

**FONKSİYONEL AŞAMALI SİYON
SERAMİKLERİ**

Nurcan ÇALIŞ
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Şubat- 2004

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Nurcan ÇALIŞ'ın Fonksiyonel Aşamalı SiAlON Seramikleri başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi..09.02.2004.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	: Doç. Dr. Servet TURAN	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Ender SUVACI	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..11.02.2004.. tarih ve ...5/4... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Altuğ İFTAR
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FONKSİYONEL AŞAMALI SiAlON SERAMİKLERİ

NURCAN ÇALIŞ

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

**Danışman: Prof.Dr.Hasan MANDAL
2004, 85 sayfa**

SiAlON seramiklerinin mekanik özelliklerini iyileştirilmesi amacıyla fonksiyonel aşamalı SiAlON seramikleri üretimi, toz yatağı, hızlı soğutma ve tabakalı (laminasyon) olmak üzere üç farklı metodla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla β -SiAlON kompozisyonundaki numuneler, homojen olarak karıştırılmış iki farklı toz yatağı α -SiAlON (100 ağı %) ve AlN:BN (50:50 ağı %) içerisine gömülmüştür. Toz yatağı kompozisyonunun, basıncın ve zamanın kompakt yüzeyi üzerinde α -SiAlON oluşumuna etkisi incelenmiştir. Hızlı soğutma metodunda, adındanda anlaşılacağı üzere sinterleme sonrası hızlı soğutma ile $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON faz dönüşümü engellenerek yüzeyde α -SiAlON oluşumu sağlanmıştır. Laminasyon metoduyla üretimde, iki farklı toz kompozisyonunun üst üste preslenmesi ve şerit döküm yöntemiyle elde edilen şeritlerin üst üste istiflenmesiyle fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Farklı yöntemlerle üretilen fonksiyonel aşamalı SiAlON seramikleri için geçiş bölgesi faz karakterizasyon tekniği, mikroyapısal incelemeler ve sertlik ölçümleri ile tespit edilmiştir. Sonuçlar FAM SiAlON seramiklerinin üretiminde en etkili metodun laminasyon olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Fonksiyonel Aşamalı Malzemeler (FAM'lar), SiAlON Seramikleri, Toz Yatağı, Hızlı Soğutma, Şerit Döküm

ABSTRACT

Master of Science Thesis

FUNCTIONALLY GRADED SiAlON CERAMICS

NURCAN ÇALIŞ

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Prof.Hasan MANDAL
2004, 85 pages**

Functionally graded SiAlON ceramics were developed by three different methods to improve the mechanical properties of SiAlONs; powder bed, rapid cooling and lamination. β -SiAlON compacts were embedded in two different homogeneously mixed powder bed compositions, α -SiAlON (100 wt%) and AlN:BN (50:50 wt%). The affect of powder bed composition, pressure and time on the formation of α -SiAlON on the compact surface was investigated. Rapid cooling to retain transformed α -SiAlON was also another method under investigation. Finally, lamination technique has been applied as an another method for production of functionally graded materials. For this purpose laminar type of functionally graded SiAlON ceramics were produced by lamination of powders with two different compositions and tapes with different compositions. Transition zone obtained in different methods were examined by phase characterization technique, microstructural investigations and hardness measurements. The results showed that laminar type is the most effective method for FGM SiAlON ceramics production.

Keywords: Functionally Graded Materials (FGMs), SiAlON Ceramics, Powder Bed, Fast Cooling, Tape Casting

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımı yönlendirerek daha fazla konuda bilgi ve tecrübe sahibi olmamı sağlayan, her konuda desteğini gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Hasan MANDAL'a

Değerli yorum ve tecrübelerini paylaşan hocalarım Doç Dr. Ferhat KARA ve Yrd. Doç. Dr. Ender SUVACI'ya,

Karakterizasyon konusunda desteklerini aldığım hocalarım Doç. Dr. Servet TURAN ve Yrd. Doç. Dr. Alpagut KARA'ya,

Laboratuvar çalışmam esnasında yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Şeniz R. KUŞHAN, Araş. Gör. Ayşe KALEMTAŞ, SAM Mühendisi Gökhan AÇIKBAŞ ve Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü teknisyenlerine,

Beni her zaman destekleyen aileme,

Maddi destek sağlayan TÜBA (Türkiye Bilimler Akademisi) Kurumuna,

Sonsuz Teşekkürler.....

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. MALZEME TEKNOLOJİSİ	3
2.1 Monolitik Malzemeler	3
2.2 Kompozit Malzemeler.....	4
2.2.1 Nano Kompozitler	5
2.2.2 İnce Yapılı Kompozitler.....	6
2.3 Fonksiyonel Aşamalı Malzemeler (FAM'ler).....	7
2.3.1 FAM'lerin Sınıflandırılması.....	10
2.3.2 FAM'lerin Avantajları.....	10
2.3.3 FAM'lerin Kullanım Alanları	11
3. FAM ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ.....	13
3.1 Buhar Faz Metodları.....	13
3.1.1 Kimyasal Buhar Çöktürme (CVD) ve Kimyasal Buhar İnfiltrasyon (CVI) Yöntemleri	13
3.1.2 Fiziksel Buhar Çöktürme Metodu (PVD)	15
3.1.3 Yüzey Kimyasal Reaksiyon Metodları.....	15
3.2 Sıvı Faz Metodları	15
3.2.1 Çözelti Metodları.....	15
3.2.2 Sol-Jel Metodları	16

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

Sayfa No:

3.2.3 Kopolimerizasyon Metodu	17
3.2.4 Plazma Spreyleme Metodları	17
3.2.5 Ergimiş Metal İnfiltrasyon Metodları	17
3.3 Katı Faz Metodları	20
3.3.1 Kompozisyonel Olarak Aşamalı Yaş Bünyelerin Elde Edilme Metodları	21
3.3.2 Sinterleme Metodları	22
3.3.3 Kendinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS)	24
3.3.4 Martensitik Dönüşüm Tekniği	25
3.3.5 Difüzyon ve Reaksiyon Teknikleri	25
4. SiAlON SERAMİKLERİ.....	26
5. ÇALIŞMANIN AMACI.....	30
6. KONUyla İLGİLİ DAHA ÖNCE DEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	31
6.1 Sm ₂ O ₃ ile Yoğunlaştırılmış α/β-SiAlON Seramiklerinin Yoğunlaşma Davranışı ve Reaksiyon Kinetiği.....	31
6.2 Aşamalı Mikroyapıya Sahip SiAlON Seramikleri	31
6.3 SiAlON Seramiklerinin Yüzey Modifikasyonu	33
6.4 α ↔ β-SiAlON Dönüşümü ile Özelliklerin Kontrolü.....	38
6.5 Spark Plazma Sinterleme Tekniği ile Lamine ve Fonksiyonel Aşamalı Malzemelerin Hazırlanması	38
6.6 Kesme Performansının İyileştirilmesi için Aşamalı Yapıda SiAlON'lar	39
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	42
7.1 Kullanılan Hammaddeler	42
7.2 Laminasyon Metodu.....	45

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

Sayfa No:

7.2.1 Tozların İstiflenmesi	46
7.2.1.1 Toz Hazırlama	46
7.2.1.2 Şekillendirme	46
7.2.1.3 Sinterleme.....	46
7.2.2 Şerit Döküm Tekniğiyle Üretilen Şeritlerin İstiflenmesi	46
7.2.2.1 1. Karıştırma İşlemi.....	49
7.2.2.2 2. Karıştırma İşlemi.....	50
7.2.2.3 3. Karıştırma İşlemi.....	50
7.2.2.4 Çamur İçindeki Havanın Alınması.....	50
7.2.2.5 Şerit Döküm	51
7.2.2.6 Kurutma.....	51
7.2.2.7 İstifleme.....	51
7.2.2.8 Bağlayıcı Uzaklaştırma	52
7.2.2.9 Karakterizasyon	53
7.2.2.10 Sinterleme.....	53
7.3 Toz Yatağı Metodu	54
7.3.1 Toz Hazırlama	54
7.3.2 Şekillendirme	54
7.3.3 Sinterleme.....	54
7.4 Hızlı Soğutma Metodu	55
7.4.1 Toz Hazırlama	55
7.4.2 Şekillendirme	55
7.4.3 Sinterleme.....	55
7.4.4 Isıl İşlem.....	56
7.5 FAM SiAlON Seramiklerine Uygulanan Test ve Analizler.....	56
7.5.1 Yoğunluk Ölçümü.....	56
7.5.2 X-Işınları Difraktometresi (XRD) ile Faz Analizi	56
7.5.3 Taramalı Elektron Mikroskopuyla (SEM) Mikroyapı Analizi.....	57

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

Sayfa No:

7.5.4 Sertlik Ölçümü	57
7.5.5 Dilatometre Ölçümü	58
7.5.6 Termogravimetrik Analiz (TGA)	58
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	59
8.1 Laminasyon Metodu	59
8.1.1 Tozların İstiflenmesi	59
8.1.2 Şeritlerin İstiflenmesi	64
8.2 Toz Yatağı Metodu	67
8.2.1 Farklı Toz Yatağı kompozisyonlarının numune yüzeyde α-SiAlON Oluşumuna Etkisi	67
8.2.2 Basıncın Toz Yatağı-Numune Etkileşimine Etkisi	70
8.2.3 Toz Yatağı-Numune Etkileşim Süresinin α-SiAlON Tabaka Kalınlığına Etkisi	70
8.3 Hızlı Soğutma Metodu	71
9. GENEL SONUÇLAR	73
10. ÖNERİLER	75
11. KAYNAKLAR	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No:

2.1	FAM yapılarındaki değişmeler: a) kalınlık yönünde b) genişlik yönünde c) silindirik olarak d) merkezden iki kenara	7
2.2	(a) TiN/Al ₂ O ₃ yedi tabakalı FAM'nin geri saçınımlı SEM görüntüsü, (b) malzeme kompozisyonu boyunca değişen sertlik değerleri	7
2.3	Geleneksel kompozit ve fonksiyonel aşamalı malzeme : (a) homojen kompozit, (b) fonksiyonel aşamalı malzeme, (c) kaplama ya da kaynaklama türü kompozit	8
2.4	İnce yapılı kompozit düşüncesi kullanılarak dizayn edilen FGM'ler: a) dağıtılmış faz morfolojisinin, b) hal (katı, por, sıvı), c) kristal yapının, d) patern dağılımının sürekli değişimi	8
3.1	W/Cu FGM'lerin sinterlenmiş poroz bünye-ergimiş metal infiltrasyon tekniği	18
3.2	Plazma spreyleneşmiş poroz kaplama-ergimiş metal infiltrasyon tekniği ile hazırlanan SS/Cu FGM'nin ara kesiti (SUS: paslanmaz çelik	19
3.3	Sinterleme ile FGM üretim akım şeması	23
4.1	α ve β -SiAlON arasındaki faz ilişkisi	28
6.1	Malzeme boyunca değişen sertlik değeri	32
6.2	Kompozisyon ve mikroyapıya bağılı olarak malzeme kalınlığı boyunca değişim	33
6.3	XRD paternleri (a) yüzey, (b) yüzeyi modifiye edilmiş β -SiAlON kompakt .	34
6.4	Sinterleme esnasında farklı bekleme zamanlarına göre β -SiAlON kompakt üzerinde % α -SiAlON oluşum miktarı	34
6.5	Numune kalınlığı boyunca değişen sertlik ve kırılma tokluğu değerleri	36
6.6	β -SiAlON'un ve yüzeyi O-SiAlON ile modifiye edilmiş β -SiAlON'un oksidasyon sırasında kütle kazanım grafikleri	37
6.7	α - β SiAlON FAM'nin SEM görüntüsü	39

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

Sayfa No:

6.8	Sinterleme sonrasında yüzey düzgünlüğünün eldesi için taşlama işlemi yapılmış SiAlON kesici uç.....	40
6.9	FAM SiAlON seramiğe ait mikroyapı görüntüsü (1000x).....	40
6.10	Yüzeyden merkeze doğru değişen aşamalı yapı	41
6.11	FAM SiAlON seramiği için malzeme kalınlığı boyunca değişen sertlik değerleri.....	41
7.1	Tozların istiflenmesi yöntemiyle şekillendirilen FAM SiAlON seramiği basit gösterimi	45
7.2	Şerit döküm tekniğiyle FAM-SiAlON seramikleri üretim akım şeması.....	48
7.3	Şerit döküm tekniğiyle üretilen Si ₃ N ₄ kompozisyonundaki esnek şerit.....	47
7.4	Laboratuarımızda gerçekleştirilen şerit döküm işlemi	51
7.5	FAM SiAlON seramikleri üretimi şematik gösterimi	52
7.6	Termogravimetrik Analiz (TGA) grafiği	53
7.7	Bağlayıcı uzaklaştırma rejimi.....	53
7.8	Toz yatağı metoduyla FAM SiAlON seramikleri üretiminin basit gösterimi .	55
7.9	Hızlı soğutma yöntemiyle FAM SiAlON seramiği üretimi şematik gösterimi.....	56
8.1	B1-A75 laminesine ait BEI-SEM görüntüleri,(a) β-SiAlON'ca zengin bölge, (b) geçiş bölgesi,(c) α-SiAlON'ca zengin bölge (1000X).....	60
8.2	B1-A75 laminesine ait fotoğraf görüntüsü.....	61
8.3	B2-A75 laminesine ait fotoğraf görüntüsü.....	61
8.4	A75-B2 lamineleri için kalınlık boyunca değişen α-SiAlON miktarı	61
8.5	FAM-A numunesine ait BEI-SEM görüntüleri, (a) α-SiAlON'ca zengin bölge (b,c,d,e) geçiş bölgesi, (f) β-SiAlON'ca zengin bölge (1500X)	62
8.6	FAM-B numunesine ait BEI-SEM görüntüleri, (a) α-SiAlON'ca zengin bölge, (b,c,d,e) geçiş bölgesi, (f) β-SiAlON'ca zengin bölge (1000X).....	62

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

Sayfa No:

- 8.7 FAM-C numunesine ait BEI-SEM görüntüleri, (a) α -SiAlON'ca zengin bölge, (b,c,d,e) geçiş bölgesi, (f) β -SiAlON'ca zengin bölge (1000x) 63
- 8.8 A75-B2 lamineleri için kalınlık boyunca değişen sertlik değerleri..... 64
- 8.9 Şerit döküm yöntemiyle üretilen FAM SiAlON numunesi için kalınlık boyunca değişen α -SiAlON miktarı 66
- 8.10 Şerit döküm yöntemiyle üretilen FAM SiAlON numunesi için kalınlık boyunca değişen sertlik değeri 66
- 8.11 Şerit döküm yöntemiyle üretilen FAM SiAlON seramiği ikincil elektron SEM görüntüsü..... 67
- 8.12 AlN:BN toz yatağı içerisinde sinterlenmiş yaş ve pişmiş numuneler için β -SiAlON miktarındaki değişim 69
- 8.13 Farklı toz yataklarında sinterlenmiş yaş numuneler (Y) için β -SiAlON miktarındaki değişim..... 69
- 8.14 Farklı toz yataklarında sinterlenmiş pişmiş numuneler (P) için β -SiAlON miktarındaki değişim..... 69
- 8.15 AlN:BN toz yatağı içerisinde 22 bar ve 1 bar basınç altında sinterlenmiş yaş numuneler için β -SiAlON miktarındaki değişim..... 70
- 8.16 AlN:BN toz yatağı içerisinde 1 ve 1.5 saat süreyle sinterlenmiş, yaş numuneler için β -SiAlON miktarındaki değişim 71
- 8.17 Hızlı soğutma metoduyla geliştirilen B3 numunesi için β -SiAlON miktarındaki değişim 72
- 10.1 Dolgu kamerası sürgü sistemi ile FAM SiAlON seramiklerinin üretimi..... 75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No:

2.1	İnce yapılı kompozitler hazırlanırken düşünülen özellikler	6
3.1	FAM üretim metodları ve örnekleri	14
7.1	Kullanılan tozlar ve özellikleri	43
7.2	Hazırlanan toz kompozisyonları (Ağ.%)	44
7.3	Her bir yöntem için kullanılan toz kompozisyonlarına ait faz miktarları	44
7.4	Şerit döküm prosesinde kullanılan ilavelere ait spesifikasyonlar	44
8.1	Tozların istiflenmesi metoduyla üretilen FAM SiAlON seramikleri	59
8.2	Uygun bağlayıcı-çözücü-plastikleştirici sistemi tespiti çalışma sonuçları	65
8.3	Çalışılan süspansiyon kompozisyonu	65

KISALTMALAR DİZİNİ

ARE	Aktive edilmiş reaktif buharlaşma
CIP	Soğuk izostatik pres
CVD	Kimyasal buhar çöktürme
CVI	Kimyasal buhar infiltrasyon
DBP	Dibütil fitalat
EB	Elektron kaynağı
EtOH	Etanol
FGM	Fonksiyonel aşamalı malzeme
FAM	Fonksiyonel aşamalı malzeme
GPS	Gaz basınçlı sinterleme
HIP	Sıcak izostatik presleme
HP	Sıcak pesleme
MEK	Metil etil keton
PEG	Poli etilen glikol
PVB	Poli vinil bütral
PVD	Fiziksel buhar çöktürme
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SHS	Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi
SS	Paslanmaz çelik
STPP	Sodyum tri poli fosfat
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-ışınları difraktometresi
YSZ	Yttriyum ile stabilize edilmiş zirkonya

1. GİRİŞ

Fonksiyonel aşamalı malzemelerin (FAM) üretimindeki amaç, malzeme içindeki makroskobik sınırlar elimine edilerek malzeme kalınlığı/genişliği yönünde/silindirik olarak yada merkezden iki kenara doğru sürekli olarak değişen mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerin elde edilmesidir. Bu nedenle FAM'ler monolitik ve kompozit malzemelere göre oldukça üstün özellikler göstermektedir [1].

