için teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince manevi desteklerini esirgemeyen Araş.Gör. Rasim CEYLANTEKİN, Araş.Gör. Ali CEYLAN'a ve tez yazım aşamasında bana yardımcı olan arkadaşım Mehmet SELÇUK'a teşekkür ederim.

Bekir AKIN
Ağustos, 2006

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1.GİRİŞ	1
1.1 Seramik Malzemeler.....	1
1.2 Geleneksel Seramikler.....	1
1.3 İleri Teknoloji Seramikleri.....	2
1.3.1 Fonksiyonel İleri Teknoloji Seramikleri.....	3
1.3.2 Yapısal İleri Teknoloji Seramikleri.....	3
1.4 Yüksek Sıcaklık Mühendislik Malzemelerinin Özellikleri.....	5
1.5 Silisyum Nitrür Seramikleri.....	7
1.5.1 α -Si ₃ N ₄	9
1.5.2 β -Si ₃ N ₄	9
1.5.3 Silisyum Nitrür Seramiklerin Sinterlenmesi.....	10
1.5.4 Sinterlemeyi Etkileyen Faktörler.....	13
1.5.5 Sinterleme Metodları.....	14
1.5.5.1 Reaksiyon Bağlamalı Silisyum Nitrür (RBSN).....	14
1.5.5.2 Sıcak Presleme (HPSN).....	15
1.5.5.3 Sinterlenmiş Silisyum Nitrür (SSN).....	16
1.5.5.4 Sıcak İzostatik Presleme(HIPSN).....	17
1.6 SiAlON.....	17
1.6.1 Si-Al-O-N Yapıları.....	19
1.6.1.1 α -SiAlON.....	20
1.6.1.2 α -SiAlON'un Kararlılık Bölgesi.....	21
1.6.2 β -SiAlON.....	23
1.7 Mekanik Özellikler.....	24

1.7.1 Sertlik.....	24
1.7.2 Kırılma Tokluğu.....	25
1.7.3 Sürünme Direnci.....	25
1.7.4 Oksidasyon.....	26
1.8 Taneler Arası Sıvı Fazın Mekaniksel Özelliklere Etkisi.....	27
1.9 Tane Sınırları Camsı Fazının Uzaklaştırılması.....	29
1.10 Sinterleme Katkı Maddelerinin Seçimi.....	30
1.11 Geçici Sıvı Faz Sinterlemesi.....	32
1.12 Geçiş Elementlerinin SiAlON Seramiklerinin Sinterlenmesindeki Rolü.....	33
2.AMAÇ.....	34
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
3.1 Kullanılan Hammaddeler.....	36
3.2 Toz Karışımların Öğütülmesi.....	37
3.3 Toz Karışımların Şekillendirilmesi.....	37
3.3.1 Tek Yönlü Presleme.....	38
3.3.2 Soğuk İzostatik Presleme (CIP).....	38
3.4 Sinterleme.....	38
3.4.1 Basınçsız Sinterleme.....	38
3.4.2 Gaz Basıncılı Sinterleme.....	39
3.5 Yoğunluk Ölçümü.....	39
3.6 X-Işınları Difraktometresiyle Faz Analizi.....	40
3.7 Numunelerin Parlatılması.....	40
3.8 Taramalı Elektron Mikroskopuyla Mikroyapı Analizi.....	40
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	42
5. ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR.....	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1	Si ₃ N ₄ kristal yapısının gösterimi.....	8
1.2	Kingrey'e göre sıvı faz sinterlemesinin üç kademesi.....	11
1.3	1700°C deki Si-Al-O-N faz diagramı.....	19
1.4	α-SiAlON'da bazı modifiye edici katyonların çözünürlük ve iyon yarıçapı arasındaki bağıntı.....	27
1.5	Si ₃ N ₄ bazlı seramiklerde kullanılabilecek katkı maddeleri.....	31
3.1	Seçilen kompozisyonun α-SiAlON bölgesi içinde gösterimi.....	35
4.1	Basıncsız sinterlenmiş B numunesinin 1000 ve 2500 büyütmede çekilmiş BEI görüntüsü.....	43
4.2	Basıncılı sinterlenmiş 2 ve 7 kodlu numunelerden çekilmiş SEM BEI görüntüsü.....	45
4.3	Basıncılı sinterlenmiş 2 kodlu numunenin beyaz noktaları üzerinden alınan EDX analizi.....	54
4.4	Basıncılı sinterlenmiş 4 ve 8 kodlu numunelerden çekilmiş BEI SEM görüntüsü	46
4.5	Basıncılı sinterlenmiş 4 ve 8 kodlu numuneden alınan EDX analizi.....	47
4.6	Basıncılı sinterlenmiş SM kodlu numuneden alınan SEM görüntüsü.....	48
4.7	Basıncılı sinterlenmiş SM kodlu numunesinin dağlanması sonucu elde edilen tanelerden alınan BEI SEM görüntüsü ve yapılan EDX analizi.....	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1	İleri teknoloji seramiklerin sınıflandırılması.....	2
1.2	Bazı yüksek sıcaklık malzemelerinin özellikleri.....	6
1.3	α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 'ün modifikasyonları.....	8
1.4	Farklı üretim yöntemlerine göre elde edilen özellikler.....	14
1.5	α ve β -SiAlON seramiklerinin genel karşılaştırılması.....	18
1.6	Silikon Nitrür Seramiklerinin Mekanik Özellikleri.....	29
1.7	%5 Metal oksit ilavesiyle yoğunlaştırılmış Silisyum Nitrürler için Sıvı Faz Oluşum Sıcaklıkları.....	32
3.1	Kullanılan tozlar ve özellikleri	37
4.1	Basınçsız sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ve faz analizleri	42
4.2	Basınçlı sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ve faz analizleri	44

KISALTMALAR

PSZ	: Kısmi stabilize zirkonya
GPa	: Giga paskal
MPa	: Mega paskal
atm	: Atmosfer basınç
CIP	: Soğuk izostatik presleme
HIP	: Sıcak izostatik presleme
HIPSN	: Sıcak izostatik preslenmiş Silisyum Nitrür
HPSN	: Sıcak preslenmiş Silisyum Nitrür
HP	: Sıcak pres
RB	: Reaksiyon bağlamalı
RBSN	: Reaksiyon bağlamalı Silisyum Nitrür
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SSN	: Sinterlenmiş Silisyum Nitrür
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
P_{N_2}	: Azot gazı atmosfer basıncı
PS	: Basıncısız sinterleme
K	: İletim katsayısı
P	: Basınç
α	: Alfa
β	: Beta
Å	: Angstrom
λ	: Lamda (Dalga boyu)
ΔG	: Gibbs enerjisi
σ_F	: Kırılma mukavemeti
$CuK_{\alpha 1}$: Alfa bakır radyasyonu
W_D	: Kurutma sonu ağırlık
W_1	: Su içindeki ağırlık
W_2	: Nemli ağırlık
C	: Santigrat
gr	: Gram
Kg	: Kilogram

1. GİRİŞ

1.1 Seramik Malzemeler

Seramikler, metal ve metal dışı elementlerin iyonik, kovalent veya her ikisinin karışımı ile bağlanan kristalin yada amorf malzemelerdir. Bileşimdeki bu fazlar ve mevcut olan porozitenin miktarı ve dağılımı, seramik malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir [1].

Genel olarak seramik malzeme, doğası (organik veya inorganik), kompozisyonu (element veya bileşik), durumu (toz, fiber, film, kütle, malzeme), yapısı (kristalin veya amorf), üretim metodu ve teknolojisi ile tanımlanır. Bu kriterler göz önünde bulundurulduğunda seramik malzemeleri geleneksel seramikler ve ileri teknoloji seramikler olarak sınıflandırılabilir.

1.2 Geleneksel Seramikler

Geleneksel seramikler, tabiattan doğrudan elde edilen kil, kuvars, feldispatın üçlü olarak farklı karışım oranlarından üretilirler. Bu sınıfın tipik ürünleri arasında çeşitli porselenler, çini, tuğla-kiremit, sıhhi gereçler, karolar sayılabilir. Geleneksel seramiklerin ana hammaddeleri silikatlar ve alümina silikatlarıdır. Silikat endüstrisi, seramik endüstrisinin en büyük parçasını oluşturduğundan hala seramik alanının bel kemiğidir [2].

1.3 İleri Teknoloji Seramikleri

İleri teknoloji seramikleri, hammadde, üretim yöntemleri ve mikro yapı açısından geleneksel seramiklerden farklılık gösteren ve özel kullanım alanına sahip olan seramiklerdir. Bu malzemeler; ev aletlerinden, en hassas teknik parçalara kadar çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Çizelge 1.1' de ileri teknoloji seramiklerin sınıflandırılması gösterilmiştir [3].

Çizelge 1.1 İleri teknoloji seramiklerin sınıflandırılması [3]

Fonksiyonları	Özellikleri	Uygulama Alanları
Biyolojik – Kimyasal	Biyolojik uygunluk Adsorbsiyon Katalist Korozyona dirençli	Kemik Diş Katalist taşıyıcı Kimyasal ekipmanlar
Mekanik	Yüksek mukavemet Aşınma direnci Düşük ısıl genleşme Yağlayıcılık	Kesici uçlar Aşındırıcılar Türbin pervaneleri Kağıt yağlayıcı
Isısal	Refrakterlik Yalıtım Isı toplama Isıl iletkenlik	Yüksek sıcaklık endüstri fırınları Elektrot malzemesi Elektronik parçalar için ısı kalkanı
Nükleer	Radyasyon direnci Refrakterlik Yüksek sıcaklık dayanımı	Nükleer yakıt Kontrol malzemesi Reaktör tuğlaları
Optik	Optik odaklama Flüoresans özellikler Geçirgenlik Optik iletkenlik	Lazer diyotları Isıya dayanıklı geçirgen porselenler Fiber optik
Elektrik ve Manyetik	Elektriksel yalıtkanlık Elektriksel iletkenlik Piezoelektrikler Dielektrik	Rezistans ısıtıcı elemanı Varistör Sensör Hafıza elemanı

İleri teknoloji seramiklerin üretiminde genel olarak sentezleme yöntemi ile suni olarak üretilen hammaddeler kullanılır. Bu sayede istenmeyen safsızlıklardan arındırılmış, çok saf halde ve istenilen özelliklerde üretilmektedir. Yoğunluğu yüksek seramik malzeme üretimi için, ince toz halde hammadde ve kontrollü sinterleme yöntemleri kullanılır. Böylece üstün mekanik özelliklere sahip malzemeler üretilmektedir. Üretim için oksit esaslı malzemeler hem de karbürler, nitrürler, borürler, silisitler, sülfürler gibi oksit dışı malzemeler kullanılabilir.

Bu seramik malzemelerden, mekanik ve ısıl özellikleri açısından kullanım alanı bulanlar yapısal seramik; biyolojik, nükleer, optik ve elektromanyetik özelliklerinden dolayı seçilenleri ise fonksiyonel seramikler olarak adlandırılırlar.

1.3.1 Fonksiyonel İleri Teknoloji Seramikleri

İleri teknoloji seramiklerinin % 60'ından fazlası elektro manyetik parçalarda, % 25'ten fazlası makine parçası olarak ve % 7'den fazlası da biyokimyasal amaçla üretilmektedir. Fonksiyonel seramikler elektronik, elektro – mekanik, optik veya manyetik alanlarda kullanılan seramikleri içerir. Tasarım ve proses yönünden cazip malzemelerdir. Seramiklerdeki temel araştırmaların önemli bir bölümü bu alandadır. Katı elektrolitler, gaz sensörü, iyon sensörü olarak kullanılabilen ve genellikle polikristalin seramiklerden üretilmektedir. Kısmi stabilize zirkonya (PSZ) demir çelik endüstrisinde ve oksijen sensörü olarak başarı ile kullanılmaktadır. Saydam alümina, sodyum lambaları için cazip bir malzemedir. Bunlar dışında ileri teknoloji seramiklerinin fonksiyonel kullanımlarına örnek olarak termistörler, varistörler, gaz sensörleri, elektrik rezistans ısıtıcıları verilebilir [4].

1.3.2 Yapısal İleri Teknoloji Seramikleri

Yapısal ileri teknoloji seramikleri, hem oda sıcaklığında hem de yüksek sıcaklıklardaki üstün mekaniksel özelliklerinden dolayı, önemli yüksek performans mühendislik malzemeleri arasında yer almaktadır. Bu özellikleri sayesinde son yıllarda metal ve metal dışı malzeme üretiminde, kimya endüstrisinde, taşıma endüstrisinde ve güç üretiminde önemli bir rol oynamaya başlamıştır.

Yapısal ileri teknoloji seramikleri, 10 GPa'dan 40 GPa'a kadar oldukça yüksek mekanik mukavemet değerine sahiptirler. Yüksek bağ mukavemetleri nedeni ile yüksek ergime (veya bozunma) sıcaklığına, sertlik ve aşınma direncine sahiptirler. Özgül ağırlıklarının metallere oranla çok düşük olması ve bu özelliklerin yüksek mukavemet ile birleşmesi sonucunda yüksek

mukavemet/ağırlık oranına sahip olmaları nedeni ile hızla hareket eden parçalarda kullanılabilirler. Ayrıca yüksek sıcaklık mekanik özellikleri, metallere göre kıyas kabul etmez. Genelde metaller 1100°C'nin üzerinde, yük altında herhangi bir zaman periyodunda soğutma sistemi olmaksızın kullanılamaz. Böyle bir yapısal uygulama için ileri teknoloji seramikleri tek alternatiftir [3].

Yapısal ileri teknoloji seramiklerinin en büyük dezavantajı, kırılma tokluklarının düşük olmasıdır. Mekanik yükler karşısında, plastik deformasyon göstermeden kırılma davranışı gösterirler. Bu özellikler kullanım alanlarını kısıtladığından, yüksek tokluğa sahip yapısal ileri teknoloji seramiklerini geliştirme konusunda kapsamlı çalışmalar sürdürülmektedir. Yapısal amaçlı olarak kullanılacak seramikler, monolitik veya kompozit şeklinde olabilir. Bu malzemelerin kullanımında karşılaşılan ana güçlük yüksek üretim maliyetidir.

Yüksek sıcaklık yapısal uygulamaları için kullanılan en önemli malzemeler; silisyum nitrid, SiAlON, silisyum karbür, kısmi stabilize zirkonya (PSZ), alümina ve müllittir. Bunların dışında çeşitli kompozitler ve kaplamalar ile de istenilen mekaniksel özelliklere sahip malzeme elde etmek mümkündür.

Yapısal ileri teknoloji seramikleri çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Şu anda yaygın olarak kullanıldığı yerler; turbokomprasör motorları, valfler, türbin rotorları, nozüller, pervane kanatları ve piston halkaları gibi otomotiv motor parçaları, kesici uçlar, seramiklerin şekillendirilmesinde kullanılan reaktör parçaları, pompa, valf, boru tesisatı, tanklar, ısı dönüştürücüler, üretim kalıpları, zehirli veya korozif sıvıların toplandığı kalıplar gibi proses araçları, brülörler, filtreler, ısıtıcılar, laboratuvar malzemeleri, membranlar, koruma tüpleri, bilyeler, aşınmaya dayanıklı parçalar, diş implantları ve çeşitli protezler gibi biyomedikal uygulamalar olarak sıralanabilir. Malzeme dizaynının kullanım yerine göre yapılması çok önemlidir. Örneğin otomotiv parçası olarak kullanılacak olan yapısal seramiğin, iyi mukavemet, sürünme direnci, oksidasyon, korozyon ve hasarlanma dayanımına sahip olması istenir.

Yapısal ileri teknoloji seramiklerin yüksek sıcaklıkta gösterdikleri performansın artması ile yakın gelecekte kullanımlarında birkaç kat artış olması beklenmektedir. Dolayısı ile yukarıda saydığımız alanların dışında potansiyel kullanım alanları vardır [5].

1.4 Yüksek Sıcaklık Mühendislik Malzemelerinin Özellikleri

Yüksek sıcaklıkta kullanılan ileri teknoloji seramik malzemeleri, belli kriterlere göre karşılaştırılırlar.

1. Erime, ayrışma sıcaklığı
2. Özel modül (S)
3. Isıl genleşme katsayısı (α)
4. Isıl iletkenlik (k)
5. Isıl şok direnci
6. Tokluk

Erime ve ayrışma sıcaklığını etkileyen, malzemenin bağ mukavemetidir ve malzemenin herhangi bir sıcaklıkta güvenilir şekilde kullanılabilmesi için önemli bir kriterdir. Seramik malzemeler metallere göre çok daha yüksek erime/ bozunma sıcaklığına sahip için avantajlıdır. Özel modül, elastisite modülünün yoğunluğa oranı olarak tanımlanmaktadır. Isıl genleşme katsayısı ise malzemede artan birim sıcaklık karşısında birim boyda oluşan uzamayı ifade eder. Isıl şok direnci ise ısı iletkenliğinin ısı genleşme katsayısına oranı olarak tanımlanmaktadır. İleri teknoloji seramiklerinde istenen, yüksek sıcaklıklarda ve ani sıcaklık değişimlerinde kullanılabilmeleri için düşük ısısal genleşme katsayısı ve yüksek ısı iletkenliğe sahip malzeme seçmek olacaktır.