SiAlON seramikleri, yüksek sıcaklık mekanik ve termal özelliklerinden dolayı uzun süredir yapısal ileri teknoloji seramikleri alanında sürekli bir ilgi alanı oluşturmaktadır. Tek faz içeren β -SiAlON seramik malzemeleri, Si_3N_4 'e benzer özelliklere (yüksek tokluk ve mukavemet ile birlikte iyi ısı iletkenlik ve α -SiAlON'a göre düşük aşınma direnci) sahiptir. Diğer taraftan tek faz içeren α -SiAlON seramikleri ise mükemmel sertlik gösterirken, mukavemet, tokluk ve ısı iletkenlik açısından β -SiAlON kadar iyi değildir. α ve β -SiAlON fazları termodinamik açıdan dengede bulunabildiklerinden, her iki fazın kombinasyonu ile optimum mikroyapının ve mekanik özelliklerin elde edilebilmesi mümkündür. Bundan dolayı özellikle sertlik ve tokluk'un beraber istendiği uygulama alanlarında (örneğin seramik kesici uç), α - β SiAlON malzemelerinin Si_3N_4 seramiklerine göre üstün özellikleri bulunmaktadır. Ancak bu seramiklerde $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümü kompozisyonel tasarım ve mikroyapıda büyük dikkat gerektirir. Bu yüzden $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümünün doğacak problemleri ortadan kaldırmak için çalışmalar yapılmaktadır. α - β SiAlON seramiklerinin mekanik ve termal özellikleri yakın zamanda geliştirilen fonksiyonel aşamalı malzeme üretim süreci ile daha da iyileştirilebilme potansiyeli mevcuttur. Yüzey α -SiAlON'ca zengin yapılarak, yüksek sertlik elde edilirken iç tarafta β -SiAlON'ca zengin kısım ve yüksek kırılma tokluğu elde edilebilir [2].

Geçmişte bu konuda yapılan çalışmalarda, sinterleme esnasında ağırlık kaybını ve bozunmayı engellemek için toz yatağı kullanılmış ve elde edilen sonuçlarda yüzeyde sert α -SiAlON ve iç kısımda ise tok β -SiAlON gözlemlenmiştir [3]. Chen ve ark.'nın yaptığı diğer bir çalışmada ise, aşamalı in-situ SiAlON seramiklerini β -SiAlON yaş kompaktların α -SiAlON toz yatağı içerisine gömülmesiyle elde etmişlerdir [4]. Sonuçta elde edilen malzemede

mikroyapı ve özellikler, yüzeyde eşeksen taneli α -SiAlON'dan (yüksek sertlik), iç tarafta çubuksu β -SiAlON (yüksek tokluk) şeklinde değişiklik gösterdiği görülmüştür. Son zamanlarda Kang ve Jiang β -SiAlON yüzeyi üzerine in-situ α -SiAlON oluşumu tekniği ile fonksiyonel aşamalı SiAlON seramikleri gelişimini gerçekleştirmişlerdir [5,6]. α -SiAlON toz yatağı içerisine β -SiAlON kompakt yerleştirerek, aşamalı değişen kompozisyon ve buna bağlı olarak da farklı mekanik özellikler elde edilmiştir. Bu çalışmaya göre sinterleme sıcaklığına çıkılmadan ön sinterleme koşullarını değiştirerek α -SiAlON tabaka kalınlığını kontrol etmek mümkündür. Bu konuyla ilgili diğer bir çalışma ise, Mandal ve grubunun hızlı soğutma yöntemi ile α -SiAlON miktarının yüzeyden iç tarafa doğru değişmesiyle aşamalı olarak değişen kompozisyon eldesidir [7]. Bu aşamalı değişim $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümüyle sağlanmıştır. Yaş kompaktların istiflenmesi aşamalı malzeme üretimi için oldukça yaygın bir tekniktir. Shen ve Nygren bu yöntemle lamine türü SiAlON seramiklerini geliştirmişlerdir [8]. Ancak bu çalışma ile ilgili literatürde detaylı bir bilgi bulunmamaktadır. Bulic ve ark'nın yaptığı çalışmada ise, FAM SiAlON seramik üretimi infiltrasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir [9]. α/β SiAlON kompozisyonundaki numunelere ön sinterleme ile ~50% porozite içerikli peletler elde edilmiş, bu peletler içerisine özel kimyasal bir çözelti infiltre edilerek, sinterleme sonrasında iç tarafta α/β kompozisyonundan dış yüzeyde α 'ya doğru değişen kompozisyon elde edilmiştir. Prosesin tekrar edilebilir olmayışı bu yöntemin sakıncasıdır.

Bu tez çalışmasında, SiAlON esaslı seramiklerin değişik proses koşulları ile (toz yatağı, hızlı soğutma ve laminasyon) fonksiyonel aşamalı olarak üretilebilmesi ve elde edilen malzemelerin (özellikle ara yüzeylerin) karakterizasyonu amaçlanmıştır. Bu şekilde aşınma direnci α - β SiAlON seramiklerinden daha yüksek ve aynı zamanda da ani darbeler karşısında da kırılmaya karşı yüksek dirençli malzemenin üretilebilmesi mümkün olacaktır. Üretilen bu malzemeler kesici uç olarak yada aşınma parçalarında kullanım potansiyeli olabilir.

2. MALZEME TEKNOLOJİSİ

Seramik üretiminin geçmişi eski çağlara dayanmasına rağmen, seramik endüstrisinde gelişmeler tarih boyunca devam etmiştir. Önceleri monolitik malzemeler kullanılırken daha sonra üstün özellikte malzeme elde etmek için kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Fakat kompozit malzemelerde de ürünün performansını etkileyen istenmeyen durumlar olduğu için son zamanlarda üstün özellikte malzeme elde etmek için FAM'ler geliştirilmiş ve kullanılmaya girişimleri başlamıştır.

Monolitik ve kompozit malzemeler uzun yıllardan beri bilinmektedir. Fakat yeni bir araştırma konusu olan FAM'ler son yıllarda ortaya çıkmıştır. Niçin FAM'lere ihtiyaç duyulmuş sorusunu cevaplamak için öncelikli olarak monolitik ve kompozit malzemelerin işlevlerini, avantaj ve dezavantajlarıyla gözden geçirelim.

2.1 Monolitik Malzemeler

Monolitik malzemeler, farklı kompozisyona sahip olmayan tek kompozisyonlu malzemelerdir. Bu yüzden malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri, kompozisyon değişmediği için değişiklik göstermemektedir. İstedığımız özellikler tek bir malzeme kullanılarak elde edilebiliyorsa monolitik malzemeler tercih edilir. Üretim maliyetinin daha düşük olması ve daha yoğun yapıda malzeme üretilmesi açısından kompozitlere ve FAM'lere göre daha avantajlıdır [10].

Monolitik seramiklerin genel problemlerinden biri kırılma tokluğunun düşük olmasıdır. Kırılma tokluğu düşük olan malzeme ani bir kırılmaya uğrayabilir. Bu sorunu çözmek için çeşitli takviyeler (partikül, visker, fiber) kullanılarak tokluğu artırma yoluna başvurulabilir [11]. Bir malzemenin aynı anda yüksek derecede iyi özellikleri göstermesi mümkün değildir. Bu olay monolitik malzemeler için bir dezavantaj oluşturduğundan daha iyi özellikte malzeme eldesi için kompozit malzemeler geliştirilmiştir [12].

2.2 Kompozit Malzemeler

Kompozit malzeme, birbirinin zayıf yönünü düzelterek üstün özellikler elde etmek amacı ile biraraya getirilmiş değişik tür malzemelerden veya fazlardan oluşan malzeme sistemidir [13]. Kompozit kullanımının getirdiği üç temel avantaj vardır. Bunlardan birincisi, farklı özelliklerdeki malzemeler birleştirilerek kompoziti oluşturan malzemenin özelliklerinden daha üstün özellikte bir malzeme eldesidir. Örneğin, düşük yoğunluğa ve elastik modülüne sahip matris epoksi reçine ile daha yüksek yoğunluğa ve elastik modülüne sahip güçlendirici karbon fiber kompozit yapıldığında kompozit malzemenin yoğunluğu bu iki değer arasında olacaktır. İkincisi, kompoziti oluşturan malzemenin özelliklerinden farklı özelliğe sahip malzeme elde edilmesidir. Örneğin, magnetostriktif malzemeler ile piezoelektrik malzemeler kompozit yapılarak magnetoelektrik malzemeler elde edilmektedir. Üçüncü avantajı, elde edilen bu nadir özelliklerin yanısıra kompozit malzemenin özellikleri de kontrol edilebilmektedir. Örneğin, kompoziti oluşturan malzemelerin hacimce oranlarını değiştirerek kompozit malzemenin elastik modülünü kontrol edebiliriz [12,13].

Geleneksel malzemelerle kompozit malzemeleri kıyasladığımızda, son yıllarda geleneksel malzemelerin özellikle de metallerin yerine kompozit kullanımı artış göstermiştir. Bu olay kompozit malzemelerin monolitik malzemelere göre oldukça iyi özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Mukavemet ve rijitlik özellikleri ve özellikle de kırılmadan önce meydana gelen uzama göz önüne alındığında kompozitlerin diğer malzemelere göre çok iyi avantajlara sahip oldukları görülmektedir. Kompozitlerin asıl avantajı, yüksek spesifik modül (elastik modül/ağırlık) ve spesifik mukavemet (mukavemet/ağırlık) değerleri göz önüne alındığında da ortaya çıkmaktadır. Bu iki değer yüksek olması ürünün ağırlığının azalacağı anlamına gelmektedir ve bu özellikle de hareketli parçalarda yani taşıma endüstrisinde önemli miktarda enerji tasarrufu sağlamaktadır. Kompozitlerin avantajlarından bir diğeri de, fiber takviyeli kompozit malzemelerde fiber yönüne paralel olan özelliklerle fiber yönüne dik olan özelliklerin birbirinden çok farklı olabilmesidir. Bu olayın başlangıçta kompozitlerin kullanımını önemli ölçüde sınırlayabileceği düşünülebilir. Ancak bu aslında kompozitlerin en iyi avantajlarından biridir.

Çünkü bu bize özelliklerin hangi yönde gerekli ise o yönde kullanılabilmesini sağlar [12,13].

Kompozitlerin avantajlarının yanı sıra dezavantajları da vardır. İki farklı malzemenin ısıl genleşme katsayıları arasındaki fark ve bağlanma yüzeyi (çok kuvvetli veya çok zayıf) gibi durumlar malzeme performansını sınırlar. Bir diğeri ise seramik matris kompozit malzeme tozlarının monolitik yapısal seramiklerin üretiminde kullanılan seramik tozlara göre yüksek saflıkta ve oldukça üniform tane boyutu ve şekilde olmaları istenmektedir [11]. Ayrıca, kompozit güçlendirici malzeme olarak kullanılan malzemelerin (özellikle viskerler) malzeme içine ilave edilmesi oldukça güçtür ve kansorojen yapıcı malzeme olduğu için üretimde büyük dikkat gereklidir. Bu tür problemlerden dolayı fonksiyonel aşamalı malzemeler konusu gündeme gelmiştir [12,13].

Fonksiyonel aşamalı malzemelerin geliştirilmesinde iki kompozit türü yaklaşımından yola çıkılmıştır. Bunlar, nano kompozitler ve ince yapılı kompozitlerdir [14].

2.2.1 Nano Kompozitler

Kompozitler genellikle matris (A) ve matris içine dağıtılmış ikincil faz (B)'dan oluşurlar. A ve B'nin *karışımı* yada *kaynaklanmasıyla* hazırlanan kompozitler faz kaynaklamalı (phase-joined) kompozitler olarak adlandırılırlar. Faz kaynaklamalı kompozitlerde ikincil faz B'nin boyu mikrometre boyutundadır. Buna örnek olarak cam fiberle güçlendirilmiş plastik, karbon fiberle güçlendirilmiş plastik ve seramik viskerle güçlendirilmiş seramikler verilebilir. Bu mikrokompozitlerin malzeme dizaynı karışım kurallarına bağlıdır [15].

Son yıllarda, birkaç nanometreden birkaç on nanometreye kadar oldukça küçük boyutta ikincil faz kullanımıyla kompozit hazırlama çalışmaları Roy tarafından yapılmış ve bu kompozitler “nano kompozitler” olarak adlandırılmışlardır [16]. İkincil faz boyutu nanometre boyutuna vardığında dağıtım oldukça zor olduğundan faz kaynaklama metodu kullanılarak nano kompozit oluşumunda zorluklar yaşanmaktadır. Bu nedenle nano kompozitlerin hazırlanmasında, faz ayrışımı (in-situ) metodu daha yaygın olarak kullanılır. Bu

metotda, başlangıç malzemesi hem A hemde B'yi içerir ve faz ayrışımı sağlamak için işlem yapılır. Faz ayrışımı sonrasında nano kompozit oluşturulur. Bu durumda ikincil faz boyu nanometre düzeyindedir [17].

Nano kompozitlerin in-situ hazırlanmasında birkaç metod kullanılmaktadır. Bunlar: CVD, PVD, sol-jel, birlikte çöktürme, ötektik reaksiyon, kısmi kristalleştirme, tane sınırı reaksiyonu ve ısı ayrışmadır. CVD ile hazırlanmış nano kompozitler FAM'lere benzer özellikler gösterirler [17].

2.2.2 İnce Yapılı Kompozitler

Son zamanlarda nano kompozitlerin yanısıra malzemeleri birleştirmekten ziyade, temel parametreler birleştirilerek kompozit hazırlanması vurgulanmıştır. Bu durumda ikincil faz katı faz olarak sınırlandırılmamış, Çizelge 2.1'de listelenen çeşitli parametrelerden oluşmuştur [18].