Çizelge 1.2’de bazı yüksek sıcaklık malzemelerinin özellikleri verilmiştir. Bu malzemeler ve özellikleri ayrı ayrı değerlendirildiğinde Al_2O_3 ve MgO ’in, yüksek genleşmeye ve dolayısı ile düşük termal şok direncine sahip olduğu görülmektedir. AlN ’ün en büyük problemi hidrolize olmasıdır. BeO , oksit esaslı seramikler içinde erime sıcaklığı yüksek malzemelerdendir fakat bu malzemenin en büyük dezavantajı zehirli olmasıdır. Al_2O_3 , ısı şok direnci kötü olmasına rağmen, geçmişten beri üretim yöntemlerinin çok iyi bilinmesi ve çok ucuz olması nedeni ile en fazla kullanım alanına sahip oksit esaslı ileri teknoloji seramiğidir.

Çizelge 1.2. Bazı yüksek sıcaklık malzemelerinin özellikleri [6]

Malzeme	Ergime/ Bozunma Sıcaklığı (°C)	Özel Modül (GPa)	Isıl Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$) (20-1000°C)	Isıl İletkenlik $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Belirli Sıcaklıkta)	K: α Oranı $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{°C}$	Kırılma Tokluğu ($\text{MPa}^{1/2}$)
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	
Müllit	1850	47	4.8	4.7 (800)	1.0	2.2
ZrO_2	2700	212	10.0	2.0 (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	20.0 (800)	4.1	3.0
Si_3N_4	1850 (b)	117	3.0	36.0 (1000)	12.0	5.3 (S) 4.1-6 (HIP)
$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	1700 (b)	109	4.3	4.3 (1320)	1.0	
SiC	2830 (b)	172	4.3	70.0 (400)	16.3	4.8 (S) 4.8-6 (HIP)
Grafit	3500	39	1.0 ^a 27.0 ^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	11.0	40 (20)	3.6	25-45

^ac – yönüne dik

b – bozunma sıcaklığı

^ac – yönüne paralel

S – sinterlenmiş

HIP – sıcak izostatik preslenmiş

Aynı şekilde düşük şok direncine rağmen geniş bir kullanım alanına diğer bir oksit esaslı malzemede MgO'tir. Ergime sıcaklığının çok yüksek olmasından dolayı refrakter olarak yaygın kullanıma sahiptir. ZrO_2 , düşük ısıl şok direncinin yanında, kırılma tokluğu en yüksek malzeme olması nedeni ile önemlidir. BN katı

yağlayıcı olarak kullanılır, sinterleşmez, dezavantajı şekil verilememesidir. Isıl şok direnci yüksek olan ise oksitlenmesi nedeni ile problem teşkil etmektedir. Düşük ısıl genleşme katsayısı ve yüksek ısıl iletkenlikleri ile en avantajlı malzemeler olarak bilinen Si_3N_4 ve SiC 'ün en büyük dezavantajı, metaller ile kıyaslandığında kırılgan olmalarıdır.

Bu tablodan da görülmüş olduğu gibi Si_3N_4 sahip olduğu üstünmekanik özellikler ve bu özellikleri yüksek sıcaklıkta koruyabilmesi nedeni ile yapısal amaçlı uygulamalarda en geniş yer bulan oksit dışı seramiklerden biridir.

1.5 Silisyum Nitrür Seramikleri

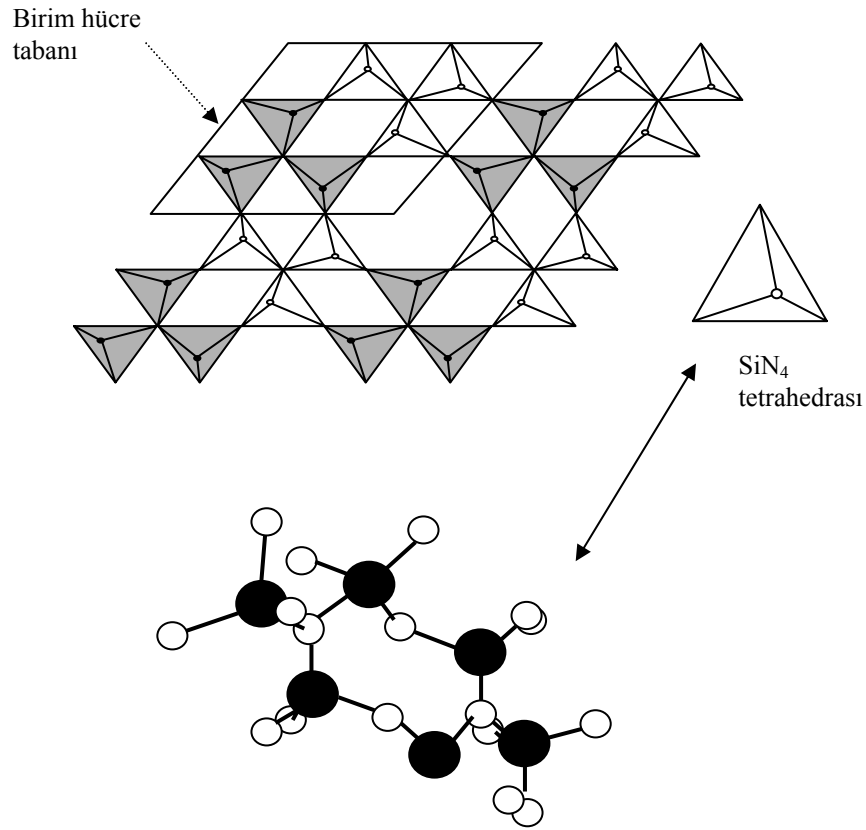
Silisyum nitrür, azot seramikleri içerisinde en yaygın kullanım alanı olan mühendislik malzemelerinden biridir. Yaklaşık 50 yıldır üzerinde yoğun çalışmalar yapılan bu malzemeyi mühendislik amaçlı uygulamalarda kullanılabilir kılan, mükemmel mekaniksel ve termal özelliklerdir. Si ve N atomları arasında kuvvetli kovalent bağ mevcuttur. Sert ortam şartlarına ve ağır yüklere karşı, metallerin ve polimerlerin kötü sonuç verdiği sıcaklıklarda dayanıklıdır.

Leslie ve ark. silisyum nitrürün kristal yapısı üzerinde yaptığı çalışmalar sonucunda [7], ortorombik yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Ancak daha sonra Vassilou ve Wilde [8], Türkdoğan ve ark. [9] tarafından yapılan çalışmalar sonucunda silisyum nitrürün yüksek ve düşük sıcaklıklarda iki ayrı formda olduğu tespit edilmiştir. Ancak doğru kristal yapısı Hardie ve Jack [10] tarafından açıklanmıştır. Bu çalışmalarda her iki polimorfunda hekzagonal yapıda olduğu, X-ışınları difraksiyonunda gözlemlenen farkın düşük sıcaklık formu olan α 'nın c ekseninin, yüksek sıcaklık formu olan β 'nin c eksenini değerinin yaklaşık iki katı olmasından kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır. α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 'ün özelliklerini gösteren Çizelge 1.3'te de c eksenindeki bu fark açıkça görülmektedir.

Çizelge 1.3 α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 'ün modifikasyonları [13]

	a (Å)	c (Å)	c / a	Yoğunluk (gr/cm ³)
α - Si_3N_4	7,748	5,617	0,725	3,184
β - Si_3N_4	7,608	2,911	0,383	3,187

Si_3N_4 'ün kristal yapısında, her bir Si atomu bir tetrahedronun ortasında ve her bir N trigonalde ve üç silisyum atomu ile hemen hemen düzlemsel koordinasyondadır ve böylece 3 SiN_4 tetrahedrasını bağlamaktadır. Si_3N_4 kristal yapısı Şekil 1.1'de görülmektedir.

Şekil 1.1. Si_3N_4 kristal yapısının gösterimi [13]

1.5.1 α - Si_3N_4

Genel formülü $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ şeklindedir. Düşük sıcaklık polimorfu olan bu faz 1400°C 'ye kadar kararlı yapıdadır. Karakteristik (001) düzlemlili hegzagonal

yapıya sahip, 3 boyutlu, köşeleri paylaşılmış ağ oluşturan Si_3N_4 tetrahedraları içerir. Si – N tabakaları ABCDABCD..... şeklinde bir dizilim gösterirler. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ise ABAB..... şeklinde bir dizilim göstermektedir. Her iki polimorfda da ab tabakası aynı olmakla beraber, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'deki fazladan CD tabakasının varlığı, bu tabakanın AB tabakası üzerinde c – kayma düzleminde hareketi ile ilgilidir. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'teki daha uzun dizilim nedeni ile bu polimorf daha sert bir yapıya sahiptir. Çünkü kayma dislokasyonları için daha uzun Burgers vektörü gereklidir.

1970'lerde toplanan deneysel kanıtların büyük bir kısmı, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazının oksijen ile kararlı kılındığını öne sürmüştür. Ancak, her ne kadar taneler üzerinde bir miktar silika yüzey tabakası olsa da şu andaki görüş $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün yapısal kararlılığı için oksijen içeriğine gerek olmadığı yönündedir.

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ her ne kadar yüksek sertliğe sahip olsa da eş eksenli mikroyapısı nedeni ile $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e nazaran daha düşük kırılma tokluğuna sahiptir.

1.5.2 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

Genel formülü Si_6N_8 şeklindedir. 1400°C ' ye kadar kararlı yapıda olan $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ bu sıcaklığın üzerinde $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e dönüşmektedir. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, tüm sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Si ve N atomlarını içeren tabakalar yukarıda da belirlendiği gibi ABAB... şeklinde bir dizilim gösterirler.

Her ne kadar $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ kristal yapısı, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e göre daha yüksek sertliğe sahip olsa da, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ mühendislik uygulamalarında daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü bu form çubuksu mikroyapısı nedeni ile kendinden takviyelidir ki bu tokluk ve mukavemet açısından önemlidir. Kararsız faz olan $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ten $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e dönüşüm, elde edilen malzeme özellikleri açısından faydalıdır. Eğer başlangıç tozu olarak $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ kullanılırsa ve bir sinterleyici, bağlayıcı oksinitrür sıvısı mevcudiyetinde yavaşça $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e dönüştürülürse, matrisi tüketen ve yeni oluşan kristaller, jeolojik oluşumlarda bulunan kristaller gibi uzun, iğnemsî bir şekil alma eğiliminde alırlar. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ birkaç mikrometre inceliğinde hegzagonal tek çubuklar içerir ve eğer tane büyümesini engelleyen bir

durum yoksa, viskerlere benzer en / boy oranına sahip tanelerden oluşur. Bunlar bir araya bağlanıp birbirini takviye ederler. Bu β - Si_3N_4 'ün kırılmasını zorlaştırarak daha yüksek mukavemet ve tokluğa sahip olmasını sağlar. β - Si_3N_4 'ün başlangıç tozu olarak kullanılması durumunda ise yukarıda bahsedildiği gibi bir mikroyapı ve dolayısı ile de yüksek mukavemet ve tokluk elde etmek zor olur.

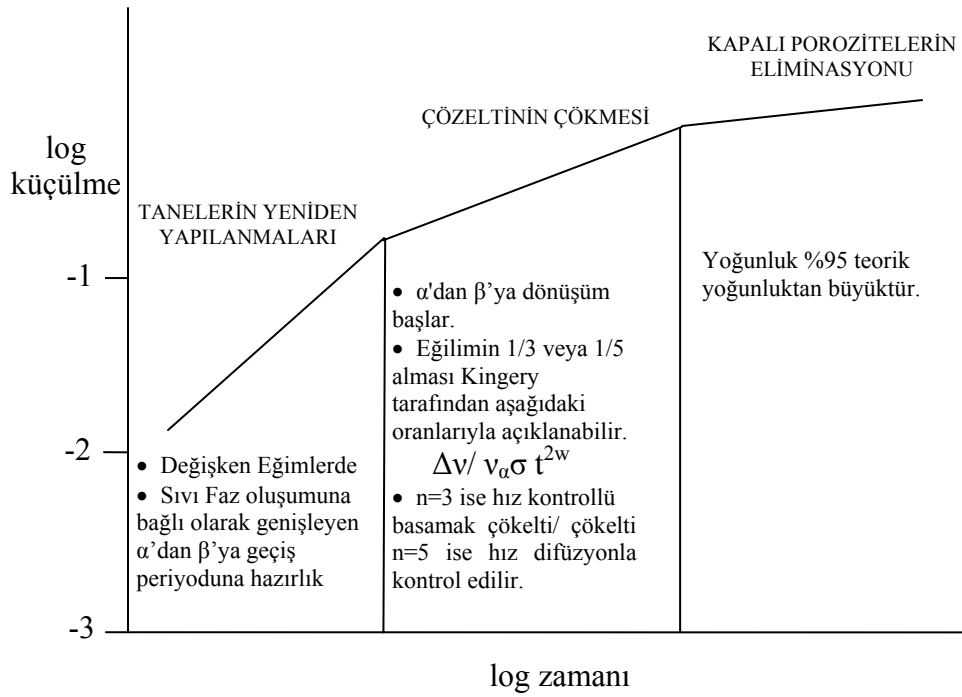
Lange tarafından yapılmış olan çalışmalarda [11], farklı α / β oranına sahip Si_3N_4 başlangıç tozlarının kullanımı ile faz dönüşümünün sonundaki β - Si_3N_4 tanelerinin ortalama en / boy oranlarının etkilenebildiği görülmüştür. Yapılan sinterleme ilavelerinin, tane büyümesine etkileri de Hampshire ve Jack [12] ve Ziegler ve ark. [13] tarafından incelenmiştir.

1.5.3 Silisyum Nitrür Seramiklerin Sinterlenmesi

Malzemenin sinterlenmesi, sadece yüzeyden latis difüzyonu ve tane sınırı difüzyonu ile malzeme taşınımı ile gerçekleşir, diğer malzeme taşınım mekanizmaları sinterleme olmaksızın birleşme ile sonuçlanır. Silisyum nitrür güçlü kovalent bağlı bir malzemedir ve düşük difüzyon katsayısına sahiptir. İtici bir kuvvet olabilecek sıcaklık ise difüzyona imkan sağlayabilecek kadar yükseldiğinde, silisyum nitrür aynı zamanda da bozunmaya başladığından malzeme katı halde sinterlenemez, ancak sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaştırılabilir diyebiliriz. Fakat Popper tarafından 1983 yılında yapılan çalışmada [14], katı hal sinterlenmesinin, yüzey enerjisi çok büyük olan çok ince toz kullanımı veya çok yüksek sıcaklık uygulanması (bozunum sıcaklığını altında), yada yüksek basınç uygulanması durumlarında biri veya birkaçının aynı anda uygulanması durumunda yoğunlaştırmanın başarılacağı gösterilmiştir. Ancak bu şekilde, uygun özellikte ürün eldesi oldukça zordur. Bu nedenle silisyum nitrür seramikleri pratikte, sıvı faz sinterlenmesi ile yoğunlaştırılmaktadır.

Silisyum nitrürün çeşitli sinterleme ilaveleri kullanılarak sıvı fazla sinterlenmesindeki temel amaç, difüzyon katsayısını çok düşük olmasından dolayı kütle taşınımının, bu sinterleme katkıları ve yüzey silikasından oluşan sıvı fazla gerçekleştirilmesine imkan tanımak ve böylece sinterleşmeyi sağlamaktır. Si_3N_4 'ün sinterleme aşamaları Kingery modeline göre sırası ile şu şekildedir [15];

- Yeniden yapılanma
- Çözünme ve yeniden çökme
- Tane büyümesi



Şekil 1.2 Kingery'e göre sıvı faz sinterlemesinin üç kademesi [15]

İlk aşamada sıvı fazın oluşumu ile beraber daha etkili paketleme için tanecikler yeniden düzenlenir. Eğer tanecikler arası boşlukları dolduracak kadar yeterli miktarda sıvı faz varsa bu proses tamamen yoğunlaşmaya sebep olabilir. α - Si_3N_4 'ten β - Si_3N_4 'e geçiş periyoduna hazırlık bu aşamada başlar. İkinci aşamada küçük tanecikler çözünür ve büyük taneciklerin üzerine çökerek bunların

büyümesine sebep olurlar. Aynı temas bölgesindeki yüksek çözünürlük sebebi ile buralarda da çözünme olur ve düz yüzeylerde çökme olur. Çözünme oldukça kapiler basınçtan dolayı tane merkezleri birbirine yaklaşır, temas alanlarından dışarı doğru malzeme transferi vardır ve çekilme olur. Yani kapiler basınç yoksa sadece çözünme-yeniden yapılanma yoğunlaşma için yeterli değildir. α - Si_3N_4 'ten β - Si_3N_4 'e dönüşüm bu basamakta gerçekleşmektedir. Son aşamada ise kapalı porlar giderilir. Yeniden çökme (kristalleşme) ve tane büyümesi sonucunda, katı iskelet oluşur, yoğunlaşma süreci yavaşlar ve durur. Yoğunlaşmanın hızlı bir şekilde gerçekleşebilmesi için sistemde yeterli miktarda sıvı faz, katının sıvı içinde yeterli çözünürlüğü ve katının sıvıyı ıslatması önemlidir.

Si_3N_4 taneciklerinin tane boyutu, sinterleme ilavelerinin miktarı ve viskozitesi sinterlemeyi etkileyen önemli parametrelerdir. Tane boyutu sinterleme üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve yoğunlaşma prosesini kontrol etmek için tane boyutu çok iyi kontrol edilmelidir. Yapılan farklı sinterleme ilavelerine göre farklı viskoziteye sahip sıvı faz oluşur. Viskozite ve viskozitenin zamanla değişiminin kontrolü ile yoğunlaşma oranı arttırılabilir.