Çizelge 2.1 İnce yapılı kompozitler hazırlanırken düşünülen özellikler [18]

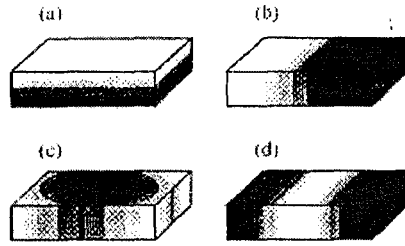
Parametreler	Örnekler
İkincil faz geometrisi	küre, çubuk, fiber, lamel
İkincil faz fiziki durumu	katı, por, sıvı
Kristal yapı	kristal, amorf
Dağılım	uniform, sürekli
Tane sınırı	uyuşma, reaksiyon

Bazı kompozitler latis hatalı, tane sınırı yada nano boşlukları olan kompozitleri içerirler. İkincil faz matrisle aynı malzemeden oluştuğunda, farklı kristal oriyantasyonunda ikincil faz dizayn edilerek nadir özelliğe sahip kompozit elde edilebilir. Bu durumda bu kompozitleri diğer kompozitlerden ayırmak için "ince yapılı kompozit" olarak adlandırılmışlardır [18].

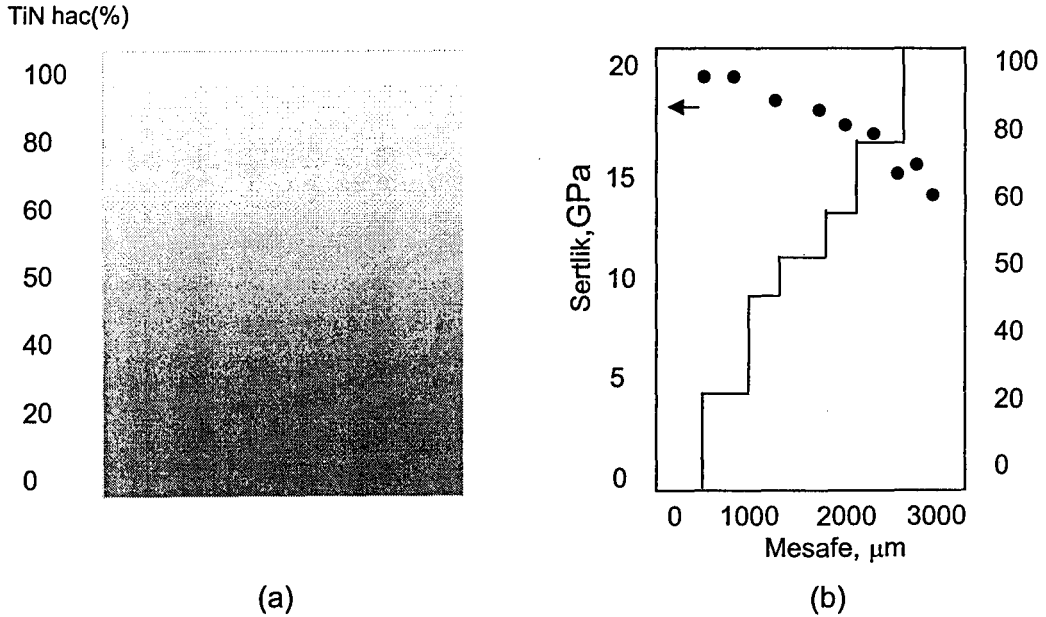
İnce yapılı kompozitlerden geliştirilen malzeme örnekleri, malzemelerin farklı bölümlerinde farklı kristalliniteye sahip olan *fonksiyonel aşamalı malzemelerdir*. Örneğin, bir malzeme içinde yapı kristalden amorf hale dönüşebilir. Diğer bir örnek, farklı tercihlili yönelmiş oriyantasyonlara sahip olan malzemelerdir [18].

2.3 Fonksiyonel Aşamalı Malzemeler

Kompozisyonu ve/veya mikroyapısı malzemenin kalınlığı/genişliği yönünde/silindirik olarak yada merkezden iki kenara doğru (Şekil 2.1) sürekli olarak değişen ve yapı farklılıklarından dolayı farklı mekanik ve fiziksel özellikleri gösteren malzemelere fonksiyonel aşamalı malzemeler denilmektedir [19]. Şekil 2.2 a,b'de FAM'lere örnek olarak TiN/Al₂O₃ malzemesi değişen malzeme kompozisyonuna karşılık sertlik değerinin değişimi görülmektedir. Azalan TiN hacim kesriyle sertlik değeri artmaktadır. Malzemenin yüzeyinde %100 (hac.) TiN ve yüzeyden iç tarafa gidildikçe %100 (hac.) Al₂O₃ malzemesi bulunmaktadır [8].

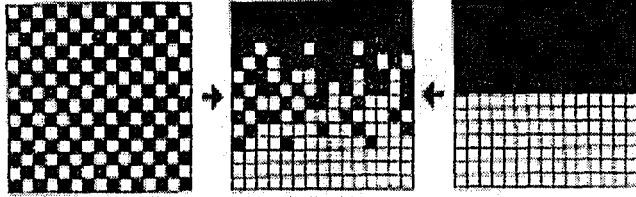


Şekil 2.1 FAM yapılarındaki değişmeler: a) kalınlık yönünde b) genişlik yönünde c) silindirik olarak d) merkezden iki kenara [19]



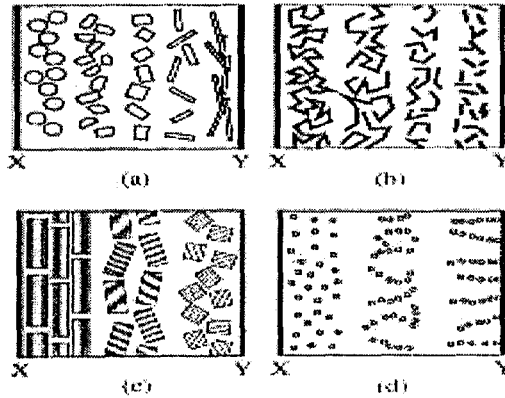
Şekil 2.2 (a) TiN/Al₂O₃ yedi tabakalı FAM'nin geri saçınımlı SEM görüntüsü, (b) malzeme kompozisyonu boyunca değişen sertlik değerleri [8]

FAM'lerin eldesinde (Şekil 2.3'de gösterildiği gibi) iki yaklaşım vardır. *Birinci metod*; lamine türü kompozitlerin iki malzeme arasındaki sınırı elimine ederek keskin sınırdan kaynaklanan sorunların çözülmesidir (c→b). *İkinci metod* ise ikincil fazın uniform olmayan bir şekilde homojen kompozit içinde dağıtımındır (a→b). Böylece malzeme içinde farklı kompozisyonlar yaratılır [19].



Şekil 2.3 Geleneksel kompozitler ve fonksiyonel aşamalı malzeme: (a) homojen kompozit, (b) fonksiyonel aşamalı malzeme, (c) kaplama ya da kaynaklama türü kompozit [19]

Genelde FAM'ler dağıtılmış faz konsantrasyonunun kompozit içinde dereceli olarak değişimiyle elde edilirler. İnce yapılı kompozitlerde yüzey X'den yüzey Y'ye doğru sürekli olarak parametrelerin (Çizelge 2.1) değişimiyle FAM'ler tasarlanabilir. Şekil 2.4'de de bu olaya örnek görülmektedir [20].



Şekil 2.4. İnce yapılı kompozit düşüncesi kullanılarak dizayn edilen FAM'ler: a) İlkincil faz morfolojisinin, b) Hal (katı, por, sıvı), c) Kristal yapının, d) Patern dağılımının sürekli değişimi [20]

İnce yapılı kompozitlerden FAM eldesi yaklaşımına göre her bir parametrenin değişimi ile ilgili örnekler aşağıda verilmektedir:

a) Matris Faz İçerisinde İkincil Faz Geometrisinin Sürekli Olarak Değişimi

Küresel ve fibere benzer ikincil fazlar sırasıyla X ve Y yüzeyine dağıtılırlar. Takviye faz geometrisi dereceli olarak malzeme boyunca küreselden fibere doğru değişir (Şekil 2.4a). Bu yolla X yüzeyinde yüksek elastik modülü ve yüksek tokluk değeri, Y yüzeyinde ise yüksek mukavemet elde edilebilir [19].

b) İkincil Faz Fiziki Durumunun Sürekli Olarak Değişimi

Yoğun malzemeli X yüzeyi ve küçük boşluklar oluşturularak poroz Y yüzeyi elde edilebilir. Bioaktif malzemeler bu çeşit kompozitlere örnektir. X yüzeyinin yapısal olarak yeterli mukavemete sahip olması ve Y yüzeyinin iyi bir uygunluk sağlaması, biomalzemeler için avantajdır. Bu boşluklar ayrıca çok iyi ısıl gerilimlerin uzaklaştırılmasını sağlarlar [19].

Ön yüzeyden arka yüzeye doğru sinterleme seviyesi kontrol edilerek porozite dağılımı sürekli olarak değiştirildiğinde ön yüzeyden arka yüzeye doğru elastik modülünün sürekli olarak değiştiği görülmüştür. Bu olay, malzeme içinde bükülme vibrasyon modu üretmek için piezoelektrik özelliklerin dereceli olarak değişiminde Kawazaki ve Watanabe tarafından kullanılmıştır [21].

c) Kristal Yapının Sürekli Olarak Değişimi

Amorf bir malzemedeki kristalizasyon ile yüksek mekanik mukavemet elde edilebilir. X yüzeyi kristalleştirilirken, zıt yüzey Y amorf durumu muhafaza ediliyorsa, X yüzeyi yüksek mekanik mukavemete sahip iken, Y yüzeyi yüksek korozyon direncine sahip olacaktır. Bu iki özelliğin aşamalı olarak değişimi iki yüzey arasında gelişecektir (Şekil 2.4c). Metalik malzemeler için yüzeye iyonlar difüze edilerek amorf yapılır ve yüzey özellikleri iyileştirilebilir. Bunlar kristal/amorf FAM'lere örnektir [19].

d) Patern Dağılımının Sürekli Olarak Değişimi

X yüzeyine dağıtılmış fazın homojen olarak dağılımıyla yüksek mukavemet ve ağ örgülü şekilde dağıtılarak da yüksek elektriksel iletkenlik elde edilebilir (Şekil 2.4d) [19].

e) Tane Sınırı Karakteristiklerinin Sürekli Olarak Değişimi

X yüzeyinde mükemmel tane sınırı ve Y yüzeyinde sınır bölgesinde hatalar muhafaza edilerek, atomların yada moleküllerin difüzyon kontrolü mümkündür. Çeşitli sensor uygulamaları için bu özel karakteristikler elde edilebilir [19].

2.3.1 FAM'lerin Sınıflandırılması

Fonksiyonel aşamalı malzeme kompozisyonu ve/veya mikroyapısı malzemenin performansını optimize etmek için özel bir uygulama alanında kullanılmak üzere, dereceli olarak değişir. Buna bağlı olarak da mekanik ve yapısal özellikleri de dereceli olarak değiştiği için homojen olmayan katıların alt bir kategorisine girerler [22].

Uygulama alanı çeşidine göre de basit bir sınıflandırma yapılabilir. Örneğin, bio malzemeler, ısı bariyer kaplamalar ve aşınma dirençli malzemeler vb. Ayrıca FAM'ler monolitik ve kompozit olarak da sınıflandırılabilirler. Monolitik FAM'lere karbidler (TiC, SiC), boridler (TiB₂, ZrB₂, NbB₂), silisidler (MoSi₂, TiSi₂) ve intermetalikler (TiN, TiAl, NiAl, CoAl) örnek olarak verilebilir. Kompozit FAM'lere seramik-seramik (PNN/PZT, Al₂O₃/ZrO₂), seramik-metal (TiC/Ni, Al₂O₃/Ti), metal-metal (W/Cu, W/Mo), polimer-seramik (epoksi reçine/karbon fiber) olarak örnek verilebilir [22].

2.3.2 FAM'lerin Avantajları

Bazı malzemelerden yüksek sıcaklık dayanımı, oksidasyon direnci, ısı şok dayanımı, aşınma direnci, iyi kırılma tokluğu vb. özellikler aynı anda beklenmektedir. İşte bu aranan özellikler FAM'ler ile elde edilebilmektedir [22].

Malzemeler fonksiyonel aşamalı malzeme yapılarak istisnai özelliklere sahip olurlar. Monolitik malzemelerdeki gibi tek bir kompozisyon olmadığı ve kompozitlerdeki gibi farklı kompozisyonlar arasında ve bağlanma yüzeyleri arasında sorunlar yaşanmadığı için bu iki malzemeye göre oldukça iyi avantajlara sahiptirler. Malzemenin kompozisyonu ve/veya mikroyapısı kalınlığı, genişliği yönünde, silindirik olarak yada merkezden iki kenara doğru sürekli olarak değişen mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikler elde edilebilmektedir [23].

FAM'lerin bize sağladığı avantajlardan bir diğeri ise, malzemenin kullanım süresini arttırmalarıdır. Örneğin, uygun şekilde yapılanmış aşamalı malzemenin yüzeyi çatlama ve aşınmaya karşı daha dayanıklı yapılarak diş ve ortopedik uygulamalar için kullanıma uygun hale getirilerek bu malzemelerin daha uzun süre kullanılması sağlanabilir [24].

FAM'ler ile daha hafif ürünler elde edilebilir. Örneğin, uzay mekiğinde 10 cm kalınlığında karo kullanılarak 1300 °C'ye dayanım sağlanırken, FAM'lar ile bu kalınlık 1 cm'ye indirilmiştir. Sonuçta daha az miktarda malzeme kullanılarak istenilen özellikte ürün elde edilmiş olunur [25].

FAM'ler bir çok ısıl uygulama alanına sahiptirler ki tek faz tabakalar çok kuvvetli bir şekilde bağlanmışlardır. İki fazın konsantrasyonundaki derece derece değişimleri, ısıl genleşme katsayısı farkından meydana gelen problemleri hafifletir. Bundan dolayı ısıl gerilim konsantrasyonu nedeniyle olan kırılmalar minimize edilmiş olunur [26].

FAM'ler kullanılarak taşınmada kullanılan motor ve jeneratörlerin ağırlık ve boyutları azaltılabilir. Ayrıca FAM'lar daha yüksek sıcaklıklarda kullanılma imkanı sağlarlar. Sağladığı bu yararlarından dolayı FAM kullanılarak üretilen parçalar, otomotiv sanayinde giderek artan bir piyasaya sahiptir [27].

FAM'ler ile arttırılan performans, üretim maliyetinin yüksek olması nedeniyle engel teşkil etmektedir. Bunun için daha ucuz ve güvenilir üretim metodlarının geliştirilmesi gerekmektedir [27].

2.3.3 FAM'lerin Kullanım Alanları

Fonksiyonel aşamalı malzemeler konusu, 1984 yılında Japonya'da ısıl bariyer malzemelerin hazırlanması için önerilmiştir. Daha sonra yüksek sıcaklıklara dayanıklı malzemelerin fonksiyonel aşamalı olarak üretilmesi çabaları ile FAM ilgisi devam etmiştir. Son yıllarda, enerji dönüşüm sistemlerinin verimliliğini arttırmak için FAM olarak üretilme çabaları başlamıştır [28].