Sıvı faz sinterlemesinde kullanılan pek çok sinterleme ilavesi (MgO , Y_2O_3 , Ln_2O_3 gibi) Si_3N_4 tanelerinde çözünmemekte ancak sinterleme sonrasında tane sınırlarında kristalin veya camsı faz olarak kalmaktadır ve yüksek sıcaklık mekaniksel özelliklerini kötüleştirmektedir. Fakat Al_2O_3 , Ga_2O_3 ve BeO gibi bazı katkı maddeleri sinterleme esnasında silisyum nitrür içerisinde çözünmektedir.

Dolayısı ile kullanım alanına göre, sinterleme için kullanılacak katkı ilavesinin seçimi çok büyük önem arz etmektedir.

Mitomo [16] Tuersley ve ark. [17] tarafından yapılan çalışmalarda, etkili sinterleme sağlamak ve yüksek sıcaklık mekaniksel özelliklerini olumsuz etkileyen kalıntı tane sınır fazını azaltmak için katkının seçiminde dikkat edilmesi gereken özellikler olduğunu belirtmişlerdir:

- Yüksek kimyasal kararlılığa ve sinterleme ortamında taneler arasında oluşan oksinitrür sıvısının viskozitesini arttırıcı özelliğe sahip olması

- Sıvı fazın;
 - Si_3N_4 çözünürlüğünü sağlayacak
 - Yüksek sıcaklıkta yumuşayan herhangi bir camsı faz oluşturabilecek,
 - Oksitlenmeye dayanıklı fazın içerisinde kristalleşebilme kolaylığı sağlayabilecek nitelikte olması istenir

Sonuç olarak Si_3N_4 seramiklerinin sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaştırılmasında daha yüksek valans elektronuna sahip metal oksit ilavesi kullanılırsa (iki değerlikli metal oksitler yerine, üç değerlikli oksitler) hem katkı malzemesi miktarı azalacağından daha az camsı faz oluşur hem de refrakterliği daha yüksek cam oluşumu gözlenir.

1.5.4 Sinterlemeyi Etkileyen Faktörler

Başlangıç silisyum nitrür tozunun özellikleri, sinterleme davranışını ve sinterlenmiş seramiklerin mekanik özelliklerini büyük oranda etkilemektedir. Katkı malzemesi olarak kullanılan oksitler yüksek sıcaklıklarda sıvı faz oluştururlar. Sıvı fazın miktarı ve erime sıcaklığı, kompaktların sinterlenebilmesinde büyük etkiye sahiptir ve bu faktörler istenen mekanik özelliklere ve sinterleme metoduna bağlı olarak optimize edilmelidirler. Sıvı fazın ve Si_3N_4 'ün ısıl kararlılığı, sinterlenebilme üzerinde çok büyük etkiye sahiptir. Sıvı fazın bozunumu açık por sayısını artırır ve kapalı por çaplarını büyütür malzemenin yoğunluğunu düşürür. Si_3N_4 'ün ve SiO ve N_2 gazı çıkarmasına neden olan oksinitrür fazının bozulması, yüksek azot basıncı uygulanarak giderilebilir. Yüksek azot basıncı uygulaması por boyutunun azaltılması ve yoğunluğun artırılması için oldukça etkilidir.

1.5.5 Sinterleme Metotları

Silisyum nitrür seramiklerinden, farklı özelliklere sahip ürünler elde edilmesi için sinterleme, Çizelge 1.4’de de görülen birkaç farklı yolla gerçekleştirilebilir.

Çizelge 1.4 Farklı üretim yöntemlerine göre elde edilen özellikler [16]

	% Teorik Yoğunluk	Sinterleme Sonrası işleme	Kırılma Mukavemeti (MPa)	Isıl Genleşme Katsayısı- α (25-1000°C)* $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
RBSN	70-88	Yok	~300 (25°C -1400°C)	3
HPSN	99-100	İhtiyaç var	≥ 700 (25°C -1400°C)	3.2-3.3
SSN	95-99	Az miktarda	≥ 700 (25°C -1400°C)	2.8-3.5
HIPSN	99-100	Az miktarda	≥ 700 (25°C -1400°C)	3.0-3.5

1.5.5.1 Reaksiyon Bağlamalı Silisyum Nitrür (RBSN)

Reaksiyon bağlamalı silisyum nitrür (RBSN) üzerine 1950’den belli çalışmalar sürdürülmektedir. Bu metot genelde, izostatik preslenmiş, enjeksiyon kalıplanmış ve alçı dökümle şekillendirilmiş yaş peletlerin 1200-1450°C arasında azot gazı atmosferinde nitrülenmesiyle üretilmektedir. Başlangıç malzemesi olarak silisyum tozu kullanılır.

Bu metotta, azotlama esnasında silisyum toz kompaktının boyutları değişmez; bu, katı-gaz reaksiyonuna göre terstir çünkü yoğunlaşma, çekme olmaksızın gerçekleşmektedir, bu da prosesin en büyük avantajlarından biri olarak kabul edilmektedir. Ayrıca, bu yöntemle, karmaşık şekiller herhangi bir ekstra pahalı işleme gerek kalmadan üretilebilmektedir. Bu metotla üretilen ürünlerde silisyum nitrürün her iki polimorfik formu da mevcuttur. Elde edilen ürünün porozitesi %12-15 arasında hatta %20’lere çıkmaktadır. Sistemdeki porlar mikron

altı boyuttadır ancak safsızlıkların eriyerek oluşturdukları porların birleşmesi sonucunda 50μ 'un üzerinde büyük porlar da oluşabilir. RBSN için eğme mukavemeti 150-350 MPa arasında değişmektedir. Bunun yanında ürün tekrar sinterlenerek mukavemet değerinde 500 MPa veya üzerine de çıkılabilir. Malzemede oldukça az tane sınır fazı olduğunda, mekaniksel özelliklerini yüksek sıcaklıklarda da korumaktadır. Mevcut olan porozite ise ancak ikinci faz ilavesi ile azaltılabilmektedir [18].

Fate ve Milberg'in [19] bu teknik üzerindeki gözlemleri, yüksek saflıktaki (%99.999) Si tozunun vakumdan önce işlenmesi durumunda azotlama işlemi bir saat gibi kısa bir sürede gerçekleşebilmektedir. Azotlama süresi üzerine Mangels [20] tarafından yapılan diğer bir çalışmada da atmosferin ısı iletkenliğinin etkisi incelenmiştir.

1.5.5.2 Sıcak Presleme (HPSN)

Yüksek mukavemet ve yoğunluk elde etmek için uygulanan bir yöntemdir. Silisyum nitrür tozu ve sinterlemeye yardımcı olacak oksit, bir grafit kalıp içinde, hem ısı hem de tek yönlü basınç uygulanarak şekillendirilir. 15-40 MPa arasında basınç uygulanır ve bir indüksiyon fırınında 1600-1800°C'ye kadar ısıtılır. Kalıp ve piston bor nitrürle kaplanarak silisyum nitrürün bunlarla reaksiyonunu önler ve böylece sinterleme sonrası malzeme kalıptan kolayca çıkartılabilir. Sinterleme, yüzeyindeki silikat tabakası ile reaksiyona girerek sıvı fazı oluşturur. Yoğunlaşma sadece birkaç dakikada gerçekleşir presleme ise yaklaşık 1 saat devam eder.

Sıcak preslenmiş Si_3N_4 hemen hemen tam yoğundur ve yukarıda da belirtildiği gibi yüksek mukavemete sahip ürünler bu teknikle elde edilebilmektedir. Ancak üretimin basit şekillerle sınırlı olması, otomasyona uygun olmaması ve üretim sonrası pahalı bir süreç olan işlemenin gerekliliği uygulama alanını sınırlamaktadır [18]. Bu tekniğin diğer bir dezavantajı da katılan metal oksit katkı maddelerinden dolayı, cam yumuşama sıcaklığına gelindiğinde mekanik ve kimyasal özelliklerin kötüleşmesidir. Ancak 1975 yılında Tsuge ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada [21], çok az miktarda ilave oksit kullanarak

sıcak preslemeyle yüksek mukavemete sahip seramiklerin üretilebileceğini açıklanmıştır.

1.5.5.3 Sinterlenmiş Silisyum Nitrür (SSN)

Bu metot, ucuz bir teknik olması, otomasyona uygunluğu ve kompleks parça üretimine imkan vermesi nedeniyle ilgi çekmektedir. Bu teknikte, toz karışımlarına sıkıştırma yoluyla, sinterleme öncesi istenen şekil verilir. Bu metodu da kendi içinde iki grupta toplamak mümkündür.

a.Basınçsız sinterleme (PS): Ekonomik ve oldukça yaygın kullanım potansiyeli olan bir tekniktir. Bu yöntemle, yüksek basınç kullanmadan, yüksek yoğunluktaki malzemelerin üretilebilmesi için diğer sistemlere göre oldukça fazla miktarda katkı maddeleri kullanılmalıdır. Çünkü en yüksek sinterleme sıcaklığı Si_3N_4 'ün bozunmasının başlayacağı, sıcaklıktır. Yoğunlaşma süreci sıcak preslemeyle aynıdır. Basınç uygulandığında sinterleme için, yüksek yüzey alanına sahip toz kullanılması önemlidir.

b.Gaz Basıncılı Sinterleme (GPS): Si_3N_4 'ün bozunumunun, yüksek gaz basıncı uygulanarak önlenebileceği, ilk olarak 1976 yılında Mitomo tarafından, azot gazı kullanılarak gösterilmiştir [22]. Bu teknikle, tane sınır difüzyonunun daha hızlı olduğu yüksek sıcaklıklarda sinterleme yapılabilir. Gazza tarafından yapılan çalışmada [23], sinterlemenin ilk aşamasında düşük basınç (0.1 MPa) uygulanarak açık porozitelerin kapanmasına imkan verilmiş, ikinci basamakta ise gaz basıncı 2 MPa çıkartılıp yoğunlaşma sağlanmıştır. İlk aşamada, porların kapanmasına imkan sağlanmazsa, açık porların kapanmamış olması nedeniyle, uygulanan yüksek basınçlı gaz porlara girerek yoğunlaşmayı engelliyecektir. 1986 yılında Hattori ve ark. tarafından [24], 1990 yılında da Hirosaki ve ark. yapılan çalışmalarda [28] da GPS tekniği ile, katkı maddelerinin miktarının önemli oranda azaltılabileceği ispatlanmıştır.

1.5.5.4 Sıcak İzostatik Presleme (HIPSN):

Sıcak preslemeden tek farkı çok yönlü presleme olan bu teknik her ne kadar yüksek maliyet getirirse de yüksek yoğunluğa sahip kompleks parçaların üretilmesi açısından önemlidir. Toz peletlerin dışında, SSN yada RBSN de bu yöntemle yoğunlaştırılabilir. Otoklava yerleştirilen numune inert olan argon yada azot gazı kullanarak yüksek basınç ve sıcaklığa maruz bırakılır.

Toz peletleri ve RBSN, büyük ve açık porlara sahip oldukları için, uygulanan gazın olumsuz etkilerini önlemek amacıyla numune önceden kapsülendir. Kontrollü olarak yapılan soğutma esnasında ise, cam kapsül kırılır ve kum püskürtülerek yüzey işlemi uygulanır. SSN’de ise açık porozite olmadığından kapsülleme yapılmaz. Burada amaç, mevcut olan kapalı porozitenin uzaklaştırılmasıdır [18].

1986 yılında Miyamoto [25] ve hemen arkasından da Ingelström ve Ekström [26] tarafından yapılan çalışmalarda çok küçük mertebede ilave katkı maddesiyle yoğunlaşmanın gerçekleştirilebileceğini göstermişlerdir. Dolayısıyla bu teknik pahalı olmasına rağmen, yüksek sıcaklık mekaniksel özellikleri açısından yüksek performans gerektiren malzemelerin üretimi için çok avantajlıdır.

1.6 SiAlON

Al_2O_3 ’ün β - Si_3N_4 latisine girerek katı çözeltili oluşumu, İngiltere’deki Newcastle Upon Tyne Üniversitesi’nde Jack ve Wilson [27] tarafından ve Japonya’da Oyama [28] tarafından aynı anda farkedilmiştir. Bu çalışmalarda amaç, Si_3N_4 ’ün iyi ısıl şok direnciyle Al_2O_3 ’ün sinterleme kabiliyetiyle birleştirilmiş bir malzemenin üretilirliğinin araştırılmasıydı. Al_2O_3 ve Si_3N_4 arasındaki reaksiyonun temel ürünü, β - Si_3N_4 kristal yapısına, düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olmuştur ve sıcak preslemeyle daha kolay yoğunlaştırılabileceği görülmüştür. Bu katı çözeltiliye, içerdiği Si-Al-O-N elementlerinden esinlenerek bu ad verilmiştir.

β -SiAlON, β -Si₃N₄ kristal yapısı üzerinde, Al⁺³ iyonlarının bir kısmıyla Si⁺⁴ iyonlarının bir kısmının ve O⁻² iyonlarıyla da N⁺³ iyonlarından bir kısmının yer değiştirmesiyle Si₃N₄ ve Al₂O₃'ün oluşturduğu bir katı çözeltilidir. Bu iyon değişimi sonunda yük dengesi de korunmaktadır. İkinci bir katı çözelti ise α -Si₃N₄ kristal yapısına dayalıdır M-Si-Al-O-N sistemi şeklinde bulunur ki burada M bir metal atomunu temsil etmektedir [29]. Bu katı çözelti de α -SiAlON olarak bilinir. Bu iki türden β -SiAlON ilk bulunan gruptur ama α -SiAlON üzerinde çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu iki grubun avantaj ve dezavantajları karşılaştırmalı olarak çizelge 1.5'te görülmektedir.

Çizelge 1.5. α ve β -SiAlON seramiklerinin genel karşılaştırılması [27]

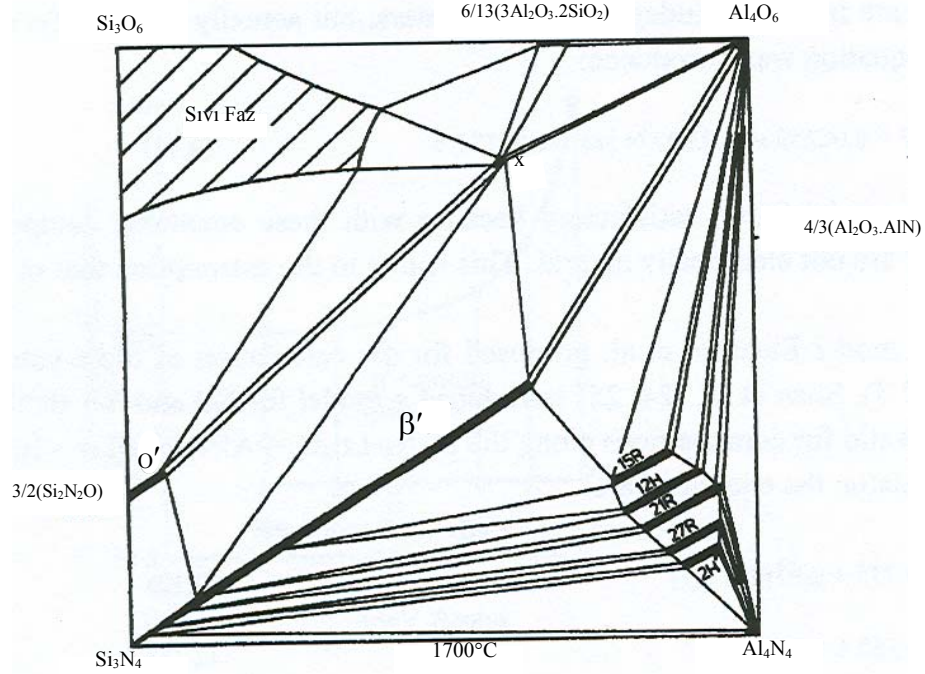
	Avantajlar	Dezavantajlar
A-SiAlON	<ul style="list-style-type: none"> • Minimum tane sınırı fazına sahip tek fazlı SiAlON üretimi sağlar • Yüksek sertlik 	<ul style="list-style-type: none"> • Basınçsız sinterlemeyle zor sinterlenir. • Sahip olduğu eşeksensiz mikroyapı nedeniyle tokluk düşüktür.
B-SiAlON	<ul style="list-style-type: none"> • Basınçsız sinterleme yöntemi ile kolayca sinterlenebilir • Çubuksu mikroyapısı nedeni ile tokluğu yüksektir 	<ul style="list-style-type: none"> • Daima camsı yada kristalin tane sınırı fazı mevcuttur • Sertliği düşüktür

β -Si₃N₄ kristal yapısında olan β -SiAlON fazının kompozisyonu belli değerler arasındadır:



Bu formülde z değeri katı çözülebilirliği göstermektedir ve 0-4,2 arasında değişmektedir. β -SiAlON'un buhar basıncı, katı çözelti olmasından dolayı, saf çözünen olan Si₃N₄'den daha düşüktür. Böylece silisyum nitrüre oranla, yapılan ilavelerle birlikte, düşük sıcaklıklarda daha fazla sıvı oluştururlar. Böylece de yüksek yoğunluk sıcak preslemeye gerek kalmaksızın basınçsız sinterleme yoluyla elde edilebilir. Yoğunlaşma sıcaklığının düşük olması da fazladan tane

büyümesine engel olur, böylece de küçük tane boyutuyla yüksek mukavemet sağlanır.



Şekil 1.3. 1700°C'deki Si-Al-O-N faz diyagramı [30]

Bu sistemdeki silisyum oksinitrür fazı ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) da bir mühendislik seramiği olarak ilgi çekmektedir. Alüminanın, O-SiAlON'u oluşturmak üzere silisyum oksinitrür yapısı içinde sınırlı çözünürlüğü vardır ve bu, $\text{Si}_{x-2}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$ formülüyle gösterilir. Burada da x , 0-0,2 arasında değişmektedir [31].

1.6.1 Si-Al-O-N Yapıları

SiAlON sistemleri mineral silikatların (SiO_4) tetrahedra yapılarının bir türevi olan ($\text{Si,Al})(\text{O,N})$ tetrahedralarının birbiri üzerine inşasıyla kurulmuşlardır. Şekil 1.3'de gösterildiği üzere 1700°C'deki M-Si-Al-O-N faz diyagramında eşdeğer miktar olarak alüminyum içeriği x -düzleminde (silisyumla dengede olarak) ve oksijen içeriği y -düzleminde (azotla dengede) belirtilerek çizilmiştir.

Şekil 1.3'de de gösterildiği üzere 1700°C'deki bu fazlardan, β -SiAlON'un oluşumu, β - Si_3N_4 'deki silisyumun alüminyum atomuyla yer değiştirmesine bağlı

olarak azotun da oksijen atomuyla yer değiştirmesiyle gerçekleşir. Bu işlem atomlar arası bağlarda kovalent ve iyonik bağların oranlarında değişikliklere yol atığından dolayı malzemenin özelliklerinde değişikliklere izin verebilmektedir. Bu malzeme başarılı bir şekilde yaygın olarak kesici uçlarda kullanılmaktadır. Kaynak ve ekstrüzyon, ergimiş metali taşımak için pota, yatak malzemesi olarak ve aşındırıcı olarak kullanılması da diğer uygulamalarıdır.

α -SiAlON'lar ise α -Si₃N₄'den silisyum atomunun ayrılıp yerine alüminyum atomunun yerleşmesi sonucunda oluşan yük dengesizliğinden dolayı ara yer bölgelerine katkı metal katyonlarının yerleşmesiyle türetilmişlerdir. Bunların da teknik uygulamaları en az β - SiAlON'ları kadar iyidir. Silisyum oksit nitrürden, Si₂N₂O, Si ve N'in ayrılıp Al ve O ile yer değiştirmesi oldukça sınırlıdır ama bu işlemin sonucunda basınçsız sinterlemeyle yoğunlaştırılan ürün olan O- SiAlON seramikleri (Genel formülü: Si_{2-x}Al_xO_{1-x}N_{2-x}'dir ve 0<x<0,2'dir) oksitleyici atmosferlerde oldukça kullanılıştır.

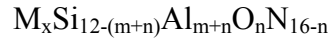
Si-Al-O-N sisteminde AlN köşesine yakın altı önemli faz daha vardır. Bunların yapıları, birbirlerine çok benzemekle beraber, AlN bileşiklerinde sıkça görülen Wurtzite tipindeki yapıdır (Thompson ve ark. [32]). Ramsdell sembolleriyle anılan bu altı faz sırasıyla; 8H, 15R, 12H, 21R ve 2H'dir. Politip fazlar serisi olarak belirtilen bu fazlardan her biri belirli bir katı çözelti aralığı gösterir ve sistemde aynı çizgi üzerinde sabit metal/metal-dışı oranıyla, yani (Si,Al)_m(O,N)_{m+i} tipinde (4<m<9) yer alır.

SiAlON X-fazı "yüksek" ve "düşük" modifikasyonları olarak bulunur. Her biri triklinik birim hücrelerine sahiptirler ve kompozisyonları Si₃Al₆O₁₂N₂'a yakındır. Buna ek olarak kristal yapıları müllitinkine benzerdir [32].

1.6.1.1 α -SiAlON

α -SiAlON, α -Si₃N₄ birim hücresi üzerine kurulu bir katı çözeltidir. Genel gösterimi M-Si-Al-O-N şeklindeydir. Burada M Li, Ca, Y ve Ce'den Lu'a kadar bütün nadir toprak elementlerini kapsamaktadır.

α -SiAlON'un birim hücresinde iki atomlar arası boşluk vardır ve bu boşluklara ilave atomlar girebilmektedir. α -SiAlON'un oluşumunda iki türlü yer değiştirme mekanizması görülür. İlk yer değiştirme β -SiAlON'un gibi Si ve N atomları, eşit miktarda Al ve O atomları ile yer değiştirir. İkinci mekanizmada ise Si^{+4} iyonu ile Al^{+3} iyonu yer değiştirir. Bu kısmi yer değiştirme sonucunda oluşan yük dengesizliği, yapıya giren ve formülde M ile gösterilen katyon ile korunur. α -SiAlON'un genel gösterimi:



şeklindedir. Burada x, yapıya ne kadar metal atomunun girdiğini; m ve n değerleri ise Si_3N_4 yapısında meydana gelen yer değişimin miktarını gösterir. x değeri m değerinin katyonun valans değerine bölünmesiyle elde edilir [33].

α -SiAlON da sıvı faz sinterlemesiyle yoğunlaşır ancak α -SiAlON'u basınçsız sinterlemeyle yoğunlaştırmak β -SiAlON'dan daha zordur ve çoğu zaman sıcak presleme gerekebilir. α -SiAlON'un oluşumu sırasında metal katyonları yapıya girdiğinden, sıvı faz miktarında azalma görülür. Yoğunlaşmayı zor kılan da bu özelliğidir. Ancak tane sınır fazını hemen hemen ortadan kaldıran bu özellik yüksek sıcaklık mekaniksel özellikleri açısından da çok avantajlıdır.

Yoğunlaşmayı kolaylaştırmak için gerekenden fazla ilave oksit kullanılması durumunda yine yüksek sıcaklık özellikleri kötüleşecektir [33].

α -SiAlON eş eksenli tanelerden oluşması dolayısıyla, β -SiAlON'dan daha düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Aynı zamanda birbirinden çok farklı boyuta sahip atomlardan oluşması nedeniyle de ısı iletkenlikleri düşük, dolayısıyla da ısı şok dirençleri β -SiAlON'a göre kötüdür.

1.6.1.2 α -SiAlON'un Kararlılık Bölgesi

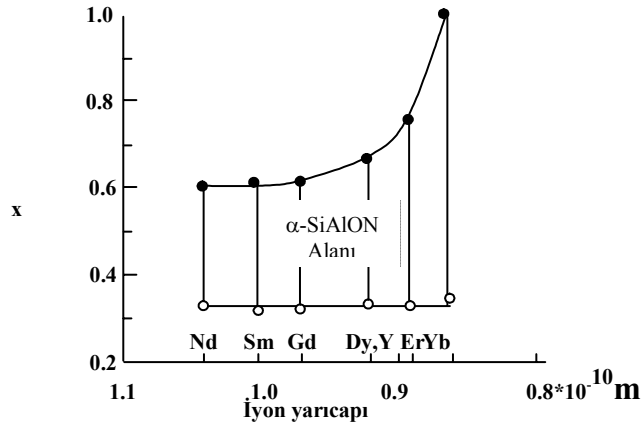
Kararlılık bölgesini etkileyen iki önemli faktör vardır:

- a) Katyonun değeri
- b) Katyonun iyon boyutu

α -SiAlON'un $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ şeklinde ifade edilen formülünde yapıya giren metal atomu miktarını gösteren x'in, seçilen kompozisyon için sabit değer olan m değerinin, ilave edilen metal katyonunun değerliğine bölümünü göstermektedir. Seçilen kompozisyon noktasında m değeri sabit olduğuna göre, katyon değerliliği azaldıkça x artacaktır. Bu durumda α -SiAlON'un kararlılık bölgesi de genişleyecektir. Örneğin Ca^{+2} gibi iki ve Y^{+2} gibi üç değerlikli iki katyonun ilavesi durumu karşılaştırılacak olursa, Ca^{+2} iyonu küçük değerliğe sahip olduğundan α -SiAlON yapısına kolayca girer ve kararlılık bölgesini genişletir.

İyon boyutu da önemli bir parametredir. Çok küçük iyonlar kararlı kalmazken, çok büyük boyutlu katyonların da yapıya girmesi zordur. α -SiAlON yapısına tek başına girebilen en büyük katyon Ce^{+3} (1.03Å) olarak bilinmektedir. Ancak Mandal ve ark. tarafından yapılan çalışmada [34] Ce^{+3} ilave edilmiş α -SiAlON'ların, düşük sıcaklıklarda ısıtılma sırasında kolayca β -SiAlON'a dönüştüğü gözlenmiştir. Bu nedenle Nd^{+3} (0.99Å) hala, kararlı α -SiAlON için en büyük katyon olarak bilinmektedir. Ancak Ce^{+3} kendisinden daha küçük katyonlarla birlikte yapıda kararlı kalabilmektedir. Küçük iyonik yarıçapa sahip olan nadir toprak elementleri büyük iyonik yarıçapa sahip olan elementlere oranla daha fazla α -SiAlON fazını kararlı kılma kapasitesine sahiptir [35].

Şekil 1.4'te de görüldüğü gibi, katyon çapı küçüldükçe, α -SiAlON'un kararlılığı artmakta ve sıvı faz miktarı oldukça azalmaktadır. Bunun da sebebi, hekzagonal α -SiAlON fazının içerisinde yer alan ilave katkı maddelerinin katyonlarının çapları küçüldükçe SiAlON yapısı içerisindeki kararlılıkları artmasıdır. Bu katyonlar, numune sinterleme sıcaklığından oda sıcaklığına soğutulurken SiAlON yapısının içerisinde kalarak, sonuçta oda sıcaklığında daha fazla SiAlON içeriğine sahip ürünler oluşturmaktadır [36]. Eğer katyon bu fazın içerisinde kararlı değil ise α -SiAlON bozunuma uğrayarak, reaksiyonlar sonucunda ilave metal katyonu içermeyen fazı olan β -SiAlON ve camsı faz oluşmaktadır. Bu camsı faz, tane içersine giremeyen metal katyonlar ve tanelerden çözünen silisyum, azot, alüminyum ve oksijen atomlarından oluşmaktadır.



Şekil 1.4. α -SiAlON'da bazı modifiye edici katyonların çözünürlük x (m/val) ve iyon yarıçapı arasındaki bağıntı [12].

Yakın zamanda Mandal ve ark. tarafından yapılan çalışmada Mg^{+2} (0.60 Å) iyonunun Sr^{+2} (1.12 Å) iyonu ile birlikte kullanılması durumunda Sr^{+2} iyonu tane sınırı fazında kalırken Mg^{+2} iyonunun α -SiAlON yapısı içerisinde kararlı kaldığı Rietveld yöntemi ile tespit edilmiştir [37].

1.6.2 β -SiAlON

AlO_4 tetrahedronuyla SiO_4 tetrahedronu hemen hemen aynı boyutlardadır. Bu özellikten dolayı AlO_4 tetrahedronu, SiO_4 'le zincir yapılarında, ağsı yapılarda, halkalarda yer değiştirebilir. Bundan dolayı β - Si_3N_4 'te sinterleme ilavesi olarak Al_2O_3 ilave edilmesi durumunda, alüminyum atomu, silisyum miktarının üçte ikisine kadar yapıda bir değişiklik olmaksızın yer değiştirebilir, bununla beraber eşit konsantrasyonda azot da oksijenle yer değiştirir.



β - Si_3N_4 kristal yapısında olan β -SiAlON fazının kompozisyonu belli değerler arasındadır:



Bu formülde z değeri katı çözülebilirliği göstermektedir ve 0-4,2 arasında değişmektedir. β -SiAlON'un buhar basıncı, katı çözelti olmasından dolayı, saf çözünenen olan Si_3N_4 'den daha düşüktür, silisyum nitrüre oranla, yapılan ilavelerle birlikte, düşük sıcaklıklarda daha fazla sıvı oluşturarak yüksek yoğunluk sıcak preslemeye gerek kalmaksızın basınçsız sinterleme yoluyla elde edilebilir. Yoğunlaşma sıcaklığının düşük olması da fazladan tane büyümesine engel olur, böylece de küçük tane boyutuyla yüksek mukavemet sağlanır.

Bu sistemdeki silisyum oksit nitrür fazı ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) da bir mühendislik seramiği olarak ilgi çekmektedir. Alüminanın, O-SiAlON'u oluşturmak üzere silisyum oksit nitrür yapısı içinde sınırlı çözünlüğü vardır ve bu, $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$ formülüyle gösterilir. Burada da x, 0-0,2 arasında değişmektedir [31]. Atom dizilişlerinin benzer olması nedeniyle β -SiAlON'un fiziksel ve mekanik özellikleri de β - Si_3N_4 'e benzer. β -SiAlON da yüksek mukavemet ve düşük ısıl genişleme katsayısına sahiptir.

β -SiAlON seramikleri ayrıca sahip olduğu çubuksu mikroyapı nedeniyle kendiliğinden takviyeli bir malzeme olarak yüksek tokluğa sahiptir.

1.7 Mekanik Özellikler

1.7.1 Sertlik

Sertlik, ileri teknoloji seramikleri olan kesici uçlarda ve aşındırıcılarda malzeme seçiminde en önemli kriteri oluşturmaktadır. Sertlik plastik deformasyonla, yani setlik cihazının ucunun malzeme üzerinde bıraktığı izin alanıyla ters orantılıdır. Bu da, uygulanan gerilime paralel bir dislokasyon hareketi direnci olmasından kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı, direnci ne kadar arttırsak, uca verilen yükten etkilenen hacmi o kadar azaltabiliriz ve sertliği arttırırız. Silisyum nitrür bazlı seramiklerin sertlikleri üretim teknikleriyle değişmektedir. CVD/Kimyasal buhar çöktürme) yöntemiyle hazırlanmış saf,

yoğun α - Si_3N_4 malzemesinin ölçülen sertliği 100g yükte ve oda sıcaklığında 3000-4000 kg/mm^2 'dir [38]. Bilindiği üzere, sertlik uygulanan yükte azalır.

SiAlON seramiklerinin sertliği, faz içeriklerine ve mikroyapıya (porozite, tane büyüklüğü, dağılımı, ikincil faz vs.) bağlıdır. Sahip oldukları kristal yapı nedeni ile SiAlON seramikleri içinde α -SiAlON β -SiAlON'a göre daha sert polimorfik formdur. Tane sınırı fazı içermeyen, yoğun, çok kristalli tek faz β -SiAlON seramiklerinde oda sıcaklığındaki sertlik formüldeki ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$) artan z değeriyle azalmaktadır. α -SiAlON seramiklerinde ise sıcak presleme ile hazırlanmış numunelerin ise sertlikleri Hv10 değerinde 1800-1900 kg/mm^2 olarak belirlenir. Bu değer yaklaşık olarak $\text{M}_x\text{Si}_{3-(3x+n)}\text{O}_n\text{N}_{4-n}$ formülündeki x değerinin $0,08 \leq x \leq 0,25$ aralığında yaklaşık olarak sabittir.

Sertliği belirleyen, c eksenine doğru dislokasyon hareketi ile ilgili olan Burgers vektörü ile belirlendiği için malzemede α -sialon miktarının artmasıyla sertlik de artmaktadır. Dolayısıyla yüksek sertlik gereken uygulamalar için ya sadece α -SiAlON yada α - β -SiAlON seramikleri tercih edilmektedir. Çünkü α - β -SiAlON seramiklerinde de β -SiAlON'a kıyasla ortalama burgers vektörü daha büyüktür.

1.7.2 Kırılma Tokluğu

Seramiklerin kırılması kararlı olmayan çatlak büyümesiyle meydana gelir. Poroziteler, büyük taneler, yüzey yarıkları gibi hataların varlığı bölgesel gerinim konsantrasyonlarına neden olur.

Düşük sıcaklıklarda Si_3N_4 bazlı seramikler kırılma yapıya sahiptirler ve kırılmaya sebebiyet verecek hataların oluşturduğu çatlakların ilerlemesi çok hızlı olur. Çatlak ilerlemesine karşı göstermiş oldukları direnç malzemenin K_{1c} 'dir. Bundan dolayı ileri teknoloji seramiklerinde yüksek kırılma tokluğu, bu seramiklerin kırılma yapıları problemini aşmak için şarttır. Faber ve Evans [39] (1984) yüksek uzunluk ve en oranlarında (anizotropik tane) yüksek kırılma tokluğu değerlerine ulaşıldığını belirtmişlerdir. Si_3N_4 tozunun artışıyla doğru orantı gösterir [40].

Silisyum nitrür bazlı seramikler için çeşitli kırılma tokluğu mekanizmaları önerilmiştir [41]. Bunlar: mikro çatlaklar, çatlak köprüsü ve çatlağın yön değiştirmesidir.

Mikro Çatlaklar, uygulanan gerilimden dolayı oluşan ana çatlağın taneler ve tanelerin ara yüzeylerinde ayrışmasıdır.

Çatlak köprüsü, uzamış tanelerin çatlağın ilerlemesini zorlaştırmasıyla, çatlağın tanenin üzerinden geçerek ilerlemesidir. bu sayede kırılmaya karşı olan direnç oldukça artar.