Genelde uzay mekiğinin yüzeyinin ~2100 K'e ulaştığı tahmin edilir. Bu nedenle bu malzemelerin yüzeyi yüksek sıcaklıklara dayanmak zorundadır. Bu nedenle yüzeyde ısıya dayanıklı seramik malzemedan iç tarafta (düşük sıcaklık) yüksek ısıl iletkenliği ve tokluğuyla metal kullanılarak seramikten metale sürekli

değişen kompozisyon ile FAM üretilmesi önerilmiştir. Bu nedenle FAM'ler mikroskobik olarak homojen olmayan kompozit malzemelerdir. Sürekli değişen mikroyapı FAM'leri geleneksel kompozitlerden farklı kılar [28].

Biomedikal uygulamalarda, malzeme yüzeyi FAM'ler ile çatlamaya ve aşınmaya karşı daha dayanıklı yapılarak daha uzun süre kullanım sağlanabilmektedir [29].

Zırh uygulamalarında düşük yoğunluk, yüksek sertlik ve yüksek kırılma tokluğuna sahip malzemeler kullanılması istenir. Zırh malzemesinin yüzeyinden içine doğru sertlik aşamalı olarak azaltılarak (yüzey daha sert ki bu merminin aşınmasını sağlayacak ve içe doğru ilerlemesini zorlaştıracaktır) FAM'ler yapılmaktadır [30].

FAM kavramı sadece yapısal malzemeler için değil aynı zamanda da çeşitli fonksiyonel malzemelerin (optik ve/veya elektronik) tasarımında da ilgi uyandırmıştır. Buna örnek olarak fonksiyonel aşamalı piezoelektrik tepkileyiciler verilebilir. Piezoelektrik bimorfların performans sınırlamasının üstesinden gelmek için FAM piezoelektrik tepkileyiciler geliştirilmiştir. FAM piezoelektrik tepkileyici üç tabakadan oluşmaktadır. Bunlar; piezoelektrik seramik tabaka, yüksek dielektrik seramik tabaka ve aradifüzyon tabakası ki bu tabakanın kompozisyonları, mikroyapıları ve elektriksel özellikleri dereceli olarak değişir. Ara difüzyon tabakasının mikroyapısal ve kompozisyonel değişimleri, FAM piezoelektrik tepkileyicinin ara yüzey bağlanma mukavemeti ve elektrik akımını meydana getiren deplasman karakteristikleri üzerine büyük etkiye sahiptir [31].

Bir diğer uygulama alanı ise, enerji dönüşüm malzemelerinin verimini artırmak için FAM teknolojisinin kullanımınıdır. Elde edilen sonuçlarda, aşamalı değişen kompozisyonlu malzemeler ile fotoelektrik, termoelektrik ve nükleer enerji dönüşümü veriminin dikkate değer oranda arttığı görülmüştür [28].

Kesici uç uygulamalarında ve aşındırıcı aletler de FAM yapılarak dış yüzeyden içe doğru azalan sertlik ve içten yüzeye doğru azalan tokluk kompozisyonu sağlanarak daha uzun ömürlü ve yüksek performanslı malzemeler üretmek mümkündür [8].

3. FAM ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ

FAM hazırlanmasında en önemli amaç çok iyi kontrollü kompozisyon, doku, yapı ve diğer gerekli öğelerin dizayna göre dağılımını sağlamaktır. Çoklu dereceleri nedeniyle FAM'lerin tasarımı oldukça karmaşıktır. Tabaka kalınlığının seçimi, kompozisyon derecelendirilmesi ve mikroyapı malzemenin performansını etkileyebilir [27].

FAM'lerin üretiminde, kuruma ve sinterleme esnasında bileşenlerin büzülme oranlarının farkından dolayı tabakalarda çatlak oluşumu ve çarpılma eğilimi, farklı tabakaların farklı sinterleme sıcaklığında sinterleniyor olması sebebiyle uygun sıcaklık gradienti seçilme zorunluluğu gibi nedenlerden dolayı FAM üretimi büyük dikkat gerektirir [29].

FAM hazırlanmasında birkaç metod vardır. Uygunluk için üretim sırasında FAM başlangıç malzemelerinin durumuna göre sınıflandırılma yapılmaktadır. Bunlar; gaz faz, sıvı faz ve katı faz yaklaşımlarıdır. Genel üretim teknolojileri ve örnek FAM'lar Çizelge 3.1'de gösterilmektedir [19].

3.1 Buhar Faz Metodları

3.1.1 Kimyasal Buhar Çöktürme (CVD) ve Kimyasal Buhar İnfiltrasyon (CVI) Yöntemleri

CVD metodu, besleme stoğu olarak kaynak gazları ile malzeme çöküntüsünü içerir. Bunlar reaktöre konulduktan sonra çeşitli formlarda enerjinin (ısı, ışık, plazma vb.) kaynak gazlar üzerine uygulanması çöktürmeye neden olmuştur. Başlangıç malzemesi olarak genellikle hidrid, bromid ve klorid kullanılmaktadır. Başlangıç malzemesi sıvı ya da katı olduğunda buharlaştırılır. Son yıllarda organometalik bileşenler başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır. Başlangıç gazlarının karışım oranları sürekli olarak değiştirilerek ya da CVD durumu kontrol edilerek (çöktürme sıcaklığı ya da gaz basıncı) CVD metodu, çeşitli FAM'ler için oldukça kolay malzeme sentezine izin vermektedir [19].

Kimyasal buhar infiltrasyon işlemi, kimyasal buhar çöktürmeden gelişmiştir ve yüzey kaplamaları için poroz malzemeler kullanılır. Bu poroz malzemeler ilk önce CVD fırını içine altlık olarak yerleştirilirler. Kaynak gazların kimyasal reaksiyonu ya da ayrışması (bozulması) ile, kaplama açık por ya da poroz altlık içindeki boşlukların yüzeyine çöktürülür [19].

Çizelge 3.1 FAM üretim metodları ve FAM örnekleri [19]

Metod	Örnekler	Metod	Örnekler
<i>Buhar faz teknikleri</i>		<i>Katı faz teknikleri</i>	
<i>CVD</i>	SiC/C, SiC/TiC-SiC, SiO ₂ /SiO ₂ , BN/Si ₃ N ₄	<i>a) Toz istifleme metodları</i>	
<i>CVI</i>	SiC/C, TiB ₂ /SiC	<i>Presleme (laminasyon)</i>	Bir çoğu
<i>EB/PVD</i>	PSZ(düşük yoğunluk/yüksek yoğunluk)	<i>Santrifüj Spreyleme</i>	ZrO ₂ /NiCr, PSZ/SS
<i>İyon Kaplama</i>	TiN/Ti, TiC/Ti, CrNi/Cr	<i>Toz infiltrasyon</i>	Al ₂ O ₃ /Ni
<i>ARE</i>	TiC/Ti, AlN/Al, Ti-Si (amorf)/Ti-Si (kristal)	<i>Çamur döküm</i>	Al ₂ O ₃ /W, Al ₂ O ₃ /ZrO ₂
<i>Kimyasal gaz reaksiyon</i>	SiC/C	<i>Çamura daldırma</i>	YSZ/SS
<i>Yüzey işlemleri</i>	Ti-Al-V/nitride	<i>Şerit Döküm Tekniği</i>	ZrO ₂ /Ni
<i>Sıvı Faz Metodları</i>		<i>Filtrasyon</i>	Al ₂ O ₃ /Ni
<i>Elektriksel biriktirme</i>	Cu/CuZn, ZrO ₂ +Ni/Ni, SiC/C	<i>Çöktürme</i>	Al ₂ O ₃ /NiAl, Al ₂ O ₃ /W
<i>Elektriksel Kaplama</i>	CoNiReP(fcc)/CoNiReP(hcp), Cu/CuZn	<i>Boyama</i>	SiC(fiber)/SiC
<i>Sol-jel</i>	SiO ₂ /TiO ₂ , SiO ₂ /GeO ₂	<i>b) Sinterleme Metodları</i>	
<i>Kopolimerizasyon</i>	Aşamalı indexli polimer	<i>Sinterleme, HP ve HIP</i>	PSZ/SS, Al ₂ O ₃ /Ni, Si ₃ N ₄ /Mo, AlN/Ni
<i>Plazma spreyleme</i>	PSZ/NiCrAlY, PSZ/NiCrAl, PSZ/SS, PSZ/NiCr	<i>Plazma aktivasyonlu SHS</i>	PSZ/TiAl, PSZ/Ti, TiB ₂ /Cu
<i>Ergimiş metal süzdürme</i>	SiC/C, W/Cu, Al ₂ O ₃ /Al	<i>Dönüşüm</i>	SS/SS
<i>Santrifüj döküm</i>	SiC/Al	<i>Difüzyon ve reaksiyon</i>	ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ , PZT/NiNb

3.1.2 Fiziksel Buhar Çöktürme Metodu (PVD)

Fiziksel buhar çöktürme metodunda, buharlaştırılmış taneler elde etmek için katı başlangıç malzemesi farklı türde enerji kaynakları kullanılarak harekete geçirilir. Bu buharlaşmış taneler film tabakası oluşturmak için altlığın üzerine çökeceklerdir. Buharlaşmış tanelerin gaz fazda kimyasal reaksiyonunun tamamlandığı bir tekniktir. PVD'de çökme hızı oldukça yavaştır. Bundan dolayı bu teknikle sadece çok ince bir FAM filmi elde edilebilir. Bu teknik, altlığın yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasını gerektirmediği için elektroniklerde kullanılan ince FAM filmlerinin hazırlanmasında tercih edilmektedir [19].

3.1.3 Yüzey Kimyasal Reaksiyon Metodları

Kimyasal gaz reaksiyon tekniği ve yüzey işlem tekniği olmak üzere iki çeşittir. Kimyasal gaz reaksiyon tekniğinde kaynak gazları, poroz matrisin yüzeyiyle ya da içteki boşluklarla reaksiyona girer. Son ürünün konsantrasyonu yüzeyden içeriye doğru difüzyon ile sürekli olarak değişir. Bu aşama konsantrasyonu reaksiyon sıcaklığı ayarlanarak kontrol edilebilir. Fuji ve ark. SiC/C FAM'yi bu metod ile hazırlamışlardır. SiC kompozisyon aşaması yüzeyden grafit matrisin içine doğru değişmektedir. Böylece grafit malzemenin oksidasyon direnci de arttırılmış olunur. Bu FAM grafit ve SiO gazı arasındaki gaz reaksiyonuyla elde edilir. SiO tozu önce 1200-1300 °C de ısıtılarak SiO gazına dönüştürülür. Buharlaştırılmış SiO buharı daha sonra grafit ile SiC oluşturabilmek için 1300-1380 °C'ye ısıtılarak reaksiyona girer [32].

Yüzey işlem tekniği ile FAM malzeme yüzeyi üzerine uygun ısı işlemler (örneğin plazma işlemi, nitridasyon ya da karbonizasyon) uygulanarak elde edilebilir. Malzemenin yüzeyine iyon yerleştirilmesi ile FAM özelliğine sahip bir yüzeyin elde edilmesi sağlanabilmektedir [19].

3.2 Sıvı Faz Metodları

3.2.1 Çözelti Metodları

Elektriksel çöktürme ve elektriksel olmayan çöktürme teknikleri çözelti metodlarındanidir. Elektriksel çöktürme tekniği ince, aşamalı metalik alaşımların üretimi için uygundur. Kompozisyon ya da yapı çöktürme yüzeyinin normali

yönünde ya elektrolitik çözeltideki metalik iyonların konsantrasyonları kontrol edilerek ya da elektrik akımı kontrol edilerek, sürekli olarak değiştirilebilir [19].

Elektriksel çöktürme tekniği kullanılarak Cu/CuZn ve Cu/CuNi 50-200 µm kalınlıkta FAM'ler Cu altlık üzerine Merk ve ark. tarafından hazırlanmıştır. Metalik iyonlarını içeren elektrolitik çözeltinin içine birkaç nanometreden mikrometre çapa sahip olan seramik tozlar dağıtıldığında, toz elektroliz ile katod yüzeyi üzerine metalik malzemeye birlikte çöker [33].

Elektriksel olmayan çöktürme tekniği kullanarak Osaka ve ark. Co-Ni-Re-P filmini (kompozisyon oranı:30-60-5-5) polimid film altlık üzerine elde etmişlerdir. Co-Ni-Re-P film magnetik olmayan NiMoP (kalınlık 30nm) tabakası üzerinde oluşturulmuştur. Altlık üzerindeki başlangıç çöküntü tane boyutu 12-20 nm arasında olan granuler bir yapı göstermektedir. Bu başlangıç çöküntü fcc yapıdadır ve oryantasyonu düzensizdir. Sonraki aşamada oluşan çöküntü (örneğin film yüzey tabakası) çapı ~20-30 nm olan kolonsal bir yapı gösterir. Bu son oluşan yapı hcp'dir ve <002> yönünde eksen çöküntü yüzeyine paralel olarak döndürülür. Film kalınlığı yönünde kristallografik oryantasyonun sürekli olarak değiştiği bu tür FAM'lerde dik magnetik ortamın özelliklerinde iyileşmeye sebep olabilir [34].

3.2.2 Sol-jel Metodu

Yanal aşamalı refraktif indise sahip olan cam çubuklar sol-jel yöntemi kullanılarak Konishi ve ark. tarafından 1988'de hazırlanmıştır. Bu işlem iki sistem $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4\text{-Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ve $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4\text{-Ti}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_4$ 'ün metal alkooksidlerinde kullanılır. Çubuk şekilli ıslak jellerin nötr ya da asidik su çözeltisi içine daldırılmasıyla dopantlar (Ge ve Ti) uzaklaşır. Jel içinde kalan dopantlar konsantrasyon aşamasının oluşumuna katkıda bulunur. Bu konsantrasyon aşaması $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ yoğunlaştırılmış cam içinde muhafaza edilip, ek olarak da $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ sisteminde muhafaza edilmişlerdir. FAM cam çubuklar liç edilmiş jellerin kurutulup sinterlenmesiyle elde edilmişlerdir. Bu çubuklar fibere çevrildiğinde refraktif indisi sabit olmayan ve kesit alanı boyunca değişen refraktif indisli optiksel fiberler elde edilmiştir [35].

3.2.3 Kopolimerizasyon metodu

Koike ve ark. kopolimerizasyon metodu kullanarak aşamalı indis türü polimer optiksel fiber hazırlamışlardır. Bu metod için başlangıç malzemeleri metilmetakrilat (MMA, refraktif indisi 1.492) ve benzil metakrilat (BMA, refraktif indisi 1.562)'ı kullanmışlardır. Bu yöntem ile FAM üretiminde, önce poli-MMA kullanılarak polimer tüb hazırlanmış daha sonra MMA ve BMA monomer karışım polimerizasyon elde etmek için daha sonra bu tübe boşaltılıp, sirkülasyonlu olarak ısıtılmıştır (60-80°C). Polimer tübün şişen iç duvarı monomer karışım ile etkileşim içindedir ve duvar yüzeyi üzerinde ince jel faz oluşur. Daha sonra kopolimerizasyon tübün merkezine doğru ilerler. Polimerizasyon tamamlandığında, polimer katı elde edilir ki burada iki farklı polimer oranı yanal olarak merkezden dış çevreye doğru değişir. Sonuçta oluşan katı yanal dağılımlı refraktif indisine sahiptir [36].

3.2.4 Plazma Spreyleme Metodları

Plazma spreyleme metodlarında, spreyci kaynak tozu torç nozle ile plazma jet'e taşınır. Ergimiş haldeki başlangıç malzemesi daha sonra altlık üzerine kaplama oluşturmak için spreyci edilir. İki tür temel plazma spreyci edilmiş FAM kaplama mevcuttur. Bunlar: porozite aşamalı kaplama ve kompozisyon aşamalı kaplamadır. Plazma spreyci edilmesinin FAM hazırlamasında kullanılması başarılı bir cihaz tasarımı ister ki bu başlangıç tozunun karışım oranının nozül ile torça taşınırken sürekli olarak değişimini sağlar [37].

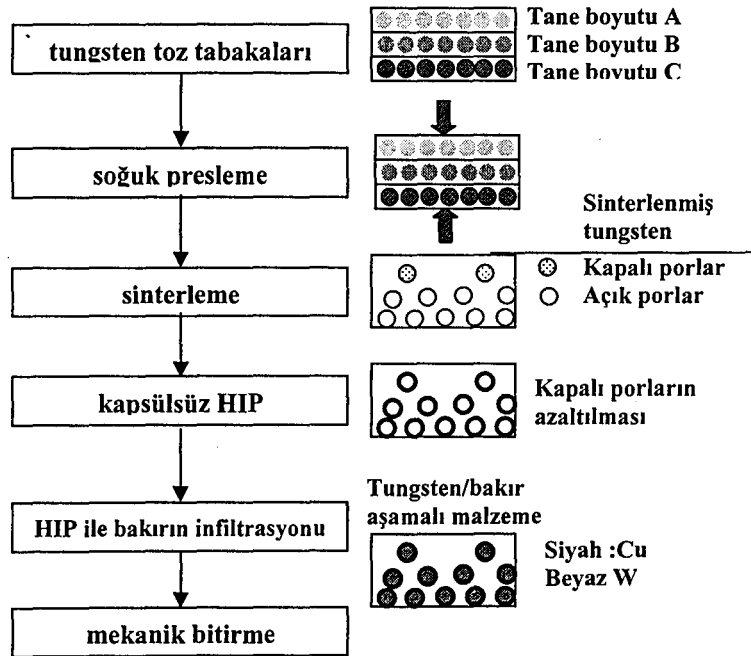
Atmosferik plazma spreyci tekniği ile MgO (24% ağırlık) -ZrO₂ ve NiCr-Al (6% ağırlık) tozları kullanılarak MgO-ZrO₂/NiCrAl lamine türü (7 tabakalı) FAM kaplama, çelik altlık üzerine Eroğlu ve ark. hazırlamışlardır. Spreyci havada tek-torç plazma spreyci reaktör kullanılarak yapılmıştır [38].

3.2.5 Ergimiş Metal İnfiltrasyon Metodları

Sinterlenmiş poroz bünye, plazma spreyci edilmiş poroz kaplama ergimiş metal infiltrasyon tekniği, santrifüj döküm tekniği olmak üzere üç tür ergimiş metal infiltrasyon tekniği bulunmaktadır [19].

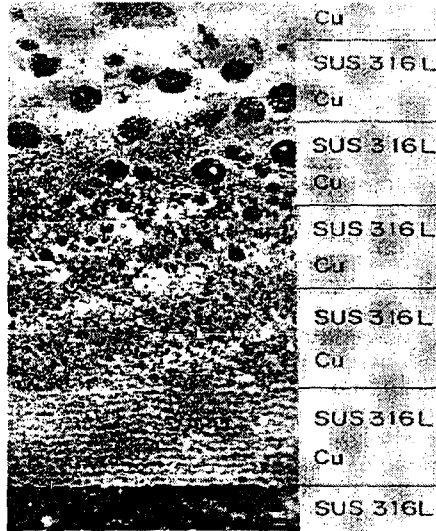
Sinterlenmiş poroz bünye ergimiş metal infiltrasyon tekniğinde, ergimiş metal sinterlenmiş poroz bünyenin boşluklarından içine doğru süzülür, ve boşluk (porozite miktarı) kesri bünyenin yüzeyinden içine doğru sürekli olarak değişir [19].

1960'lı yıllar boyunca, "aşamalı türbün bıçakları" ergimiş süper alaşımın (Ni yada Co temelli) TiC sinterlenmiş poroz bünye (60-80 teorik yoğunlukta) içinden vakum ortamında infiltre edilerek hazırlanmıştır. Bu tür FAM'ler genellikle dış süper alaşım kısmında yüksek tokluğa ve cermet'in iç kısmında yüksek sürünme direncine sahiptirler. Bu yaklaşım kullanılarak hazırlanan W/Cu FAM Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Ortalama tane boyutu 0.49-9.15 μm olan altı farklı W tozu, aşamalı por konsantrasyonuna sahip sinterlenmiş W elde etmek için kullanılmıştır. Bu W tozları 1800 °C de 8 saat, H₂ atmosferinde sinterlenmişlerdir. Sinterlenmiş bünyenin relatif yoğunluğu 71-94% arasında uygun tane boyutlu toz seçilerek kontrol edilebilir. Sinterlenmiş W'deki kapalı porlar 1800 °C de ve 196 MPa da 8 saat kapsülsüz HIP yapılarak azaltılabilir. Son olarak ergimiş Cu HIP öncesindeki açık porların içine doğru infiltre edilir. Buyöntemle W/Cu FAM'si Takahasiki ve ark. tarafından üretilmiştir [40].



Şekil 3.1 W/Cu FAM'lerin sinterlenmiş poroz bünye-ergimiş metal infiltrasyon tekniği ile üretimi [4]

Plazma spreyleneş poroz kaplama ergimiş metal infiltrasyon tekniğinde ise, ergimiş metalin porların içine doğru HIP ile süzülmesiyle uygulanır. Bu durumda boşluk kesri yüzeyden içe doğru sürekli olarak değişen poroz bünye plazma spreyleneş hazırlanır. SS/Cu FAM bu teknik kullanılarak Tokashi tarafından üretilmiştir. Aşamalı boşluk kesrine sahip SS poroz malzeme farklı boyuttaki (~8-335 µm) SS316L tozlarının SS316L altlığı üzerine spreyleneş elde edilir. Elde edilen poroz spreyleneş bünye 1000 °C'ye, 1 saat vakumda ısıtılır ve daha sonra Cu'la beraber HIP yapılır (1100 °C ve 196 MPa, 0.5 saat). Son FAM, ergimiş Cu'ın spreyleneş bünyenin porlarının içine doğru sızdırıldığıında meydana gelir. Bu FAM'nin kesit alanı Şekil 3.2'de görülmektedir [41].



Şekil 3.2 Plazma spreyleneş poroz kaplama – ergimiş metal infiltrasyon tekniği ile hazırlanan SS/Cu FAM'nin ara kesiti.(SUS: paslanmaz çelik) [41]

Santrifüj sel güç, metal ile karıştırılmış seramik tozlarının, malzeme yoğunluk farkı yüzünden aşamalı kompozisyonel dağılım oluşturmasını sağlayabilir. Kalın halka duvarlı SiC/Al FAM santrifüj döküm tekniği kullanılarak Fukui ve ark. tarafından üretilmiştir. Bu teknikte, SiC tozu (10% hac.) ergimiş Al alaşımıyla 900 °C'de karıştırılmıştır. Bu ergimiş karışım dönen kalıp içine dökülmüş ve FAM üretmek için katılaştırılmıştır [42].

3.3 Katı Faz Metodları

FAM hazırlanmasında, toz metalurjik üretim prosesinde sinterleme en genel katı faz işlemidir. Bu işlem iki farklı başlangıç malzemesinin (örneğin toz yada fiber) sinterlenmeden önce uygun kompozisyonel dağılımını gerektirir. En genel metod, farklı kompozisyonlara sahip ince yaş şeritlerin hazırlanması ve daha sonra önceden tasarlanmış kompozisyonel dağılım profiline göre malzemenin kompozisyonunda adım adım artış sağlanması için bu şeritlerin lamine edilmesiyle elde edilir. Ancak son zamanlarda çeşitli kompozisyonel aşamalı karışım teknikleri, sürekli değişen kompozisyon eldesi için önerilmektedir [19].

3.3.1 Kompozisyonel Olarak Aşamalı Yaş Bünyelerin Elde Edilme

Metodları

Toz istifleme, toz infiltrasyon, çamur teknikleri kompozisyonel olarak aşamalı yaş bünyeleri elde etme metodlarındandır [19].

Toz istifleme tekniklerinde, presleme işlemi şu şekildedir: uygun malzemelerin kullanımı (örneğin polimerler, metaller yada seramikler) ile iki ya da daha farklı toz ya da fiber istenen kompozisyonel oranda karıştırılır. Karışım oranı dereceli olarak kalıp içinde değiştirilir. Daha sonra FAM yaş bünye elde etmek için basınç uygulanır [19].

Santrifüj tekniğinde, başlangıç tozlarının karışımı, hızlıca döndürülen santrifüjün merkezine verilir. Tozların karışım oranı bilgisayarla düzenlenir. Karıştırılmış tozlar, santrifüj kuvvetleri tarafından iç duvara çökeltilir. Karıştırılmış tozların konsantrasyonu aşamalı tabakanın daha iyi kararlılığı için, çöktürülmüş tabaka önceden ısıtılır ve sinterlenmeden önce sıcak wax injekte edilir. Bu teknik için FAM üretim aşamaları: soğuk kompaktlama, bağlayıcı giderme ve sinterleme şeklindedir. Bu metodu kullanarak, Cherrodi ve ark. ZrO_2 ve NiCr alaşımı tozlarını FAM üretmek için karıştırmışlardır. Yaş bünye 180 MPa'da soğuk preslenmiş ve 3 saat Argon atmosferinde 1400 °C'de bulk FAM elde etmek için sinterlenir [43].

Spreyleme tekniğinde, farklı karışım oranına sahip olan etanol-çözücü içindeki toz süspansiyonu, nözül kullanılarak önceden ısıtılmış altlık üzerine

spreylenir. Sonuç çöküntüler FAM yaş bünye elde etmek için kurutulur. Kawasaki ve ark. karışım süspansiyon akış oranının bilgisayar kontrolünü dönen pompalar kullanarak çalışmışlar ve istenen kalınlıkta FAM elde etmek için gerekli durumları bulup, PSZ/SS FAM'sini elde etmişlerdir [44].

Toz infiltrasyon tekniğinde ise, metalik kloridlerin hidrojen ile indirgenmesinden sonra, metalik ince tozlar sırasıyla kimyasal buhar reaksiyon tekniğiyle şekillendirilmiş ve seramik toz paketi içine doğru infiltre edilmektedir. Aşamaların kontrolü gaz akış hızı ve paketleme durumları değiştirilerek kolayca hazırlanabilir. Al_2O_3/Ni FAM bu teknik kullanılarak Mori ve ark. tarafından geliştirilmiştir. Ortalama tane boyutu 50 nm olan Al_2O_3 tozu, 100-150 μ m olan aglomeratelerin içine oluşturulmuştur ve bu aglomerateler, iç çapı 20 nm olan kuvars hücre içine 5 mm kalınlığında paketlenmiştir. Daha sonra metalik nikel monomerler (tek yapılı), nikel klorid tozun hidrojen tarafından indirgenerek Brownian hareketiyle koagule olması ve Al_2O_3 toz paket tabakasının içine infiltre olmasıyla oluşturulmuştur. Al_2O_3/Ni FAM karışım, isostatik olarak 100-300 MPa'da preslenmesi ve 3 saat 1300 °C'de sinterlenmesiyle elde edilir. Böylece çok iyi kontrollü kompozisyonel dağılım profili içeren FAM'ler oluşturulur [45].

Çamur tekniklerinden, alçı döküm tekniğinde; başlangıç tozları su, çözülebilen bağlayıcı yada çözücü bağlayıcı ile çamur oluşturmak için karıştırılır. Bu çamur daha sonra alçı döküm ile ince filme dönüştürülür. FAM yaş bünye bu filmlerin tabakalanmasıyla elde edilir. Örneğin lamine türü ZrO_2/Ni FAM Takebe ve ark. tarafından alçı döküm ile ve basınçsız sinterleme tekniği ile üretilmiştir. ZrO_2 ve Ni karışımlarını içeren sulu çamurlar ağırlıkça 1%(ağ.) amonyak bazlı poli elektrolit kullanılarak hazırlanmıştır. Sonuçta elde edilen çamurun toplam katı içeriği ağırlıkça 50%'dir. Yaş kompaktlar, bu çamurlar plastik kalıp içine dökülerek oluşturulmuştur. 12 tabakalı bu yaş kompaktlar 1400 °C'de iki saat sinterlenmiş ve sonuçta son bünyede çatlaklar görülmemiştir [46].

YSZ/SS FAM kaplama (kalınlığı 0.25 nm) çamur daldırma tekniği kullanılarak SS (paslanmaz çelik) çubuk üzerine Yamaoka ve ark. tarafından elde edilmiştir. Sentez işlemi için ilk önce YSZ ve SS tozları içeren etanol çamurlarından 5 farklı kompozisyon hazırlanmış ve daha sonra SS çubuğu bu çamur içine daldırılmıştır. CIP ve HIP'den sonra (196 MPa ve 1200 °C) son

YSZ/SS FAM elde edilmiştir. Bu metod eğik yüzeyler üzerine FAM kaplama oluşturmak için en uygun metoddur [47].

Şerit döküm tekniğinde, başlangıç tozlarını, bağlayıcıyı, plastikleştiriciyi, deflokulanı ve çözücüü içeren çamur eşit olarak altlık üzerine doktor blade aletini kullanarak şerit elde etmek için üzerinden çekilir. Her biri farklı kompozisyona sahip bu çoklu tabakalar kurutulur, bağlayıcı uzaklaştırılır ve FAM elde etmek için sinterlenir. Sinterleme esnasında çatlak oluşumunu engellemek için bağlayıcı içeriğinin ve gerekli toz tane boyutunun dikkatli bir şekilde ayarlanması gerekmektedir. Lamine türü (5 tabakalı) ZrO₂/Ni FAM Takemura ve ark. tarafından şerit döküm tekniği kullanılarak hazırlanmıştır [48].

FAM'ler sedimentasyon tekniği ve sonrasında sinterleme ya da sıcak presleme işlemiyle hazırlanabilir. Buradaki prensip seramik ve metal tanelerin arasındaki ya da süspansiyon içindeki büyük ve küçük taneler arasındaki sedimentasyon hızı farkından yararlanılarak üretim yapılmaktadır. Miller ve ark. [49] Al₂O₃/NiAl FAM elde etmek için 50:50 hacimsel oranında Al₂O₃ ve NiAl tozları karıştırmış ve sonrasında hemen çalkalayıp sedimentasyon kolonunda çöküntü elde etmişlerdir. Çözücü daha sonra buharlaştırılmış ve arta kalan kurutulmuştur. Numuneler daha sonra 4 saat, 1500 °C'de vakum altında Al₂O₃/NiAl FAM elde etmek için sıcak preslenir. Tanelerin yüzeyindeki nem ve çalkalama derecesi sonuçları önemli derecede etkilediği görülmüştür. Al₂O₃/W FAM'yi Chu ve ark. benzer yaklaşımı kullanarak üretmişlerdir [50].