Çatlağın yön değiştirmesi, çatlak ilerlerken, yönü uygulanan gerilmenin yönüne doğru değiştikçe, çatlağın ilerlemesi zorlaşır. Si_3N_4 bazlı seramiklerde uzamış $\beta-Si_3N_4$ tanelerinin varlığı, çatlağın yönünü değiştirebildiğinden dolayı, kırılma tokluğunu arttırır.

1.7.3 Sürünme Direnci

Yüksek sıcaklıklarda zamana bağlı sürünme deformasyonu ve sürünme kopması malzemelerin uygulanan yüke karşı dayanımlarında en etkili faktörlerdendir. SiAlON seramiklerinin sürünmesi aradaki camsı fazın akışkanlığıyla kontrol edilir. Sürünme davranışı üç basamakta gerçekleşir.

Bunlar:

- 1.) Birincil sürünme veya geçiş sürünmesi: Viskoelastik olarak düzeltilebilir bir bileşendir. Akıcı tane sınırlarının hareketiyle elastik deformasyon oluşur.
- 2.)Tane sınırları difüzyonu veya Coble sürünmesi: Az miktardaki camsı tane sınırlarının varlığıyla difüzyon artar. Bu süreç uygulanan gerinim, kırılma sınırının altındaysa uzun zaman aralıklarında devam eder.
- 3.) Üçüncül sürünme: Camsı fazın bulunduğu tane aralarının kanallarında, yüksek gerilmelerden ve/veya sıcaklıklardan kaynaklanan tane sınırı kaymaları sırasında, porozitelerin oluşmasıdır.

İkinci basamaktaki sürünme hızı, en uzun basamak bu olduğu için oldukça önemlidir ve genellikle sürünme davranışının toplam süresini yaklaşık olarak bu basamak belirler.

1.7.4 Oksidasyon

Si_3N_4 malzemeleri, kullanıldığı pek çok uygulamada, genellikle oksitleyici şartlarda, çok yüksek sıcaklıklara (kayma yüzeyleri de çok yüksek bölgesel sıcaklıklar doğurabilir) maruz kalma durumundadır. Si_3N_4 , oksidasyon açısından termodinamik olarak kararsızdır ancak bu, nitrür yüzeye oksijen taşınımını engelleyici oksit tabakasıyla oksidasyona karşı korumalıdır. Pasif oksidasyon ve daha fazla oksidasyon olmaksızın oksitleyici şartlar altında yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı olabilmesi bu nedenle yüzey oksit tabakasının kararlılığı ve sürekliliğine bağlıdır.

Saf Si_3N_4 'ün pasif oksidasyonunun, oksijenin yüzey SiO_2 tabakasından yavaş gerçekleşen difüzyonuyla kontrol edildiği yaygın olan görüştür. Ancak Si_3N_4 ve silisyumun (ve SiC 'un) oksidasyon oranlarında büyük farklar vardır. Si_3N_4 , 1000-1400°C sıcaklık aralığında yaklaşık 486 kJmol^{-1} 'lik bir aktivasyon enerjisiyle çok daha yavaş oksitlenir. Detaylı analizler bu olayın, silisyumun yüzeyinde amorf SiO_2 film tabakası bulunurken, Si_3N_4 'ün yüzeyinde ise dışta SiO_2 , iç yüzeyde ise amorf silisyum oksinitrür ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) 'den oluşan azot içeren çift katlı filmden kaynaklandığını göstermiştir[42].

Aktif oksidasyon üzerine daha az çalışma yapılmıştır fakat bunun önemi Si_3N_4 yüksek sıcaklıklarda daha düşük oksijen basıncı veya CO_2 yada H_2O gibi oksijen içerikli numunelerin içerilmesi durumunda redükleyici şartlar altında kullanıldığında ortaya çıkmaktadır.

1.8 Taneler Arası Sıvı Fazın Mekanik Özelliklere Etkisi

Sıvı faz sinterlemesi yöntemiyle sinterlenmiş Si_3N_4 seramikleri, azot, metal silikat ve ilave katkı maddelerinin oluşturduğu, taneler arası artık bir faz ihtiva ederler. Bu faz, kompozisyon ve uygulanan soğuma koşulları gibi faktörlere bağlı olarak, camsı (amorf) veya kristalin olabilir.

Wötting ve ark. [43] 1986 yılında yapmış oldukları bir dizi çalışmayla, silisyum nitrür bazlı seramiklerin mekaniksel özelliklerinin, oda sıcaklığıyla amorf tane sınırı fazının yumuşama sıcaklığı arasında; porozite, aspekt oranı, sıvı

fazın miktarı (özellikle oda sıcaklığında) ve silisyum nitrür tanelerinin çok az miktarda büyümesi etkilerinin kombinasyonu ile kontrol altında tutulabileceğini göstermişlerdir. Böylece, yüksek aspekt oranına sahip Si_3N_4 taneleriyle birlikte küçük $\beta\text{-SiAlON}$ taneleri içeren mikro yapının kontrolüyle oda sıcaklığından 1000°C 'ye kadar olan aralıkta, mekanik özelliklerin optimizasyonu sağlanmıştır.

Fakat yüksek sıcaklıklarda, mekanik özellikler tane sınırı fazı yada fazlarının doğasına şiddetli bir şekilde bağlıdır. Lange [44] 1980 yılında, taneler arası camsı fazın yumuşama sıcaklığı olan $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ 'lerde, küçük streslerin kısa süre sonra, tane sınırlarının derin bir şekilde kayması sonucu sürünmeye, kritik çatlak büyümelerine ve malzemenin ani kırılmasına sebep olduklarını göstermiştir. Raj ve Ashby [45] 1975 yılında, yüksek gerinme seviyelerinde kırılmanın sebebinin, ikil veya üçlü tane sınırlarında mikroporozitelerin oluşumundan kaynaklandığını belirtmişlerdir. Mikroporların büyümesi, viskozitesi yüksek akışkandan veya çözeltinin yeniden çökmesinden dolayı oluşan küçük boyuttaki porların sonradan birleşerek çatlaklara yol açması ve daha sonra çatlak boyutundaki büyümenin kritik boyutlara ulaşmasıyla sonuçlanır. Iskoe ve ark. [46] 1976 yılında, kalsiyum gibi camsı faza kolayca girebilen kirliliklerin, Si_3N_4 bazlı seramiklerin mukavemet ve sürünme direnci performanslarına zarar verdiğini göstermişlerdir.

Bundan dolayı, taneler arası fazın (özellikle camsı ise) silisyum nitrürün bazlı seramiklerin yüksek sıcaklıklarda kimyasal ve mekanik özelliklerinin belirlenmesinde kritik önemi vardır. Son 25 yılda, birçok araştırmacı, sürünme deformasyonunun başlangıcını ve mukavemetteki düşmeyi önemli ölçülerde azaltmayı başarmışlardır. Bunun için, ya taneler arası camsı faz miktarını düşürme ya da camsı fazı refrakterliği yüksek kristalin fazlara çevirme yöntemlerini kullanmışlardır. Çizelge 1.6'da silikon nitrür seramiklerinin mekanik özellikleri hakkında genel bilgi verilmiştir.

Çizelge1.6 Silikon Nitrür Seramiklerinin Mekanik Özellikleri [6]

	Young modülü (E) GPa	Poison Oranı (ν)	Gerilme Mukavemeti (σ_F) MPa 25-1350°C	Kırılma Tokluğu (K_{IC}) MPa.m ^{1/2}
RBSN	120-250	0,20	140-340 140-340	1,5-2,8
HPSN	310-330	0,27	450-1000 250-350	4,2-7,0
SSN	360-320	0,25	600-1200 340-550	5,0-8,5
SRBSN	280-300	0,23	500-800 350-450	5,0-5,5
HIP-SN	-	0,23	600-1200 350-550	4,2-7,0
HIP-RBSN	310-330	0,27	500-800 250-450	2,0-5,8
HIP-SSN	-	-	600-1200 300-520	4,0-8,0

1.9 Tane Sınırları Camsı Fazının Uzaklaştırılması

Yoğunlaşma mekanizmasına yardımcı olan taneler arası sıvı faz minimum oranda kullanılmaması ya da sonradan bu faz iyileştirme ya da uzaklaştırma çalışması yapılmaması durumunda yüksek sıcaklık mekaniksel özelliklerinin kötü olmasına neden olmaktadır. Bu nedenle azot seramiklerinde, camsı faz miktarını azaltmak için tercih edilen birkaç yaklaşım vardır:

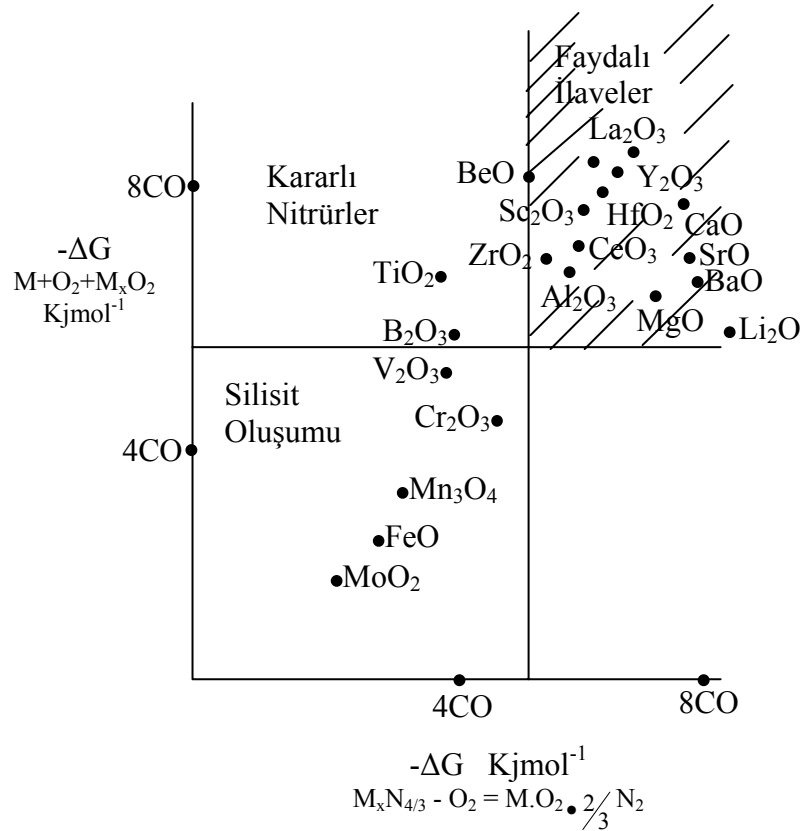
- Yoğunlaştırma ilave malzemelerini yüksek viskoziteli ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olacak şekilde seçmek.
- HIP veya GPS gibi daha etkili sinterleme yöntemleri kullanarak sinterleme ilave maddelerinin miktarını azaltmak
- Ana sinterleme hammaddelerini ve ilave katkı maddelerini kontrollü bir şekilde eklemek.
- Artık camsı fazı, sinterleme sonra ısıl işlemlerle kristalleştirmek
- Tane sınırlarındaki camsı fazı gaz halinde uzaklaştırmak için vakum ısıl işlemi uygulamak
- Yeni beş bileşenli fazları kristalleştirmek için ötektik üstü ısıl işlem yapmak.

1.10 Sinterleme Katkı Maddelerinin Seçimi

Mitomo [16] (1990) ve Tuersley ve ark. [17] (1989), etkili bir sinterleme sağlamak ve kalıntı refrakter özelliklere sahip tane sınırı fazını azaltmak için, sinterleme ilave maddelerinin seçiminde etkili olan faktörlere ait bir liste vermişlerdir. Bunlar:

- a.)Yüksek kimyasal kararlılığa ve sinterleme ortamında taneler arasında oluşan M-Si-(Al)-O-N oksinitrür sıvısının viskozitesini arttırıcı özelliğe sahip olması,
- b.)Sıvı fazın aşağıda belirtilenleri gerçekleştirebilecek şekilde modifikasyonu
 - (i)Si₃N₄'ün çözünürlüğü,
 - (ii)Yüksek yumuşama sıcaklığına sahip herhangi bir camsı faz oluşturmasını,
 - (iii)Oksitlemeye dayanıklı fazın içerisindeki kristalleşebilme kolaylığını arttırıcı olmalıdır.

Negita [47], 1985 yılında değişik oksitleri, sinterlemede kendi etkilerine göre sınıflandırmıştır. Serbest oluşum enerjisinin ve ergime noktasının belirli bir değer üzerinde olması gerektiğini iddia etmiştir (Şekil 1.5). Şekil üzerinde de görüleceği üzere, sinterleme sıcaklığında (>1700) kararlı silikatlar ve nitrürler oluşturan her metal (örneğin birçok geçiş elementi) ve sinterleme sıcaklığında uçucu bileşikler veren bütün metaller (örneğin 1 grup metalleri) hesaba katılmamıştır. Bu da, II. ve III. Gruptaki metallerin oksitlerini ve birçok nadir toprak elementlerini saf dışı bırakmıştır.



Şekil 1.5. Si₃N₄ bazlı seramiklerde kullanılabilecek katkı maddeleri [47]

Hampshire ve ark. [33] 1985 yılında, metal katyonların viskoziteye etkilerini %28 eşdeğer M (M=Mg,Ca,Y,Nd), %56 eşdeğer Si, %16 eşdeğer Al, %82 eşdeğer N kompozisyonuna sahip cam kullanarak ortaya çıkarmışlardır. Sonuç olarak, 950°C'nin üzerinde itriyum SiAlON camının viskozitesinin büyüklük olarak neodmiyum SiAlON camının viskozitesinden bir kat, kalsiyum camından 2,5 kat yüksek viskozitede olduğunu ve son olarak da, magnezyum SiAlON camının viskozite büyüklüğünden 4 kat fazla olduğunu bulmuşlardır. Bu yazarlar ayrıca, cam geçiş sıcaklığı, TG'nin de aynı dizilimle yani Y>Nd>Ca>Mg olarak değiştiğini göstermişlerdir.

Hampshire [48] ve Patel [34] yapmış oldukları çalışmalarla, %4 yüzey silikası ihtiva eden silisyum nitrürle Çizelge 1.6'daki değişik metal oksitleri karıştırıp, sıvı faz oluşum başlangıç sıcaklıklarını gözlemlemişlerdir. Bunun sonucunda, (Y,Ln)₂O₃-Si₃N₄-SiO₂ sisteminin ötektik sıcaklığının (Te) diğer Metal oksit-Si₃N₄-SiO₂ sistemlerinden daha yüksek olduğunu göstermişlerdir.

Çizelge 1.7. %5 metal oksit ilavesiyle yoğunlaştırılmış silisyum nitrürler için sıvı faz oluşum sıcaklıkları [34,48]

İlave Oksitler	Sıvı Oluşum Sıcaklığı (°C)
Li ₂ O	1050
MgO	1390
CaO	1485
La ₂ O ₃	1480
CeO ₂	1470
Nd ₂ O ₃	1460
Sm ₂ O ₃	1370
Gd ₂ O ₃	1510
Dy ₂ O ₃	1500
Y ₂ O ₃	1500
Yb ₂ O ₃	1460

Drew ve ark. [35] 1981 yılında yaptıkları çalışmalarla, değişen N:O oranlarında oksinitrür camlarının özelliklerinin değiştiğini, viskozitelerinin, cam geçiş sıcaklıklarının ve refraktif indekslerinin artan azot içeriğiyle birlikte arttığı sonucuna varmışlardır. Korgul ve Thompson [36] (1989), LnSiO₂ camlarında (Ln=La,Nd,Ce) oksijen içeriğinin, atomik bazda %20'ye kadar camın içindeki azotla yer değiştirebileceğini göstermişlerdir.

Bundan dolayı, Si₃N₄ bazlı malzemelerin yoğunlaştırılmasında, iki valans elektronlu metal oksit ilaveleri yerine, son yörüngesinde üç atom bulunduran metal oksitler kullanılırsa katkı malzemesi miktarı azalacağından dolayı tane sınırlarında daha az camsı faz oluşur. Ayrıca refrakterliği daha yüksek cam oluşumları gözlenir.

1.11 Geçici Sıvı Faz Sinterlemesi

Geçici sıvı faz sinterlemesi terimi, sinterlemenin başlangıcındaki yoğunlaştırıcı sıvı fazın daha sonra silisyum nitrür taneleri içersinde katı çözelti oluşturacak şekilde çözünmesi prosesine verilen addır. Böylece, tane

sınırlarındaki kalıntı camsı faz miktarında azalma olur. Ekström [49] 1990 yılında, tek faz α -SiAlON ve β -SiAlON seramikleriyle, karışık α - β SiAlON seramiklerinin dikkatli bir biçimde hazırlanan toz karışımlarının HP veya HIP yöntemiyle, hiç veya çok az miktarda tane sınırları camsı fazı içerecek şekilde üretilebileceğini göstermiştir. Geçici sıvı faz sinterlemesiyle yoğunlaştırılmış silisyum nitrürün mekaniksel özellikleri, yoğun silisyum nitrür seramikleriyle aynıdır. Camsı fazın yokluğundan dolayı yüksek sıcaklıkta özelliklerini korur, ama, matris fazının mekanik özellikleri, Si_3N_4 yapısının içerisine artan miktarlarda giren (Al-O) veya Y ile kötülebilir.

1.12 Geçiş Elementlerinin SiAlON Seramiklerinin Sinterlenmesindeki Rolü

Cheng'in [50] 1991 yılında yapmış olduğu çalışmalar sonucunda Zr-Si-Al-O-N seramiklerinde kararlı olmayan 4 veya 5 faz tayin edilmiştir. Ancak bunlar içerisinde ZrO_2 tek mümkün tane sınırı fazıdır, çünkü malzemeye toklaştırıcı özellikler katar.

Cheng ve ark. tarafından yapılan çalışmada Fe içeriği kütlece %0,52 olarak cüruf içeriğinden sağlanmış ve yanma sentezi (SHS) yöntemi ile Ca-Mg α -SiAlON ve AlN polipolimer edilmiştir. Cheng ve arkadaşlarına göre bu gelişme daha ucuz kaynakların α -SiAlON üretiminde kullanılabileceğini ve SiAlON'un ticari anlamda üretiminin ucuzlayacağını, SHS yöntemi ile α -SiAlON'un üretiminin sıcak presleme yöntemine göre daha uygun olduğunu belirtmişlerdir [51]

Bugüne kadar yapılmış olan çalışmalar, geçici sıvı faz sinterlemesi sonucu α -SiAlON yapısına giren en büyük katyonun Ce^{+3} (1.03 Å) [35] en küçük katyonun ise Mg^{+2} (0.69 Å) [37] olduğu tespit edilmiştir. Buna göre Fe^{+3} (0.64 Å) ve Mn^{+4} (0.60 Å) geçiş elementlerinin de iyon yarıçaplarına bağlı olarak çok katyonlu sistemlerde α -SiAlON yapısına girebileceği düşünülmektedir. Şimdiye kadar bu Mn^{+4} üzerine yapılmış ayrıntılı bir çalışmaya rastlanmazken Cheng ve arkadaşları Fe^{+3} 'ün α -SiAlON sistemine girmesi üzerine çalışmaları mevcuttur. [50-51].

2. AMAÇ

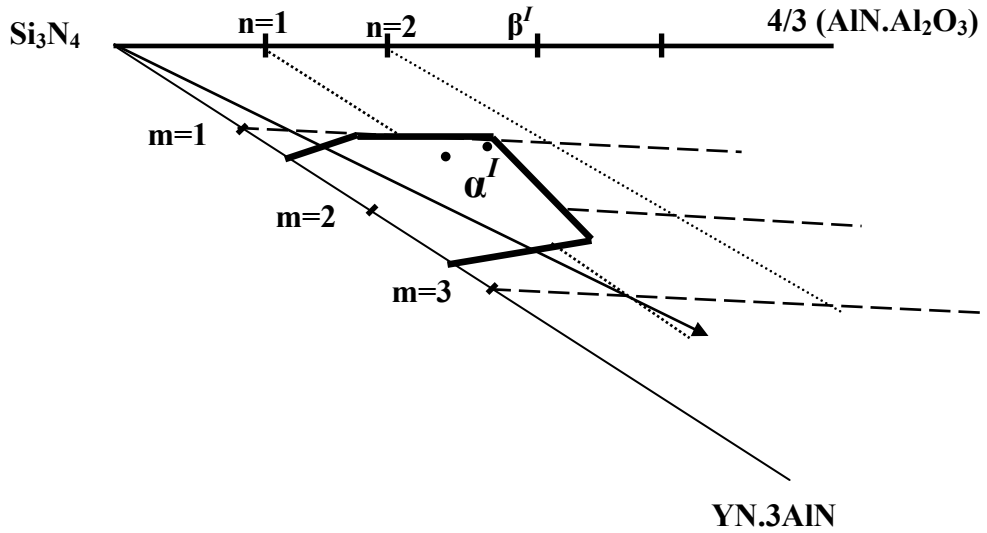
α -SiAlON seramiklerinin kararlılığı belli katyonlar ile sağlanabilmektedir ve yapıya giren en küçük katyonun Mg^{+2} olduğu bilinmektedir. Buna göre iyon yarı çapı Mg^{+2} katyonuna yakın olan Fe^{+3} ve Mn^{+4} iyonlarının da α -SiAlON yapısına girebileceği düşünülmektedir. Buna göre bu çalışmada ucuz Si_3N_4 kaynaklarında da safsızlık şeklinde bulunan Fe^{+3} ve Mn^{+4} 'ün α -SiAlON yapısındaki kararlılıklarının araştırılmasıdır.

Fe ve Mn, Si_3N_4 sistemlerinde kullanılması durumunda intermetalik faz oluşumuna neden olmaktadır ve bu durum mekanik özellikler açısından arzu edilmemektedir. Ancak iyon boyutları göz önünde bulundurulduğunda α -SiAlON yapısında kararlı olmayan bu katyonların Ca, Y gibi stabilize edici katyonlarla kullanılmasıyla hem kararlı α -SiAlON elde edilebilmesi hem de istenmeyen intermetalik fazların oluşumunun önlenmesi amaçlanmaktadır. Bu çalışmada Fe^{+3} ve Mn^{+4} ayrıca Sr^{+2} gibi α -SiAlON yapısını tek başına karalı kılmayan büyük iyon yarıçapına sahip bir katyonla birlikte kullanılmasıyla hem safsızlık içeren ucuz Si_3N_4 kullanımı, hem de bu elementleri içeren cürufların SiAlON sistemlerinde değerlendirilmesi olanağının araştırılması hedeflenmiştir.

Böylece Fe^{+3} ve Mn^{+4} iyonlarının α -SiAlON sisteminde kararlılıklarının ve α -SiAlON oluşumu incelenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, maksimum azot içeriğine sahip bir α -SiAlON kompozisyonu elde etmek için, ilk olarak m değeri 1 ve n değeri de 1,7 daha sonra ise m değeri 1,25 ve n değeri 1,3 alınarak kompozisyonlar tasarlanmış ve hazırlanmıştır.



Şekil 3.1 Seçilen kompozisyonların α -SiAlON bölgesi içinde gösterimi

$m=1$ ve $n=1,7$ noktasına göre hazırlanan kompozisyonlar,

$M_{m/z}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ genel α -SiAlON formülünden aşağıda verilen yüzdelere göre hesaplanmış ve harf kodu verilmiştir.

%50 Y_2O_3 -%50 MnO_2 kompozisyonu (A),

%50 CaO - %50 MnO_2 kompozisyonu (B),

%75 Y_2O_3 -%25 MnO_2 kompozisyonu (C),

%100 MnO_2 kompozisyonu (D),

%100 Fe_2O_3 kompozisyonu (E),

%75 Y_2O_3 -%25 Fe_2O_3 kompozisyonu (F),

bu kompozisyonlara ilave olarak aynı nokta üzerinde

%50 Y_2O_3 -%50 MnO_2 kompozisyonu molce %25 fazla oksit ilavesi ile (X),

%50 CaO - %50 MnO_2 kompozisyonu molce %25 fazla oksit ilavesi ile (Y),

m=1,25 n=1,3 noktasında

%50 Y₂O₃-%50 MnO₂ kompozisyonu molce %25 fazla oksit ilavesi ile (1),

%50 Y₂O₃-%50 MnO₂ kompozisyonu molce %50 fazla oksit ilavesi ile (2),

%50 Y₂O₃-%50 Fe₂O₃ kompozisyonu molce %25 fazla oksit ilavesi ile (3),

%50 Y₂O₃-%50 Fe₂O₃ kompozisyonu molce %50 fazla oksit ilavesi ile (4),

%50 CaO - %50 MnO₂ kompozisyonu molce %25 fazla oksit ilavesi ile (5),

%50 CaO - %50 Fe₂O₃ kompozisyonu molce %25 fazla oksit ilavesi ile (6),

%75 Y₂O₃-%25 MnO₂ kompozisyonu molce %50 fazla oksit ilavesi ile (7),

%75 Y₂O₃-%25 Fe₂O₃ kompozisyonu molce %25 fazla oksit ilavesi ile (8),

m=1 ve n=1,7 noktasında

%50 SrCO₃-%50 MnO₂ kompozisyonu molce %50 fazla oksit ilavesi ile (SM),

%50 SrCO₃-%50 Fe₂O₃ kompozisyonu molce %50 fazla oksit ilavesi ile (SF),

kompozisyonları hazırlanmıştır.

30'ar gr hazırlanan toz karışımları alkol ortamında 1.5 saat öğütüldükten sonra, dönel kurutucuda alkolden uzaklaştırılmış ve 250 µm altına elendikten sonra 25 MPa basınç altında tek yönlü ve 300 MPa basınç altında soğuk izostatik preslemeye tabi tutulmuştur.

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada kullanılan tozların ve oksitlerin ticari isimleri, yüzey oksitleri, içerdikleri safsızlıklar ve içerdikleri faz oranları Çizelge 3.1 de verilmiştir. Hesaplamalar yapılırken oksit dışı tozların yüzeyinde bulunan oksit tabakalar göz önünde bulundurulmuştur.

Çizelge 3.1 Kullanılan tozlar ve özellikleri

Malzeme	Ticari İsim ve Kaynak	İçerdikleri Safsızlıklar ve Yüzey Oksitleri	İçerdikleri Fazlar
Si ₃ N ₄	UBE (E10)	Ağırlıkça %1,4 O	%95 α-Si ₃ N ₄ %5 β-Si ₃ N ₄
AlN	H.C.Starck-Berlin (C)	Ağırlıkça %1,6 O	%100 AlN
Al ₂ O ₃	Alcoa (A16SG)	Ağırlıkça %0,08 Na ₂ O Ağırlıkça %0,03 SiO ₂ Ağırlıkça %0,03 CaO	%100Al ₂ O ₃
CaCO ₃	Reidel de Haen	%99,75 saf	%100 CaCO ₃
MnO ₂	Merck (powder)	%99,9 saf	%100 MnO ₂
Fe ₂ O ₃	Lemei Chemicals Co.,Ltd.	%99,9 saf	%100 Fe ₂ O ₃
SrCO ₃	Merck (powder)	%99,9 saf	%100 SrCO ₃

3.2 Toz Karışımların Öğütülmesi

Karışımlar yaş öğütme tekniğiyle, izopropil alkol ortamında, Si₃N₄ değirmende ve Si₃N₄ bilyelerle yapılmıştır. Öğütme için Fritsch firmasına ait Pulverisette 5 model eksenel değirmen kullanılmıştır. 30'ar gr hazırlanan toz karışımlarına hacimce 1/1,5 toz/alkol oranında izopropil alkol ilave edilmiş ve ağırlıkça 1/1,5 toz/bilye oranında bilye kullanılmıştır. Öğütme işlemi 1,5 saat sürmüştür.

Hazırlanan çamur, aglomerasyona engel olarak alkolden arındırmak amacıyla, sıcaklık ve dönme hızı kontrol edilerek, Heidolph firmasına ait WB2000 model dönel kurutucuda kurutulmuşlardır. Dönme hızı 30 devir/dk ve su sıcaklığı 55°C tutulmuştur. Kurutulan tozlar 250 µm'lik elekten geçirilerek şekillendirilerek hazır hale getirilmiştir.

3.3 Toz Karışımların Şekillendirilmesi

Hazırlanan tozlar önce tek yönlü preste pelet hale getirilmiş daha sonra da homojen bir basınç dağılımı sağlamak için soğuk izostatik preslenmiştir.

3.3.1 Tek Yönlü Presleme

Tozlar ~17mm çapındaki silindirik çekik kalıplarda 25 MPa basınç uygulanarak şekillendirilmişlerdir. Preslemenin ilk kademesinde granüller birbiri üzerinde kayar ve yeniden düzenlenir, ikinci kademe de granüller deforme olur ve bunun sonucu büyük granüller arasındaki porların hacmi azalır, son kademe de ise partiküller yeniden düzenlenir. Bu süreçte düşük presleme basıncının uygulanmasının nedeni farklı basınç bölgelerinin, dolayısıyla da bu heterojen yoğunlaşma bölgelerinin neden olduğu laminasyon ve çatlamların önlenmesidir.

3.3.2 Soğuk İzostatik Presleme (CIP)

Peletlerin, tek yönlü presle şekillendirilmesinden sonra, yaş yoğunluğu arttırmak ve homojen bir basınç dağılımı sağlamak için yapılan bu işlemde 300 MPa basınç uygulanmıştır. Stansted Fluid Power firmasına ait FPG2568/2569 kodlu cihaz kullanılmıştır. Buradaki sıvının basınç iletim sistemi, Pascal kanununa göre çalışmaktadır ve buna göre sıvı, uygulanan basıncı numuneye aynen ve homojen olarak iletmektedir.

3.4 Sinterleme

3.4.1 Basıncsız Sinterleme

Basıncsız sinterleme için Thermal Technology firmasına ait 1000-4560-FP200 kodlu atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır. Peletlerin birbirinden ve ısıtıcı elemanın neden olabileceği karbon bileşiklerinden etkilenmemesi için BN tozuyla kaplanmıştır. Daha sonra grafit bir potaya yerleştirilmişlerdir. Sinterleme atmosferi olarak azot gazı kullanılmıştır. Sinterleme işlemi, 1800°C'de 2 saat yapılmıştır. 600°C'ye 15 °C/dk ile, maksimum sıcaklığa ise 30 °C/dk ile çıkılmıştır.

Bu sinterleme yöntemi ile A, B, C, D, E, F numuneleri sinterlenmiştir.

3.4.2 Gaz Basıncılı Sinterleme

Bu sinterleme işlemi için KCE marka FPW100/150-2200-25 tipi gaz basınçlı sinterleme fırını kullanıldı. Yine BN tozu ile kaplanan peletler, BN bota içersinde fırın haznesine yerleştirilmişlerdir. Sinterleme işlemi kısaca 1940°C'de 22 MPa gaz basıncında (N₂) 1 saat yapılmıştır. 1860°C'e kadar maksimum 5 bar gaz basıncı uygulanmıştır. 1860°C'de 15 dk 22 bar gaz basıncında porların kapanması için beklenmiştir. 1870°C'de gaz basıncının 5 bar'dan 22 bar'a çıkması için 30 dk beklenmiştir. 1940°C'de 1 saat 22 bar gaz basıncı uygulanarak sinterleme gerçekleşmiştir. Soğutma yine maksimum hızla yapılmıştır.

3.5 Yoğunluk Ölçümü

Malzemenin mukavemetini, sertliğini ve termal iletkenliğini porozite miktarı belirlediğinden, yığınsal yoğunluk ölçümü yapılmıştır. Bu ölçüm için uygun düzenek hazırlanmış ve ölçüm Arşimet prensibine göre yapılmıştır. Bunun için peletlerin kuru ağırlıkları, sıvı içinde asılı haldeki ağırlığı ve numunenin sıvı sızdırılmış haldeki ağırlığı ölçülmüş ve aşağıdaki denkleme göre hesaplama yapılmıştır.

$$\text{Yığınsal yoğunluk} = \text{Numune Kütlesi} / \text{Yığınsal hacim} = \frac{W_1}{W_3 - W_2}$$

Burada, W_1 = Kuru numune ağırlığı

W_2 = Sıvı içindeki asılı ağırlık

W_3 = Sıvı sızdırılmış haldeki ağırlıktır

Numunenin bünyesindeki porlar hava ile dolu olduğu için bu yöntemi uygularken numune sıvı içine atıldığında, sıvı porların içine giremez. Bu yüzden numuneye ya kaynatma ya da vakuma alınmalıdır. Bu çalışmada da 4 saat kaynatma işlemi uygulanmış soğutulduktan sonra da 24 saat su içinde bekletilmişlerdir. Suda askıda ağırlık ölçümü (W_2) Arşimet terazisi sistemiyle yapılmıştır.

3.6 X-Işınları Difraktometresiyle Faz Analizi

Rigaku Rint 2000 marka X-ışınları difraktometresi yardımıyla yapılan faz analizinde $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ışınması kullanılmıştır. Bragg kanununa göre işleyen bu sistemde, açı sapmalarına ve dolayısıyla hatalı sonuçlara engel olmak için numune yüzeyinin düzgün olmasına dikkat edilmiştir, bunun için numuneler elde kaba parlatmaya tabi tutulmuşlardır. 2θ açıları 20-60 arasında tutulmuş ve elde edilen desenler JCPDS indeksindekilerle karşılaştırılarak faz analizi yapılmıştır.

3.7 Numunelerin Parlatılması

Numuneler, taramalı elektron mikroskobu analizi için parlatılmışlardır. Parlatma işleminin kolay yapılabilmesi için numuneler bakalite alınmışlardır. Kaba parlatmalar elde yapıldıktan sonra sırasıyla metale ve polimere gömülü düzgün bir yüzey elde edilmiştir. Parlatma işlemi sırasıyla 180, 320 ve 1000 μm 'lik parlatma disklerinde, 10 μm 'lik polimer disk ve 3 μm 'lik elmas pastalarla yapılmıştır.

3.8 Taramalı Elektron Mikroskobuyla Mikroyapı Analizi

Parlatma işlemine tabi tutulan numuneler altın-paladyum kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Bunu yapmadaki amaç, iletken olmayan seramik malzemenin yüzey iletkenliğini sağlamak ve böylece elektronların yüzeye şarj olmasını engellemektir.

Camscan S4 ve Zeiss Supra 50 VP serisi taramalı elektron mikroskobuyla, mikroyapı analizi dışında mikroskoba bağlı olarak çalışan Oxford Instrument firmasına ait LINK ISIS 300 ve INCA ENERGY model enerji saçılımlı x-ışınları (EDX) cihazıyla da elementel analizler yapılmıştır. Mikroyapı görüntüleri geri yansıyan elektronlarla (BEI) görüntüleme yöntemi uygulanmıştır.