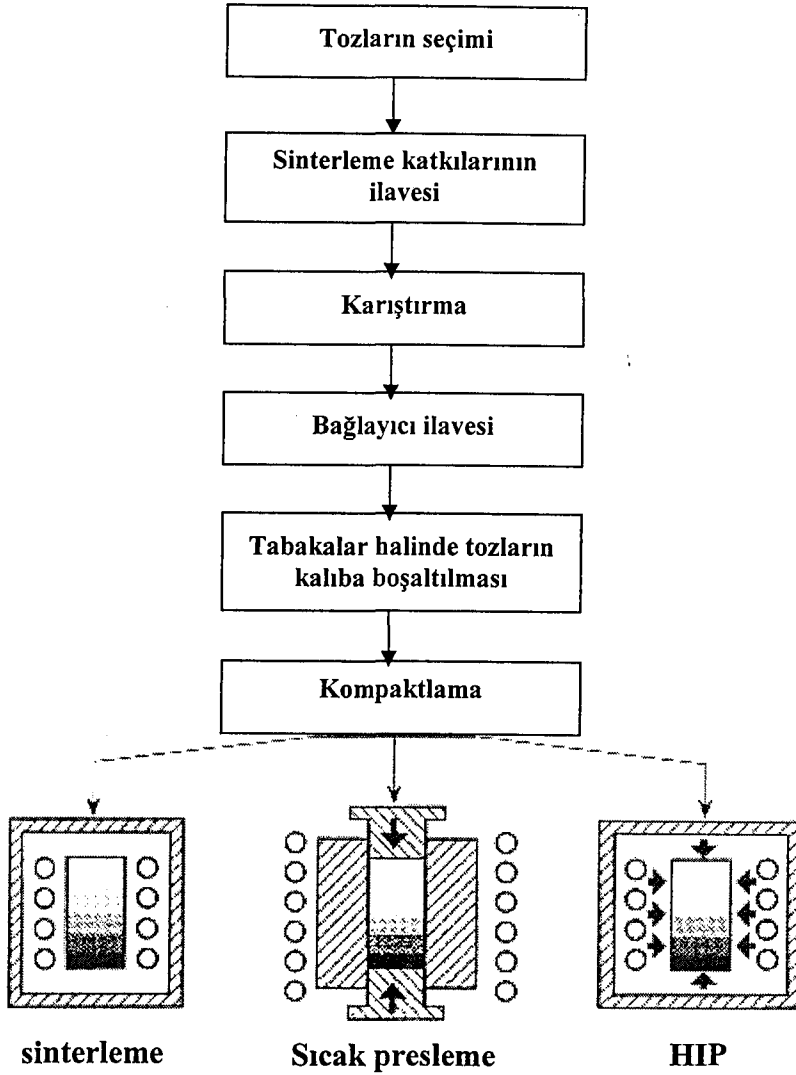
3.3.2 Sinterleme Metodları

Normal sinterleme ve yüksek basınçlı sinterleme, sıcaklık aşamalı sinterleme, plazma ile aktive edilmiş sinterleme teknikleri kullanılarak FAM'ler üretilmektedir [19].

Sinterlenmiş FAM'lerde iki farklı başlangıç tozunun sinterleme karakteristikleri farkı ve karışım oranı farkı nedeniyle çatlaklar görülebilir [19].

Rabin ve Heaps 6 tabakalı Al₂O₃/Ni FAM'sini toz prosesi metodu kullanarak hazırlamışlardır (Şekil 3.3) [51]. Aşamalı kompaktlar, toz karışımının kalıp içinde yayılması ve daha sonra CIP (140 MPa) yapılmasıyla üretilmiştir. Sinterleme 1400 °C'de, 3 saat, Argon atmosferinde ya da HP ile yaklaşık 1300

°C, 1 saat ve 10 MPa'dan düşük basınçta gerçekleştirilmiştir. En iyi özellikte FAM üretimi için toz tane boyut oranının dikkatli seçimi ve uygun kompozisyonel dağılım profiline hazırlanması gereklidir [51].



Şekil 3.3 Sinterleme ile FAM üretim akım şeması [51]

FAM hazırlamasında kullanılan başlangıç tozlarının sinterleme sıcaklıklarında büyük farklar varsa (örneğin seramik-metal sistem) her başlangıç tozunun farklı büzülme özellikleri nedeniyle tek sinterleme sıcaklığı kullanılarak iyi kalitede sinterlenmiş bünye elde edilememektedir. Bu problemi çözmek için yüksek sinterleme sıcaklığı gerektiren başlangıç tozunun olduğu kısım yüksek sıcaklıkta ve diğeri ise daha düşük sıcaklıkta sinterlenir. Böylece başarılı bir

sinterleme işlemi uygun görülen derece derece değişen sıcaklıkta yapılmalıdır. Derece derece değişen bu sıcaklığı elde etmek için lazer kaynağı kullanarak ya da kızıl ötesi ışın kaynağı kullanarak numunenin bir yüzüne numune sinterleme fırınıdayken ek bir ısı uygulanarak aşamalı sıcaklık değişimi sağlanabilir [19].

Aşamalı değişen sinterleme sıcaklığı kullanarak malzemeye aşamalı değişen yoğunluk vermek mümkündür. Kawasaki ve Watanabe silindirik PZT toz kompaktını havada 1 saat numunenin bir tarafını kızıl ötesi lamba ile ısıttılar ve numune yüzeyinden 5mm derinliğe 150 °C olarak aşamalı değişen sıcaklık uygulayarak sinterlemişlerdir. Sonuçta sinterlenmiş bünyenin üst kısmında yüksek yoğunluk ve diğer tarafta ise düşük yoğunluğun olduğu görülmüştür. Yoğunluk farkı malzeme içindeki piezoelektrik karakteristiklerin sürekli olarak değişimini sağlamıştır [21].

Plazma ile aktive edilmiş sinterleme tekniğinde, toz taneleri arasındaki boşluklara akımın boşalmasını başlatmak için anlık bir elektrik akımı uygulanır. Bu yük boşaltması (ısı üretimiyle) başarılı bir sinterleme sağlanabilir. Akım boşalması nedeniyle toz yüzeyi temizlenir ve aktive edilir. Bu metodla sinterleme oldukça kısa zaman gerektirir ve bundan dolayı tane büyümesini kontrol etmek oldukça kolaydır. Ayrıca bu metodun düşük ergime noktalı malzemelerin sinterlenmesi için uygun bir teknik olduğu Bennett ve ark. tarafından, bulunmuştur [52].

Bu tekniği kullanarak 8 tabakalı, lamine türü YSZ/SS410 FAM sistemi Omori ve ark. tarafından üretilmiştir. Bu sistemde başlangıç malzemelerinin sinterleme sıcaklıkları arasında büyük farklar vardır. Bu işlemde malzemenin SZ tarafı 1200 °C'ye, SS tarafı ise 1000 °C'ye ısıtılmıştır [53].

3.3.3 Kendinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS)

Bu teknik, oldukça yüksek hızda reaksiyon ürünlerini elde etmek için 2000-3000 °C'lerde ekzotermik reaksiyonlar ile gerçekleşir. Yüksek hızda reaksiyonlar nedeniyle atomların difüzyonu engellenir ve böylece aşamalı kompozisyon elde etmek mümkün olur. SHS prosesi süresince basınç (su basıncı, gaz basıncı vb.) uygulandığında yoğun kompozitler üretilebilir [19].

Radhakrishnan ve ark. karışım oranı 80:20 olan Ti ve B karışımına 20-30 % ağırlıkta Cu katılarak oluşturulan karışımı SHS tekniği kullanarak kompakt elde etmişlerdir. Yanma sentezi süresince ergimiş Cu gravite nedeniyle kompakt içinde sürekli olarak değişmiştir. HIP uygulanması ile (1080 °C, 140 MPa) sonuçta yoğun TiB₂/Cu FAM'sini elde etmişlerdir [54].

3.3.4 Martensitik Dönüşüm Tekniği

Watanabe ve ark. kristalografik dönüşüm kullanarak FAM hazırlamak için girişimde bulunmuşlardır. Plastik deformasyon ile östenit paslanmaz çelikteki paramagnetik faz (Fe-18-Cr-8Ni) ferromagnetik α' martensitik faza dönüşür. Martenzit miktarı artan deformasyon ile artar. Bundan dolayı deforme olmuş östenit paslanmaz çeliğin doyma (saturation) magnetizasyonu artan deformasyon ile artar. Bu özelliği kullanarak magnetik aşamalı özellik, homojen olmayan bir şekilde deforme olmuş paslanmaz çeliğe verilebilir [55].

3.3.5 Difüzyon ve Reaksiyon Teknikleri

Yeni geliştirilen piezoelektrik tepkileyici, farklı piezoelektrik sabitine sahip olan iki plakanın difüzyon bağlanması ile hazırlanmıştır. Bu işlem PZT/Pb (Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ sistemini kullanarak Kamai ve ark. tarafından yapılmıştır. İki plaka arasındaki kompozisyonel aşamalı ara tabakanın tepkileyici içindeki kalıntı gerilimleri azaltma eğilimi vardır, böylece çatlak oluşumu önlenir [56].

Bu tez çalışmasında farklı kompozisyonlardaki SiAlON seramiklerinin, tozların laminasyonu, şerit döküm yöntemiyle elde edilen farklı kompozisyonlardaki şeritlerin üst üste istiflenmesi, toz yatağı ve hızlı soğutma metodlarıyla fonksiyonel aşamalı olarak üretimi gerçekleştirilmiştir. FAM SiAlON seramiklerinin üretiminde bu yöntemlerin seçilmesinin amacı, ucuz olmaları ve SiAlON malzemesinin doğasından kaynaklanmaktadır.

4. SiAlON SERAMİKLERİ

SiAlON seramikleri birbirinden bağımsız olarak yapılan çalışmalar sonucunda Japonya'da Oyama ve Kamigaito (1971), İngiltere'de ise Jack ve Wilson tarafından bulunmuştur [57].

SiAlON, Si_3N_4 ve Al_2O_3 'ün oluşturduğu bir katı çözüldür. İçerdiği Si-Al-O-N elementlerinden esinlenerek bu ad verilmiştir ve α ve β olmak üzere iki temel polimorfu vardır. Bu sisteme sinterlemeye yardımcı olarak veya kristal yapıyı modifiye edici olarak bazı oksitler ilave edilmektedir. İlave edilen bu oksitler ile üretim esnasında veya son özelliklerde bazı parametreleri kontrol etmek mümkündür [2].

β -SiAlON, β - Si_3N_4 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 Si_3N_4 ve Al_2O_3 'ün oluşturduğu bir katı çözüldür. Al ve O'in Si_3N_4 mikroyapısına yerleşebilmesi Si-N ile Al-O bağ uzunlukları arasındaki benzerlikten kaynaklanmaktadır (0.174 nm ve 0.175 nm) [2].

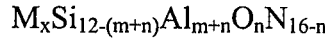
β -SiAlON'lar $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ formülüyle ifade edilir. Bu formülde z değeri katı çözülebilirliği göstermektedir ve 0-4.2 arasında değişmektedir. β -SiAlON seramikleri yüksek mukavemet ve düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olmakla beraber sahip oldukları mikroyapı nedeniyle kendinden takviyeli bir malzeme olarak yüksek tokluğa sahiptir (7-8 MPam^{1/2}). Isıl şok dirençleri farklı tür atomlardan oluşan α SiAlON'lara göre oldukça iyidir. Katı eriyiktir ve bütün katı eriyikler gibi düşük buharlaşma basıncına sahiptir. Bu nedenle sistemde düşük sıcaklıklarda cam oluşurabilme eğilimleri daha fazladır. Böylece sıvı faz sinterlemeleri Si_3N_4 'e oranla daha kolay olmaktadır ve yüksek yoğunluk sıcak preslemeye gerek kalmadan basınçsız sinterleme yoluyla elde edilebilir. Yoğunlaşma sıcaklığının düşük olması da tane büyümesine engel olur. Böylece küçük tane boyutuyla yüksek mukavemet sağlanır [2].

β -SiAlON'un atomik düzenlemesi β - Si_3N_4 ile aynı olduğundan mekanik ve fiziksel özellikler bakımından silisyum nitrüre benzerdir. Kimyasal olarak da Al_2O_3 'ün kimyasal özelliklerine sahiptir. Ancak sistemde yer değiştiren Al ve O miktarına bağlı olmaksızın SiAlON'daki Al, AlO_4 şeklinde, Al_2O_3 'deki Al ise

AlO₆ şeklinde bulunmaktadır. Bu nedenle SiAlON'daki Al ve O arasındaki bağ kuvvetleri Al₂O₃'deki Al-O bağlarına göre % 50 daha kuvvetlidir [2].

İkinci bir tip katı çözelti olan α-SiAlON, α-Si₃N₄ birim hücresi üzerine kurulu bir katı çözeltidir. Genel gösterimi M-Si-Al-O-N şeklindedir. Burada M; Li, Mg, Ca, Y, Ln (Yb ile Nd arasındaki tüm nadir elementler) gibi bir metal katyonunu temsil etmektedir. α-SiAlON'un birim hücresinde 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 ki 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 [2].

α-SiAlON'un genel gösterimi;



şeklindedir. Burada x, yapıya ne kadar metal katyonu girdiğini; m ve n değerleri ise Si₃N₄ yapısında meydana gelen yerdeğiştirmenin miktarını gösterir. x değeri m değerinin katyonun valans değerine bölünmesiyle elde edilir [2].

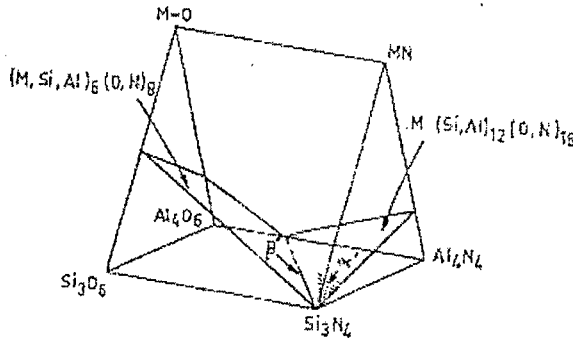
α-SiAlON'da sıvı faz sinterlemesiyle yoğunlaşır ancak α-SiAlON'u basınçsız sinterlemeyle yoğunlaştırmak β-SiAlON'dan daha zordur ve çoğu zaman sıcak presleme gerekebilir. α-SiAlON'un oluşumu esnasında yapıya metal katyonları girdiğinden sıvı faz miktarında azalma görülür. Yoğunlaşmayı zor kılan da bu özelliğidir. Fakat bu özellik yüksek sıcaklık mekaniksel özellikleri bakımından α-SiAlON'lara büyük avantaj getirmektedir. Ancak yoğunlaşmayı kolaylaştırmak için gerekenden fazla ilave oksit kullanılması durumunda yüksek sıcaklık özellikleri kötüleşecektir [2].

α-SiAlON eşeksenli tanelerden oluşması nedeniyle β-SiAlON'dan daha düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Aynı zamanda birbirinden çok farklı boyuta sahip atomlardan oluşması nedeniyle ısı iletkenlikleri düşük, dolayısıyla da ısı şok dirençleri β SiAlONa göre kötüdür [2].

Oksidasyon direncinin taneler arası camsı faza bağlı olduğunu düşünersek, α-SiAlON'lar, β-SiAlON'lara göre oldukça iyi oksidasyon direncine

sahiptirler. Ayrıca α -SiAlON'lar ABCDABCD... gibi karmaşık bir yapıya sahip oldukları ve c latis parametresi, β SiAlONun yaklaşık iki katı olduğundan sertliği β 'ya göre oldukça yüksektir [2].

α ve β -SiAlON seramiklerinin avantaj özelliklerini birleştirmek amacıyla α - β -SiAlON kompozitleri geliştirilmiştir. α -SiAlON ile β -SiAlON arasındaki faz ilişkisi Şekil 4.1'de görülmektedir ve incelendiğinde α ile β -SiAlON'ların dengede olabilecekleri anlaşılmaktadır. Burada hareketle üretim parametrelerini kontrol ederek α : β oranı ve mikroyapıyı kontrol etmek mümkündür [2].



Şekil 4.1 α ve β -SiAlON arasındaki faz ilişkisi [2]

α / β kompozit SiAlON'ların oluşumu için β SiAlON'ların oluşumundan daha yüksek sıcaklık istenir. Uzamış β taneleri mukavemet ve kırılma tokluğunun artırılmasına katkıda bulunurken, α tanelerinin miktarı sertliği belirler. Ayrıca oluşan malzemenin yüksek sıcaklık mukavemeti oldukça iyidir [58].

Farklı kompozisyonlarda malzeme elde edilmesinin sebebi Mandal ve arkadaşları tarafından ~ 1450 °C'den sonrasındaki ısıl işlemden sonra α -SiAlON \rightarrow β -SiAlON faz dönüşümüyle açıklanmıştır. Onlar, özellikle oksijence zengin SiAlON malzemelerinde sinterleme sıcaklığında α -SiAlON'un oluştuğunu ve kararlı hale getirildiğini ve 1450 °C deki ısıl işlem boyunca artan z değeri ile β -Si₃N₄'e dönüştüğünü söylemişlerdir. Sonuç olarak, bu malzemelerin hızlı soğutulması ile yüksek α içerikli yüksek sıcaklık faz kompozisyonu kararlaştırılabilmektedir (Sheu). Yavaş soğutma hızlarında α -SiAlON,

β - SiAlON'a dönüşmek için yeterli zamana sahip olacak ve sonuçta elde edilen SiAlON malzeme düşük α içerikli olacaktır. 1400 ve 1550 °C arasındaki $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümü genellikle iyi özellikler sağlamaktadır. Ancak uzun süreli ~1400°C de uygulama alanları için bu etkiler yararlı değildir [59].

α/β -SiAlON kompozitlerde uzamış β taneleri mukavemet ve kırılma tokluğunun artırılmasına katkıda bulunurken, α tanelerinin miktarı sertliği belirler. Ancak bu seramiklerde $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümü kompozisyonel tasarım ve mikroyapıda büyük dikkat gerektirir. Bu yüzden $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümünün doğacak problemleri ortadan kaldırmak için çalışmalar yapılmaktadır. Diğer bir problem ise kompozisyondaki AlN'ün hidrolize olma eğiliminden dolayı sulu ortamda toz üretimidir. Bu nedenle yeni malzeme gelişimine ihtiyaç duyulmaktadır. α - β SiAlON seramiklerinin mekanik ve termal özellikleri yakın zamanda geliştirilen fonksiyonel aşamalı malzeme üretim süreci ile daha da iyileştirilebilme potansiyeli mevcuttur [60].

SiAlON seramikleri mühendislik uygulamaları için yüksek potansiyele sahiptir. Bu seramiklerin en önemli özellikleri; kırılma tokluğu, sertlik, mukavemet, ısıl şok dayanımı, sürünme, oksidasyon direnci gibi mekaniksel özellikleridir [61].

SiAlON seramikleri yüksek sertlik (α -SiAlON, β - SiAlON'dan daha sert) ve aşınma direnci ile kesici uç ve öğütücü bilya olarak kullanılır. İyi yüksek sıcaklık dayanımı ile kimyasal kararlılık ile yüksek ısıl iletkenliği kaynak teknolojisinde ve motor parçalarında kullanım alanı bulmaktadır. Bu özelliklerin düşük yoğunluğuyla birleşimiyle (çeliğin yoğunluğunun yarısından daha az) ve uygun elektriksel özellikleri gaz türbin motorlarında, buji, valf olarak kullanım alanı yaratır. Ek olarak da ısıl şok dayanımı refrakter potası, nözül vb. olarak kullanımlarını sağlar. Ayrıca aşınma parçaları ve ekstrüzyon kalıplarında kullanım alanı mevcuttur [2].

5. ÇALIŞMANIN AMACI

Silisyum nitrür ve onun türevi SiAlON, yapısal seramikler alanında önemli bir rol oynamaktadırlar. Bu malzemeler yüksek aşınma direnci, yüksek tokluk, kimyasal kararlılık ve ısı dayanımı gerektiren uygulama alanlarında ticari öneme sahiptir. Bu süper özelliklerinden dolayı, SiAlON seramikleri yapısal uygulamalarda özellikle aşınma parçalarında kullanılmaktadır.

SiAlON seramiklerinin mekanik ve kimyasal özellikleri kompozisyon, mikroyapı ve kristal yapısına bağlıdır. Genellikle α -SiAlON'lar eşksen taneli olup yüksek sertlik, aşınma direnci gösterirken düşük kırılma tokluğu ve ısıl iletkenliğe sahiptirler. β -SiAlON'lar çubuksu taneli, yüksek kırılma tokluğu, iyi ısıl iletkenlik fakat α -SiAlON'a göre düşük sertlik gösterirler. Her iki SiAlON'un avantaj özelliklerini birleştirerek α ve β -SiAlON'lar arasında özellik gösteren α/β SiAlON kompozitleri geliştirilmiştir. Örneğin monolitik β -SiAlON ile kompozit α/β SiAlON'u karşılaştırdığımızda, kompozit daha iyi sertlik ve oksidasyon direnci ile kırılma tokluğu ve bükülme mukavemetinde β -SiAlON'a göre biraz azalış göstermektedir. Son yıllarda fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin gelişimi çalışmaları yapılmaktadır. Fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin monolitik α -SiAlON (düşük tokluk), monolitik β -SiAlON (düşük sertlik) ve α/β SiAlON kompozitlerine (α -SiAlONa göre düşük sertlik ve β -SiAlONa göre düşük tokluk) göre daha üstün özellikler gösterdiği bulunmuştur.

Bu çalışmada fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin: toz yatağı, hızlı soğutma ve laminasyon olmak üzere üç farklı metodla üretimi geliştirilmiştir. Bu metodların özellikle aşamalı tabaka kalınlığı bakımından kıyaslanması ve arayüzeylerin karakterizasyonu amaçlanmıştır. Bu malzemeler ile özellikle aşınma parçalarında daha iyi özellikler elde edileceği düşünülmektedir.

6. KONUYLA İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

6.1 Sm₂O₃ ile YOĞUNLAŞTIRILMIŞ α/β-SiAlON SERAMİKLERİNİN YOĞUNLAŞMA DAVRANIŞI ve REAKSİYON KİNETİĞİ

Mandal ve ark.nın [3] yapmış olduğu çalışmada asıl amaç, sinterleme esnasında ağırlık kaybını ve bozunmayı engellemek için AlN toz yatağı içerisinde sinterleme işlemidir. Sonuçta malzemenin yüzeyinde α-SiAlON fazında artış görülmüş ve daha iyi mekanik özellikler elde edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında, Sm₂O₃ ile yoğunlaştırılmış α/β-SiAlON seramikleri basınçsız olarak 1550 ile 1850 °C arasında, iki saat süre ile AlN toz yatağı içerisinde sinterlenmiştir. Bunun dışında Y₂O₃ ilavesinin sinterlemeye, nihai faz kompozisyonuna ve bükülme mukavemetine etkisi araştırılmıştır. α-SiAlON miktarı ile sertlik ve mukavemetteki değişim incelenmiştir.

Sonuç olarak basınçsız sinterleme tekniği ile, Sm kullanılarak yoğunlaştırılmış α/β-SiAlON seramiklerinin iyi özellikler gösterdiği görülmüştür. Aynı proses koşulları altında, daha fazla α-SiAlON fazı eldesi için tasarlanan malzemelerin yoğunluklarında azalma görülmüştür. Sm₂O₃ yerine az miktarda Y₂O₃ ilavesi ile yoğunlaşma ve mukavemette artış gözlenmiştir. α-SiAlON miktarının artışıyla sertlik değeri artarken mukavemette azalma olmuştur.

6.2 AŞAMALI MİKROYAPIYA SAHİP SiAlON SERAMİKLERİ

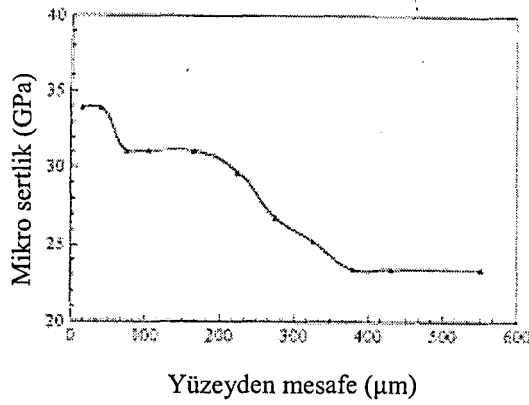
Chen ve ark. [4] tarafından yapılmış olan bu çalışmada, kompozisyon, mikroyapı ve özellikleri yüzeyde sert α-SiAlON'dan iç tarafta tok β-SiAlON'a aşamalı olarak değişen SiAlON seramikleri üretimi toz yatağı metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada β-SiAlON toz kompozisyonundaki sinterlenmemiş numuneler yüzeyde α-SiAlON oluşumunu sağlayacak toz yatağı içerisine gömülerek 1700-1800 °C sıcaklık aralığında, 60-90 dakika sürelerle, 25-35 MPa basınç altında saf nitrojen atmosferinde sinterlenmişlerdir.

Fonksiyonel aşamalı SiAlON seramikleri için tokluğun numunenin iç kısmında monolitik β-SiAlON numunesiyle aynı özellikte olduğu ve numunenin

yüzeyinin iç tarafa göre daha sert olduğu görülmüştür. Sinterleme sonrasında XRD ölçümleri ile yüzeyde 90% α -SiAlON fazı olduğu elde edilmiştir.

Mikro sertlik ölçümleri sonrasında (Şekil 6.1) aşamalı tabaka kalınlığı profili elde edilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere mikro sertlik değeri yüzeyde α -SiAlON'ca zengin bölgeden iç tarafa doğru gidildikçe aşamalı olarak azalmıştır. Yüzeyde sertlik HV0.1=34 GPa olup monolitik α -SiAlON malzemedeki (HV0.1=32.5 GPa) nispeten daha yüksektir. Fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiğin iç tarafı monolitik β -SiAlON ile aynı mikro sertlik değerine sahip olduğu görülmüştür.

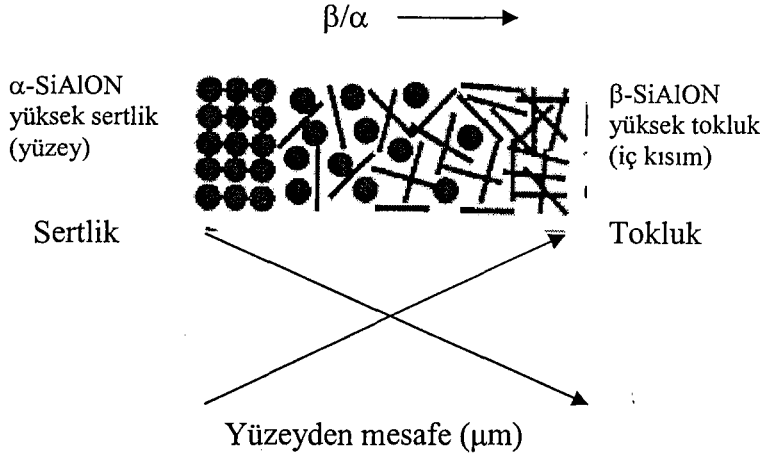


Şekil 6.1 Malzeme kalınlığı boyunca değişen sertlik değeri [4]

Sinterleme sonrasında, numuneler dağılıp arakesitleri için mikroyapı incelemeleri SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Malzeme boyunca mikroyapı analizleri sonrasında yüzeyde sadece eşeksenli α taneleri, yüzeye yakın bölgelerde hem eşeksenli hem de çubuksu taneler ve yüzeyden iç tarafa doğru gidildikçe çubuksu β tanelerinin sayısında artış gözlenmiştir. Yüzeyden 0.5 mm derinlikte (iç tarafta) sadece çubuksu β taneleri mevcuttur.

Aşamalı SiAlON seramiklerinin β -SiAlON yaş numune kullanılarak eldesinde sinterleme parametreleri dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Aşamalı yüzey tabakasının kompozisyonu özel toz yatağı tekniği ile kontrol edilebilir. Yaş numune etrafındaki toz yatağı ve atmosfer yaş numune ile reaksiyona girer ve reaksiyonların ilerlemesiyle insitu olarak aşamalı SiAlON

seramiklerinin üretimi mümkündür. Şekil 6.2’de olay şematik olarak özetlenmektedir.



Şekil 6.2 Kompozisyon ve mikroyapıya bağlı olarak malzeme kalınlığı boyunca değişim [4]

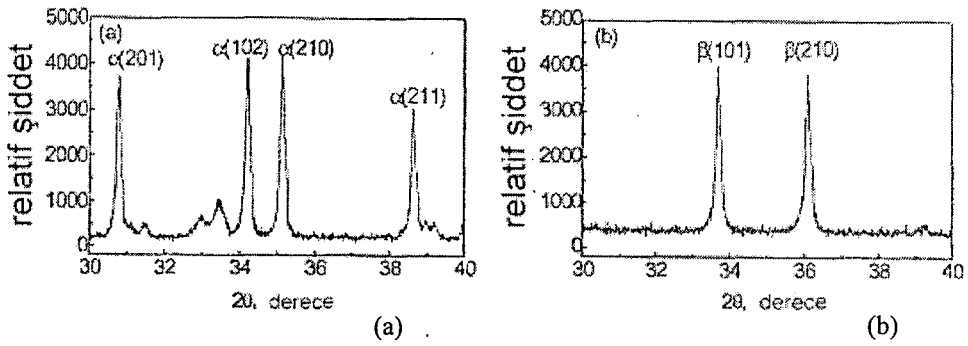
Sonuç olarak fonksiyonel aşamalı SiAlON seramikleri toz yatağı metodu ile Chen ve ark. tarafından gerçekleştirilmiştir. Yüzeyde sertliği yüksek α -SiAlON fazı ve iç tarafta tokluğu yüksek β -SiAlON fazı ile elde edilen malzeme kesici uç ve aşınma parçaları uygulamaları için uygun aday olabileceği düşünülmüştür. Ancak bu çalışmada elde edilen geçiş bölgesi sertlik ölçüm sonuçlarına göre 300 μm ile sınırlıdır.

6.3 SiAlON SERAMİKLERİNİN YÜZEY MODİFİKASYONU

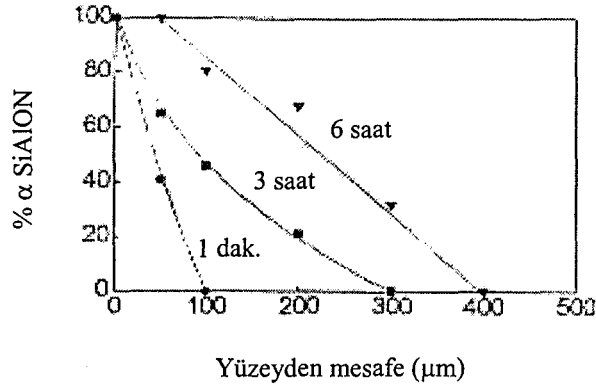
Fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretimi yüzey modifikasyonu tekniği (toz yatağı metodu) kullanılarak Kang ve Jiang [5,6] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla farklı kompozisyonlardaki SiAlON toz yatağı ve toz kompaktı sinterleyerek SiAlON’un in-situ yüzey modifikasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmada β -SiAlONun iki tür yüzey modifikasyonu denenmiştir. Birincisi, β -SiAlON üzerine α -SiAlON modifikasyonu ki bu sertlik ve aşınma direncinin iyileştirilmesi için yapılmıştır. Bir diğeri ise O-SiAlON ile yüzey modifikasyonudur ve oksijen direncinin iyileştirilmesi için yapılmıştır.

a) β -SiAlON Üzerine α -SiAlON Oluşumu

73.5 Si₃N₄- 13.2 AlN- 6.9 Al₂O₃- 6.4 Y₂O₃ (ağ.%) olan β -SiAlON kompakt kompozisyonu ile 83.1 Si₃N₄- 9.4 AlN- 7.5 CaO (ağ.%) olan α -SiAlON toz yatağı kompozisyonu yüzey modifikasyonu için hazırlanmıştır. Şekil 6.3'de yüzeyin ve yüzeyi modifiye edilmiş olan kompakt β -SiAlON'un XRD sonuçları görülmektedir. Şekil 6.4'de ise 1600°C'de farklı izotermal bekleme zamanlarında yüzeyden içe doğru α -SiAlON değişim miktarı görülmektedir. α -SiAlON miktarı yüzeyde %100'den içe %0'a değişmekte ve modifiye edilmiş tabakanın kalınlığı artan izotermal bekleme zamanı ile arttığı görülmüştür.