Ayrıca tane sınır fazından gelebilecek safsızlıkları önlemek amacı ile SM numunesi %85 derişik fosforik asit (H_3PO_4) ile $250^{\circ}C$ 'de kimyasal olarak dağlanarak SiAlON taneleri elde edilmiş ve bu taneler üzerinden SEM ve EDX analizi yapılmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

X- ışınları desenlerinin incelemesinde α - SiAlON için karakteristik olan (102) ve (201), β - SiAlON için ise (101) ve (210) düzlemlerinden gelen piklerin şiddet oranlarından aşağıdaki formüle göre hesaplama yapılabilir:

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

Burada I_{α} α - Si_3N_4 fazının I_{β} ise β - Si_3N_4 fazlarının şiddet değerlerini göstermektedir. W_{β} , β - Si_3N_4 'un ağırlık oranını göstermektedir. K ise aşağıdaki iki eşitlikten elde edilen birleştirilmiş orantı sabitidir.

$$I_{\beta} = K_{\beta} \times W_{\beta}$$

$$I_{\alpha} = K_{\alpha} \times W_{\alpha}$$

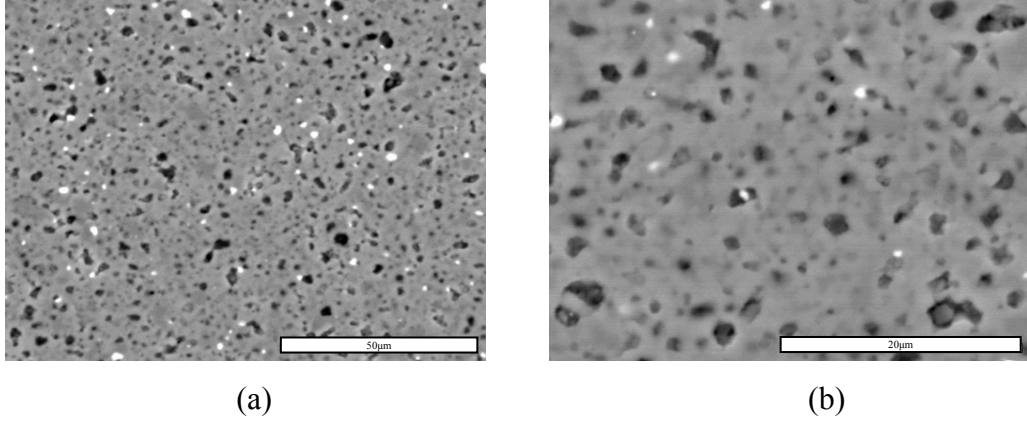
β (101) – α (102) yansımaları için bu sabit 0,518 iken β (210) – α (201) için bu 0,544'tür [59]. Başlangıç Si_3N_4 tozlarının α ve β oranları da ham tozlara yapılan X-ışınları analizi sonucu bu eşitlikte bulunmuştur.

Deneysel çalışmalarda basınçsız sinterleme yöntemi ile elde edilen numunelerin yoğunluk ve faz analizleri Çizelge 4.1 ve basınçlı sinterleme yöntemi ile elde edilen numunelerin yoğunluk ve faz analizleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Basınçsız sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ve faz analizleri

Numune	Kod	Yoğunluk	% Teorik Yoğunluk	Fazlar
%50 Y_2O_3 -%50 MnO_2	A	2,74	83	%76 α - %24 β
%50 CaO - %50 MnO_2	B	2,54	76	%86 α - %14 β
%75 Y_2O_3 -%25 MnO_2	C	2,36	71	%43 α - %57 β
%100 MnO_2	D	1,82	55	%100 β
%100 Fe_2O_3	E	1,87	57	%100 β
%75 Y_2O_3 -%25 Fe_2O_3	F	2,40	73	%30 α - %70 β

Basıncısız sinterlenmiş B numunesinden elde edilen SEM BEI görüntüleri Şekil 4.1’de, verilmiştir. Bu görüntüde açık gri bölgeler α -SiAlON tanelerini göstermektedir.

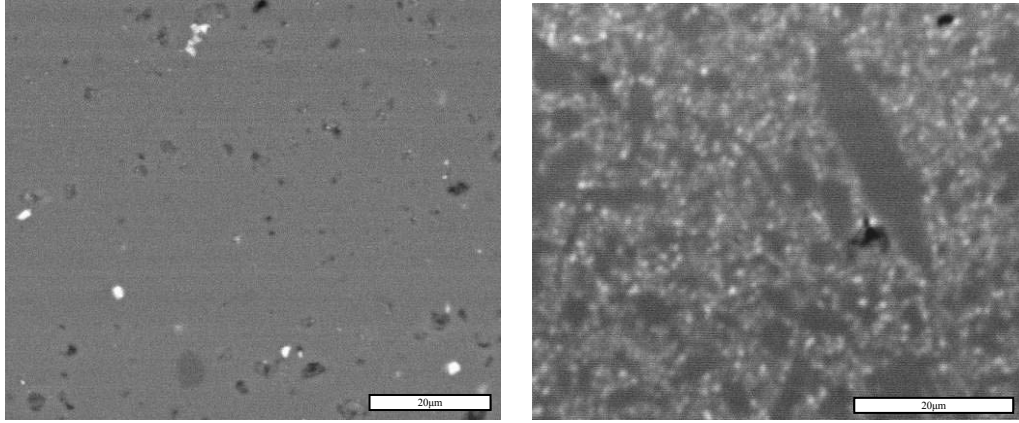


Şekil 4.1 Basıncısız sinterlenmiş B numunesinin 1000 büyütmede çekilmiş SEM BEI görüntüsü (a), 2500 büyütmede çekilmiş SEM BEI görüntüsü (b)

Farklı oranlarda Y_2O_3 - MnO_2 içeren 2 ve 7 kodlu her iki numunenin de XRD sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Buna göre 2 kodlu numunede %81, 7 nolu numunede ise %58 α - SiAlON olduğu görülmektedir. 2 kodlu numuneden elde edilen geri yansıyan elektron görüntülerinde α -SiAlON taneleri net görülememektedir. Aynı numunede beyaz noktalar üzerinden yapılan EDX analiz sonucu, Şekil 4.3’te verilmiştir. Bu noktaların Mn^{+4} ca zengin intermetalik faz olduğu saptanmıştır. 7 kodlu numuneden elde edilen geri yansıyan elektron görüntüsünde ise α -SiAlON taneleri net bir şekilde görülmektedir. Bu tanelerin hem eşksenli hem de çubuksu gelişim gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 4.2 Basıncılı sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ve faz analizleri

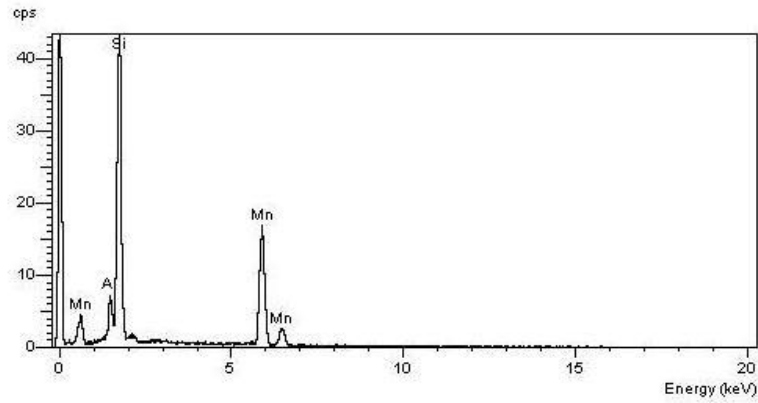
Numune	Kod	Yoğunluk	% Teorik Yoğunluk	Fazlar
%50 Y ₂ O ₃ -%50 MnO ₂ %25 fazla oksit ilavesi ile	X	2,73	83,33	%71 α - %29 β
%50 CaO - %50 MnO ₂ %25 fazla oksit ilavesi ile	Y	3,06	92,76	%33 α - %67 β
%50 Y ₂ O ₃ -%50 MnO ₂ %25 fazla oksit ilavesi ile	1	2,25	68,78	%73 α - %27 β
%50 Y ₂ O ₃ -%50 MnO ₂ %50 fazla oksit ilavesi ile	2	3,11	94,13	%81 α - %19 β
%50 Y ₂ O ₃ -%50 Fe ₂ O ₃ %25 fazla oksit ilavesi ile	3	2,51	76,15	%28 α - %62 β
%50 Y ₂ O ₃ -%50 Fe ₂ O ₃ %50 fazla oksit ilavesi ile	4	3,16	96,35	%31 α - %69 β
%50 CaO - %50 MnO ₂ %25 fazla oksit ilavesi ile	5	2,20	67,26	%24 α - %76 β
%50 CaO - %50 Fe ₂ O ₃ %25 fazla oksit ilavesi ile	6	2,38	72,12	%35 α - %65 β
%75 Y ₂ O ₃ -%25 MnO ₂ %50 fazla oksit ilavesi ile	7	3,27	98,91	%58 α - %42 β
%75 Y ₂ O ₃ -%25 Fe ₂ O ₃ %50 fazla oksit ilavesi ile	8	3,30	99,59	%53 α - %47 β
%50 SrCO ₃ -%50 MnO ₂ %50 fazla oksit ilavesi ile	SM	3,21	96,87	%27 α - %73 β
%50 SrCO ₃ -%50 Fe ₂ O ₃ %50 fazla oksit ilavesi ile	SF	3,23	97,48	%100 β



(a)

(b)

Şekil 4.2 Basınçlı sinterlenmiş 2 kodlu numunenin 1500 büyütme ile (a), 7 kodlu numunenin 2000 büyütmede (b), çekilmiş SEM BEI görüntüsü

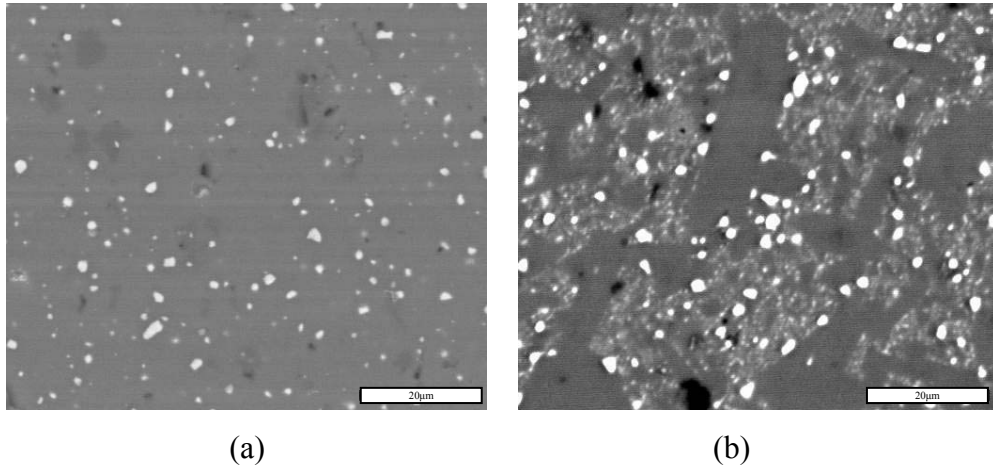


(a)

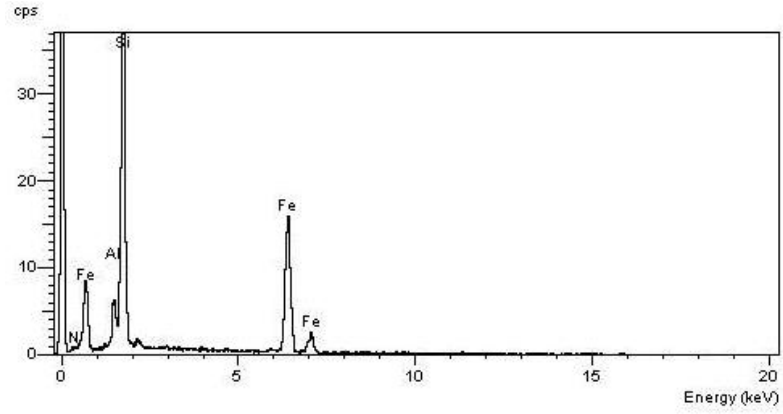
Şekil 4.3 Basınçlı sinterlenmiş 2 kodlu numunenin beyaz noktaları üzerinden alınan EDX analizi

Farklı oranlarda $Y_2O_3 - Fe_2O_3$ içeren 4 ve 8 kodlu her iki numunenin de XRD sonuçları da Çizelge 4.2'de verilmiştir. 4 ve 8 kodlu numunelerden elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 4.4'te verilmiştir. 4 kodlu numuneden elde edilen geri yansıyan elektron görüntüsünde α -SiAlON taneleri net görülememektedir. Beyaz noktalar üzerinden yapılan EDX analizi sonucu,

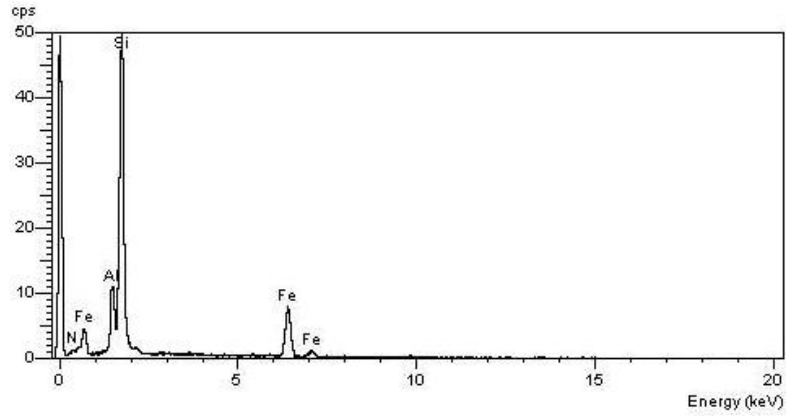
Şekil 4.5 (a)'da verilmiştir. Bu analizden bu bölgenin Fe^{+3} 'ce zengin bir faz olduğu tespit edilmiştir. Bu fazın intermetalik Fersilisit ($FeSi$) olduğu XRD sonuçlarıyla doğrulanmıştır. 8 kodlu numunede beyaz noktalar üzerinde yapılan EDX analizi, şekil 4.5 (b)'de verilmiştir, 4 kodlu numuneden elde edilen veri ile benzer sonucu vermektedir. 8 kodlu numunede görülen büyük çubuksu α -SiAlON tanesi üzerinden yapılan EDX analizi, Şekil 4.5 (c)'de verilmiştir ve buna göre Fe^{+3} katyonu saptanmamıştır.



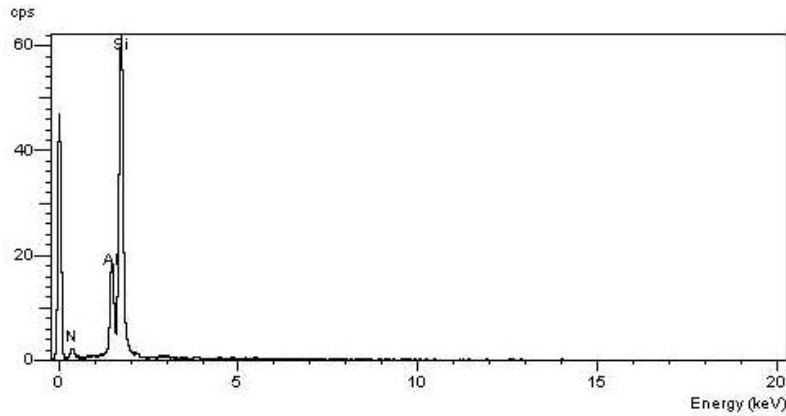
Şekil 4.4 Basınçlı sinterlenmiş 4 kodlu numunenin 1500 büyütme ile (a), 8 kodlu numunenin 1500 büyütmede (b), çekilmiş BEI SEM görüntüsü



(a)



(b)

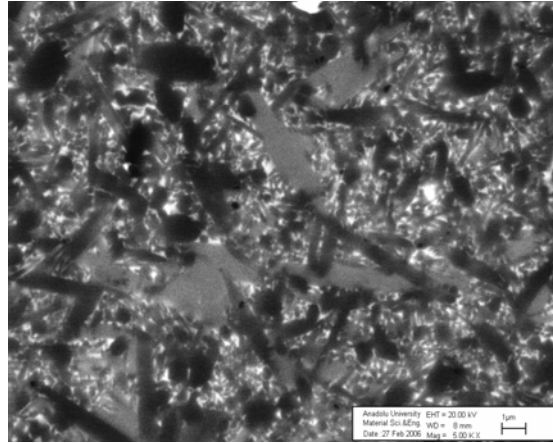


(c)

Şekil 4.5 Basınçlı sinterlenmiş 4 kodlu numunenin beyaz noktaları üzerinden alınan (a), 8 kodlu numunenin beyaz noktaları üzerinden (b), 8 kodlu numunenin görüntüdeki çubuksu α -SiAlON tanesi üzerinden (c), alınan EDX analizi

Bu çalışmaların sonucunda stabilize edici bir katyon, Mn^{+4} iyonu birlikte kullanıldığı zaman, %50 civarında α -SiAlON oluşumu beklenirken daha yüksek miktarda α -SiAlON oluştuğu XRD sonuçlarından belirlenmiştir. Bu nedenle Mn'in da α -SiAlON oluşumuna katkıda bulunduğu düşünülmüştür. Ancak bunu ispatlamak için Mn^{+4} iyonunun yapıyı tek başına kararlı kılmayan büyük bir katyon ile kullanılması çalışmanın geri kalan kısmında gerekli görülmüştür.

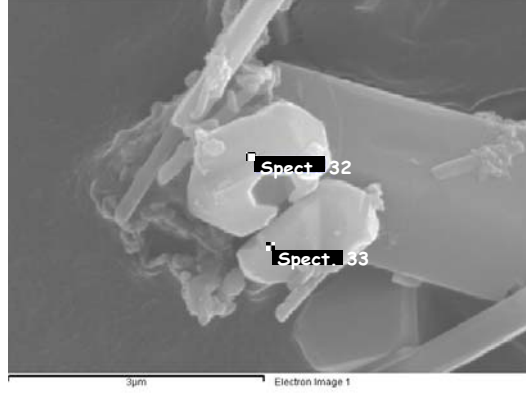
Literatürde yapıya girmediği belirtilen fakat, yakın zamanda Mandal ve ark. tarafından yapılan çalışmada Mg^{+2} iyonunun Sr^{+2} iyonu ile birlikte kullanılması durumunda Sr^{+2} iyonu tane sınırı fazında kalırken Mg^{+2} iyonunun α -SiAlON yapısı içerisinde daha kararlı kaldığı Rietveld yöntemi ile tespit edilen makalesinden [37] yola çıkılarak $m=1$ ve $n=1,7$ noktasında SM ve SF hazırlanmıştır. Hazırlanan bu numunelerden SM üzerinden yapılan geri saçınımlı SEM analizi Şekil 4.6'da verilmiştir. SEM analizi sırasında yapılan EDX analizinde Mn^{+4} katyonu tespit edilmiştir. Fakat bu Mn^{+4} katyonu tane sınırı fazından gelmiş olma ihtimalini ortadan kaldırmak için yapılan kimyasal dağılama sonucu numuneden elde edilen taneler üzerinden yapılan SEM ve EDX analizi sonuçları Şekil 4.8'de verilmiştir.



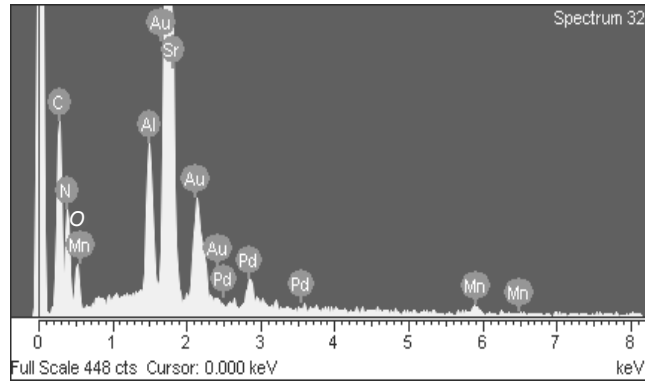
Şekil 4.6 Basınçlı sinterlenmiş SM kodlu numuneden alınan 5000 büyütmede çekilmiş BEI SEM görüntüsü.

Şekil 4.7 (a)'da belirtilen 1 ve 2 olarak gösterilen tanelerin mikroyapıları göz önünde bulundurulduğunda eş eksenli tanelerin α -SiAlON taneleri olduğu kabul edilmiş ve bu taneler üzerlerinden EDX analizleri yapılmıştır. Analiz

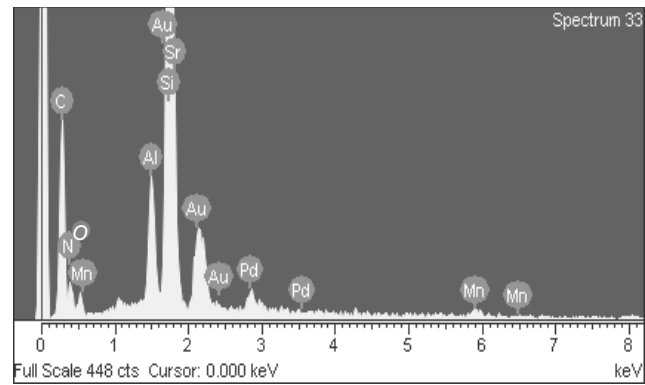
sonuçları Şekil 4.7 (b) ve (c)'de gösterildiği Mn^{+4} iyonunun yapıda olduğunu göstermiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.7 Basınçlı sinterlenmiş SM kodlu numunesinin dağılması sonucu elde edilen tanelerden alınan (a)BEI SEM görüntüsü (b) 1 numaralı tane üzerinden yapılan EDX analizi (c) 2 numaralı tane üzerinden yapılan EDX analizi

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar göstermiştir ki Mn^{+4} ve Sr^{+2} elementlerinin molce eşit eşdeğer miktarda ilave olarak kullanılması durumunda α/β -SiAlON oluşmaktadır. Elementel analiz, Mn^{+4} katyonun α -SiAlON taneleri içerisinde olduğunu net olarak ortaya koymuştur. Bu sonuç Mn^{+4} katyonun Sr^{+2} katyonu ile beraber kullanılması durumunda α -SiAlON yapısı içerisine girdiğini göstermektedir.

SHS ile Fe içeren α -SiAlON üretildiği belirtilmiş olduğu halde [51] mevcut çalışmada Fe^{+3} katyonunun α -SiAlON'u kararlı kılmadığı görülmüştür. Bu durumun sinterleme prosesindeki farklılıktan kaynaklandığı düşünülmektedir. Yanma sentezi çok hızlı gerçekleşen bir sinterleme türüdür. Bu çalışmada ise kısmen yavaş ısıtma ve soğutma sağlayan gaz basınçlı sinterleme uygulanmıştır. Sinterleme sürecinin yavaş olması α -SiAlON oluşumundan önce intermetalik (FeSi) fersilisit fazının oluşmasına neden olmaktadır.

5. ÖNERİLER

Normal olarak kararlı katyonlar ile üretilen α -SiAlON'un özellikleri bilinmektedir, bizim çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlar doğrultusunda daha yüksek miktarlarda kompozisyonlar hazırlanıp mekanik özellikler incelenmesi yapılabilir.

Çubuksu α -SiAlON tanelerinin ve intermetalik fazların her ikisinin birden mekanik özelliklere etkisi incelenebilir.

Gaz basınçlı ve basınçsız sinterleme dışındaki ekonomik açıdan uygun olabilecek sinterleme yöntemleri ile daha fazla demir içerikli fakat %100 α -SiAlON ürün verecek şekilde malzeme dizaynı çalışmaları yapılabilir.

Mn^{+4} iyonu ile kullanılarak aynı çalışma sinterleme basamaklarında farklılıklar yapılarak tekrarlanabilir. Soğutmanın hızlı bir şekilde yapılması daha fazla Mn^{+4} iyonun yapıda kararlı kalmasını sağlayabilir.

Mn gibi daha önce literatürde α -SiAlON yapısına girmediği belirtilen diğer farklı elementler için Sr^{+2} iyonu ile farklı noktalarda çeşitli oranlarda kompozisyonlar hazırlanarak, Sr^{+2} iyonunun bu elementler üzerindeki etkileri incelenebilir.

Hızlı sinterlemeye olanak sağlayan SHS yöntemi ile literatürde Fe'in yapıya girdiği belirtilmektedir. Bu nedenle sinterleme kinetiğinin kontrol altına alınabildiği SPS yöntemi ile sinterleme yapılarak Fe'in α -SiAlON yapısına girebilmesi araştırılabilir. Bu yöntemde intermetalik fazların olduğu düşük sıcaklıklar hızlı ısıtma hızı ile geçilerek α -SiAlON fazının kararlı olduğu yüksek sıcaklıklarda sinterleme yapılabilir.

Daha yüksek demir içeriğine sahip fakat %100 α -SiAlON fazı elde edilebilecek farklı kompozisyon noktalarının tespiti için çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Yano Research Institute, “*Fine Ceramics Edition*”, Yano Research Institute Ltd., 1984.
- [2] Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R., “*Introduction to Ceramics*”, John Wiley and Sons Ltd., New York, 1975.
- [3] Reed, J.S., “*Principles of Ceramics Processing*”, 2nd Edition: John Wiley & Sons Ltd., 1994.
- [4] Geçkinli, E., “*İleri Teknoloji Malzemeleri*”, İTÜ Matbaası, 1992.
- [5] Gaucker, L.J., “*Processing and Properties of Advanced Structural Ceramics, High-Tech Ceramics: View points and Perspectives*”, Ed. By Gernot Kostorz, Published by Academic Press Limited, 1989.
- [6] Lackey, W.J., et “*al., in 1st Int. Symp., Ceramic Materials and Components for Engines*”, Ed. By Somiya, S., Kanai, E. ve Anda, K., p.770, 1983.
- [7] Leslie, W.C., Carroll, K.G., Fischer, R.M., “*Diffraction Patterns And Crystal Structure Of Si₃N₄ And Ge₃N₄*” Trans. Amer. Inst. Mining Met. Eng. **4**, 204, 1952.
- [8] Vasiliou, B. ve Wilde, F.G., “*Structure of the Nitrides of Silicon and Germanium*”, Nature 179, 435, 1957.
- [9] Türkdoğan, E. T., Bills, P.M., Tipplett, V.A. “*J. Apple.Chem. 8*”, 296, 1958.
- [10] Hardie, D. Ve Jack, K.H., “*The crystal structure of β-Si₃N₄: structural and stability considerations between α- and β -Si₃N₄*”, Nature 180, 332, 1957.
- [11] Lange, F.F., “*Fracture Toughness of Si₃N₄ as a Function of the Initial α-Phase Content*”, J.Am.Ceram.Soc., **62**, 428, 1979.
- [12] Hampshire, S. ve Jack, K.H., “*Progress in Nitrogen Ceramics*”, Ed. By Riley, F.L.; p.226, 1983.
- [13] Ziegler, G. ve Heinrich, G. Wötting, “*Relationships Between Processing, Microstructure and Properties of Dense and Reaction-Bonded Silicon Nitride*”, Journal of Material Science, **22**, 3041, 1987.

- [14] Popper, P., “*Progress in Nitrogen Ceramics*”, Ed. By Riley, F.L., 187, 1983.
- [15] Kingery, W.D., “*Ceramic Fabrication Processes*”, Ed. By Kingery, 131, 1959.
- [16] Mitomo, M., “*Silicon Nitride I*”, Ed. By Somiya, B., Mitomo, M., Yoshimura, M., 4, 1990.
- [17] Tuersley, L.P., Leng-Ward, G. Ve Lewis, M.H., “*in 3rd Int. Symp., Ceramic Materials and Components for Engines*”, Ed. By Tennery, V.J.; 861, 1989.
- [18] Hampshire, S., “*Hampshire, Engineering Properties of Nitrides, Ceramics and Glasses*”, Engineered Materials Handbook 4, ASM International, 812, 1991.
- [19] Fate, W.A., ve Milberg, M.E., “*The Grain-Boundary Phase on the High Temperature Strength of Hot-Pressed Silicon Nitride Containing Y_2O_3* ”, J.Am.Ceram.Soc., **58**, 323, 1975.
- [20] Mangels, J.A., “*Effect of Rate-Controlled Nitriding and Nitriding Atmospheres*”, Am.Ceram.Soc.Bull., **60**, 613, 1981.
- [21] Tsuge, A., Nishida, ve Komatsu, M., “*High-Temperature Strength of Hot-Pressed Si_3N_4 Containing Y_2O_3* ”, J.Am.Ceram.Soc., **58**, 323, 1975.
- [22] Mitomo, M., “*Pressure sintering of Si_3N_4* ”, J.Mater.Sci., 11, 1107, 1976.
- [23] Gazza, G.E., “*Progress in Nitrogen Ceramics*”, Ed. By Riley, F.L., p.273, 1983.
- [24] Hattori, Y., Tajima, Y., Yabuta, K., Matsuo, Y., Kawamura, M. ve Watanabe, T., “*in 2nd Int. Symp., Ceramic Materials and Components for Engines*”, Ed. By Bunk, W. Ve Hausner, H., 172, 1986.
- [25] Miyamoto, Y., Tanaka, K., Shimada, M., ve Koizumi, M., “*in 2nd Int. Symp., Ceramic Materials and Components for Engines*”, Ed. By Bunk, W. Ve Hausner, H., 271, 1986.
- [26] Ingelström, N. ve Ekström, T., “*in Conference on Hot Isostatic Pressing*”, 1987.
- [27] Jack, K.H. ve Wilson, W.I., “*Ceramics Based on the Si-Al-O-N and Related Systems*”, Nature **238**, 28, 1972.

- [28] Oyama, Y. ve Kamigaito, O., “*Solid Solubility of Some Oxides in Si_3N_4* ” Jpn. J. Appl. Phys., **10**, 1637 (1971).
- [29] Banayopadhyay, S., Hoffmann, M.J. ve Petzow, G., “*Densification Behavior and Properties of Y_2O_3 -Containing α -SiAlON-Based Composites*”, J.Am.Ceram.Soc., **79**, 1537, 1996.
- [30] Mandal, H., “Heat Treatment of SiAlON Ceramics”, PhD. Thesis, University of Newcastle upon Tyne, Department of Mechanical, Materials and Manufacturing Engineering, 1992.
- [31] Trigg, M.B. ve Jack, K.H., “*Solubility of Aluminium in Silicon Oxynitride*”, J. Mater. Sci. Lett., **6**, 407, 1987.
- [32] Thompson, D.P., Korgul, P., ve Hendry, A., in “*Progress in Nitrogen Ceramics*”, Ed by Riley, F. L., **65**, 1983.
- [33] Hampshire, S., Drew, R. A. L., ve Jack, K.H., “*Glass Properties and Crystallization*” Physics and Chemistry of Glasses, **26**, 184, 1985
- [34] Mandal, H., “Heat Treatment of SiAlON Ceramics”, PhD. Thesis, University of Newcastle upon Tyne, Department of Mechanical, Materials and Manufacturing Engineering, 1992.
- [35] Drew R.A.L., Hampshire, S., ve Jack, K.H., in “*Special Ceramics 7*”, Ed. By Taylor, D. Ve Popper, 116, 1981.
- [36] Thompson, D.P., in “*Complex Microstructures*”. Ed. By Stevens, R. Ve Taylor, D., **79**, 1989.
- [37] Kurama S., Cigdemir G. ve Mandal H. “ *Sr^{+2} - Mg^{+2} Doped SiAlON Ceramics*”, J.Am. Ceram.Soc. **89**, 714, 2006.
- [38] Niihara, K. Ve Hirai, T., “*Hot Hardness of CVD- Si_3N_4 to $1500^\circ C$, Powder Metall*”. Int. **16**, 223, 1984.
- [39] Faber, K.T. ve Evans, A.G., “*The Crack Growth Resistance of Microcracking Brittle Materials*”, J.Am.Ceram.Soc. **67**, 255, 1984.
- [40] Lange, F.F., Singhal, S.C. ve Kuznicki, R.C., “*Phase Relations and Stability Studies in the Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3 Pseudoternary System*”, J.Am.Ceram.Soc, 249, 1973.
- [41] Lewis, M.H., Leng-Ward, G. Ve Jasper, C., “*in Ceramic Powder Science II*”, Ed. By Messing, G.L., Fuller, E.R. ve Hausner, H., 1019, 1988.

- [42] Riley, F.L., “*Silicon Nitride and Related Materials*”, J.Am.Ceram.Soc., 83[2], 245, 2000.
- [43] Wötting, G., Kanka, B. Ve Zeigler, G., in *Proc.Int.Symp., “Non-oxide Technical and Engineering Ceramics*”, Ed. By Hampshire, S., 92, 1986.
- [44] Lange, F.F., Clarke, D.R., ve Davis, B.I., “*Compression Creep of SiAlON Ceramics*”, J.Mater.Sci. **15**, 611, 1980.
- [45] Raj, R, ve Ashby, M.H., “*Intergranular Fracture at Elevated Temperature*”, Acta Metall **23**, 666, 1975.
- [46] Iskoe, J.L., Lange, F.F. ve Diaz, E.S., “*Effect of Selected Impurities on the High-Temperature of Hot-Pressed Silicon Nitride*”, J.Mater.Sci.**11**, 908, 1976.
- [47] Negita, K., “*Effective sintering aids for silicon nitride ceramics*”, J.Mat.Sci.Lett. **4**, 755, 1985.
- [48] Hampshire, S., ve Jack, K.H., in “*Special Ceramics 7*”, Ed. By Taylor, D. ve Popper, 37, 1981.
- [49] Ekström, T. Ve Day, D. E., “*J.Am.Ceram.Soc.*” **73**, 2712, 1990.
- [50] Cheng, Y.B., “*International Progress Report, Wolfson Laboratory for Nitrogen Ceramics*”, University of Newcastle upon Tyne , 1991.
- [51] Weiwu Chen, Peiling Wang, Dianying Chen, Baolin Zhang, Jiuxin Jiang, Yibing Cheng ve Dongsheng Yan, “*Synthesis of (Ca,Mg)- α - SiAlON From Slag by Self-Propagating High-Temperature Synthesis*”, J.Am. Ceram.Soc. **88**, 950, 2005.