Şekil 6.3 XRD paternleri (a) yüzey, (b) yüzeyi modifiye edilmiş β -SiAlON kompakt [6]

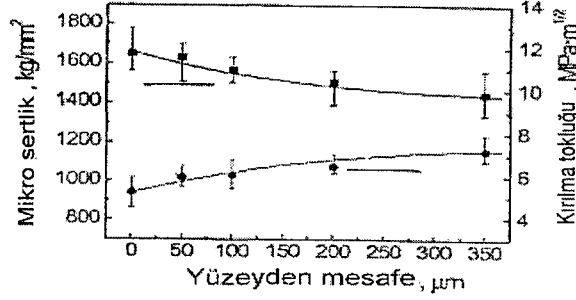


Şekil 6.4 Sinterleme esnasında farklı bekleme zamanlarına göre β -SiAlON kompakt üzerinde % α -SiAlON oluşum miktarı [6]

Ayrıca toz yatağı ve toz kompaktının sinterleme katkıları farklı seçilerek (α için CaO ve β için Y₂O₃) yüzeyden içe doğru Ca miktarının değişimini analiz etmişlerdir.

Toz yatağından kompakta malzeme transferi ya kompakt içindeki sıvı faz yardımıyla elementlerin difüzyonu ya da toz yatağından kompakta sıvı akışıyla gerçekleşebileceği düşünülmüştür. İkinci mekanizmanın gerçekleşmesi daha muhtemeldir. Çünkü deney sonuçlarına göre; 1) Ön izotermal bekleme (1600 °C) yapılmadan kompaktın 1750 °C de sinterlenmesi yüzey modifikasyonuna sebep olmamış, 2) Sinterlenmiş yoğun β -SiAlON'un tekrar sinterlenmesi β -SiAlON'un yüzeyini modifiye edemediği görülmüştür. Bu sonuçlar, α SiAlON tabakasının oluşumunu direkt olarak β -SiAlON ve α -SiAlON toz yatağı arasındaki kimyasal reaksiyondan kaynaklanmadığı göstermiştir. Toz yatağından kompakta malzeme transferi ön sinterleme sırasında olduğu düşünülmüştür. Toz yatağında sıvı faz oluştuğunda kütle transferi sıvı akışıyla ve/veya gaz faz taşınımıyla olabilir. Kompaktaki por kapillerinin boyutu toz yatağındakinden çok daha küçük olduğu için toz yatağında oluşan sıvının β -SiAlON kompakta sızacağı düşünülür. Sıvının sızma derinliği ön sinterleme zamanıyla belirlenmektedir. Ancak sıvı fazın yüksek viskozitesi nedeniyle sıvı akışı sınırlanabilir. Bu nedenle kompakt içindeki katı taneler ile reaksiyon sınırlanabilir. Sıvının buhar basıncı kütle transferini sağlayacak düzeydeyse buhar faz taşınımı etkili olabilir. Ancak gaz faz taşınımı yeterli buhar basıncında bile önemsiz olabilir. Çünkü taşınım her iki yönde (toz yatağından kompakta ve tam tersi) olmalıdır.

Toz yatağından taşınan malzemenin kimyasal kompozisyonu α -SiAlON ile dengede olduğu için, α -SiAlON taneleri ön sinterleme ve sinterleme esnasında oluşur. Sonuçta bu olay, β -SiAlON yüzeyi üzerinde α -SiAlON tabakası oluşumuna sebep olur. Toz yatağından malzeme taşınımı esnasında, β -SiAlON yüzeyinin son kompozisyonunun yeri toz yatağı ve β -SiAlON kompozisyonu tarafından belirlenir. Yüzeyden iç tarafa değişen α -SiAlON içeriği ile; sertlik, yüzeyde maksimum derecede ve yüzeyden iç tarafa doğru dereceli olarak azalmıştır. Kırılma tokluğu ise sertliğin tam tersi yönde artış göstermiştir (Şekil 6.5).



Şekil 6.5 Numune kalınlığı boyunca değişen sertlik ve kırılma tokluğu değerleri [6]

Yüzeyi modifiye edilmiş β -SiAlON'un, monolitik β -SiAlON'a göre yüksek sertlik, aşınma direnci ve oksidasyon direnci gösterirken kırılma tokluğunu muhafaza ettiği görülmüştür. Ancak bükülme mukavemetinde biraz azalma görülmüştür. Bunun nedeni, α -SiAlON tabakasında çekme gerilimleri oluşumundan kaynaklandığı düşünülmüştür. Çünkü α -SiAlON'un ısıl genleşme katsayısı ($\alpha_{\alpha\text{-SiAlON}}=3.7 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), β -SiAlON'un ($\alpha_{\beta\text{-SiAlON}}=3.1 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) ısıl genleşme katsayısından büyüktür.

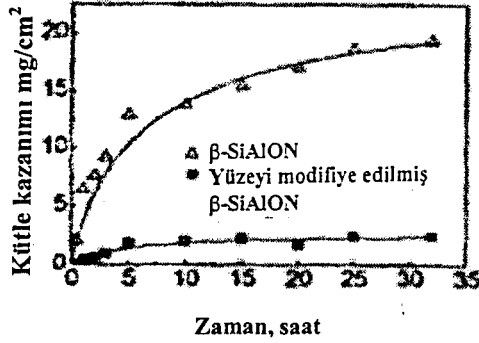
Sonuç olarak, β -SiAlON'un α -SiAlON ile yüzey modifikasyonu yapılarak iyileştirilmiş aşınma ve oksidasyon direnci ile uygulama alanları genişletilmiştir.

b) β -SiAlON Üzerine O-SiAlON Oluşumu

Kompakt β -SiAlON, iki çeşit O-SiAlON tozuyla ($x=0$ ve $x=0.1$) yüzey modifikasyonu çalışması yapılmıştır. Sonuçta yüzey modifikasyonunun sadece $x=0$ kompozisyonu için olduğu görülmüştür. $x=0.1$ kompozisyonu için numune yüzeyinde O-SiAlON oluşmamıştır.

Toz yatağındaki ve yaş kompaktaki faz oluşumları, yüzey modifikasyonu mekanizması olarak sıvı akışı ile olmaktadır. Toz yatağındaki O-SiAlON oluşumu hızlı olduğunda, toz yatağındaki SiO_2 'ce zengin sıvı ısıl işlem sırasında harcanır ve kompakta sıvı akışı sınırlıdır. Toz yatağındaki O-SiAlON oluşumu yavaş olduğunda ise, SiO_2 'ce zengin sıvının bir hayli miktarı ısıl işlem sırasında toz yatağında muhafaza edilir ve böylece sıvı yaş kompakta süzülebilir ve böylece yüzey modifikasyonuna katkıda bulunur.

Şekil 6.6'da yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş β -SiAlON'un 1350 °C' de havada kütle kazanımı grafiği görülmektedir. Yüzeyi modifiye edilmiş β -SiAlON'un oksidasyon direncinin daha yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 6.6 β -SiAlON'un ve yüzeyi O-SiAlON ile modifiye edilmiş β -SiAlON'un oksidasyon sırasında kütle kazanım grafikleri

Sonuç olarak yüzey modifikasyonu tekniği ile üretilen SiAlON'ların geleneksel olarak sinterlenmiş olan SiAlON'lardan daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu görülmüştür ve bu sayede uygulama alanları daha da genişleyeceği düşünülmektedir.

Yüzey modifikasyonu tekniği ile foksiyonel aşamalı SiAlON seramikleri üretilmesine rağmen bu yöntemin bazı dezavantajları olduğu görülmektedir. Bunlardan birincisi, yüzey modifikasyonu ile üretim için özel bir sinterleme işlemi gerekmektedir. Ön sinterleme sırasında izotermal bekleme zamanıyla yüzey modifikasyon kalınlığının değiştiği bilinmektedir. İzotermal bekleme zamanı ne kadar fazla ise tabaka kalınlığı o kadar fazla olacağından, malzemede tane büyümesine ve bunun sonucunda da mukavemet azalışına sebep olabilir. Diğer bir dezavantajı ise her numune için yeni toz yatağı hazırlanması gerekliliğidir. Bu yüzden bir hayli emek yoğun bir süreçtir. Ayrıca, hazırlanan malzeme kesici uç uygulamalarında kullanılacaksa kullanımdan önce malzeme taşlanacağı için yüzeyde oluşan tabaka taşlanma esnasında gideceğinden istenen performans elde edilemeyecektir. Bu nedenle alternatif üretim yöntemleri geliştirilmelidir.

6.4 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -SiAlON DÖNÜŞÜMÜ ile ÖZELLİKLERİN KONTROLÜ

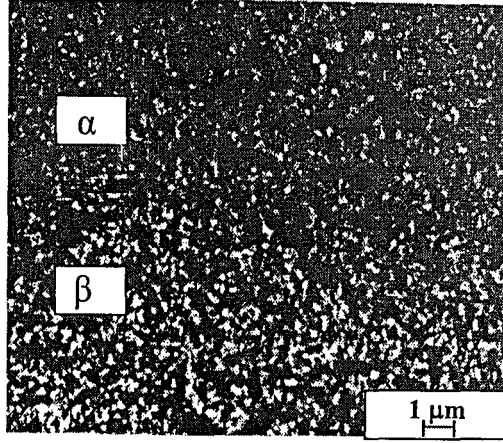
Mandal ve Thompson'ın [7] yaptığı çalışmada asıl amaç fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretimi değil mekanik özelliklerin sinterleme sonrasında ısı işlem (hızlı soğutma) ile iyileştirilmesidir.

Bu çalışma kapsamında, $(Y,Ln)_{0.053}Si_{1.77}Al_{0.24}O_{0.35}N_{2.42}$ ve $(Y,Ln)_{0.053}Si_{1.71}Al_{0.32}O_{0.27}N_{2.47}$ kompozisyonları hazırlanmıştır. Kompakt haline getirilen tozlar bor nitrür toz yatağı içerisine konulup grafit pota içerisinde sıcak izostatik pres (HIP) ve basınçsız sinterleme yöntemiyle sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Basınçsız sinterleme işlemi 240 dm^3 hacmindeki oldukça büyük üretim fırınında 1775 ve 1825 °C'lerde iki saat süreyle yapılmıştır. Fırın hacmi geniş olduğu için, soğutma hızı oldukça yavaş olup tane sınırı camsı fazın kristalleşmesini engellemek için yetersiz olduğundan numuneler sinterleme sonrasında aynı sıcaklıklarda 15 dakika süre ile küçük bir fırında tekrar sinterlenmiş ve hızlı bir şekilde (2 dakikada) 900 °C'ye daha sonra ~ 100 °C/dak. ile oda sıcaklığına soğutulmuştur. Bu yolla, kristal tane sınır fazları tekrar ergiyip soğutma esnasında cama dönüşecektir ve oksinitrür fazlarının kristalizasyonu engellenecektir. XRD analizleri sonrasında bütün numunelerde $\alpha:(\alpha+\beta)$ oranının arttığı görülmüştür. Hızlı soğutma esnasında ~ 1600 °C'de küçük β -SiAlON taneleri α -SiAlON'a dönüşmüş ve böylece mukavemet muhafaza edilerek sertlikte artış elde edilmiştir.

6.5 SPARK PLAZMA SİNERLEME TEKNİĞİ ile LAMİNE ve FONKSİYONEL AŞAMALI MALZEMELERİN HAZIRLANMASI

Shen ve Nygren [8] tarafından yapılmış olan çalışmada spark plazma sinterleme tekniği ile fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Spark plazma sinterleme (SPS) tekniği hızlı sinterleme işlemi için etkili olduğundan oldukça ilgi uyandıran bir tekniktir. Bu işlemde başlangıç tozları karbon kalıp içerisinde tek eksenli preslenir ve beraberinde DC voltaj uygulanır. Akım karbon kalıp içerisine ve numuneye iletilir ve böylece numune hem alttan hemde üstten ısıtılırki çok hızlı ısıtma hızları uygulanabilir Bu teknik toz kompaktın düşük sıcaklıklarda ve kısa zamanda yoğunlaşmasına imkan tanır.

Fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretiminde 200 °C/dak. ısıtma hızı uygulanmasıyla geçici düşük sıcaklık fazlarının oluşumu engellenmiş ve geçici sıvı faz ile ~1300 °C'nin üzerinde kompakt numunenin termodinamik olarak kararlı fazlar oluşmadan önce tamamen yoğunlaşma sağlanmıştır. Bu çalışmada SEM analizleri sonrasında (Şekil 6.7) keskin bir geçiş bölgesi gözlenmiştir. Ayrıca yapılan bu çalışma yeterli bilgi içermemektedir.

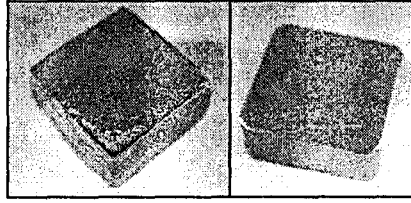


Şekil 6.7 α - β -SiAlON FAM'nin SEM görüntüsü [8]

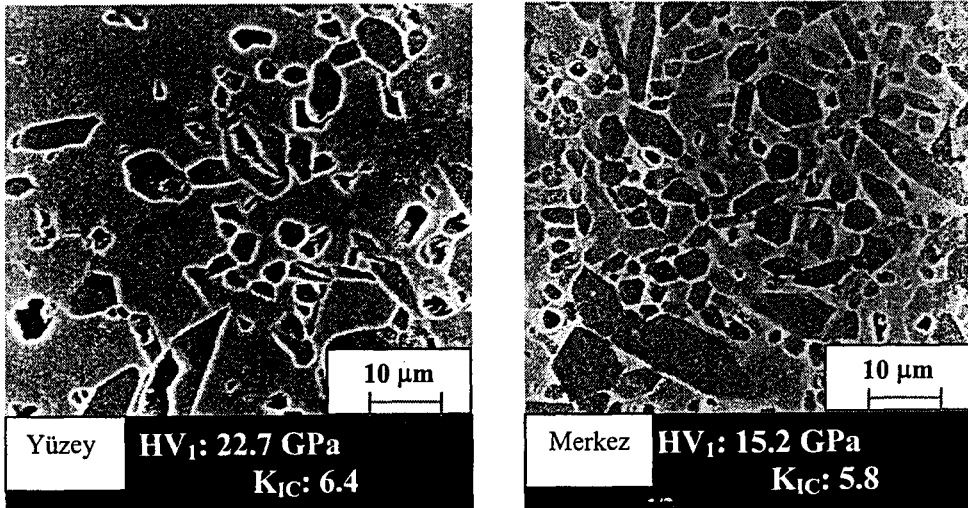
6.6 KESME PERFORMANSININ İYİLEŞTİRİLMESİ İÇİN AŞAMALI YAPIDA SiAlON'lar

Bulic ve ark.nın [9] yaptığı çalışmada infiltrasyon yoluyla aşamalı yapıda SiAlON seramiklerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla başlangıç olarak α/β -SiAlON kompozisyonu (79.02 %ağ. Si_3N_4 , 8 %ağ. Al_2O_3 , 8.24 %ağ. AlN, 4.25 %ağ. Y_2O_3) seçilmiştir. Bu tozlar polietilen şişe içerisinde, Si_3N_4 bilyalarla, izopropil alkol ortamında 24 saat karıştırılmış sonrasında 25 μm altında eleme yapılmıştır. Tozlar 80 °C'de kurutularak 100 MPa basınç altında soğuk izostatik presleme yapılmıştır. Yaş kompaktlar için nitrojen atmosferinde 1600 °C'de 1 saat süre ile basınçsız sinterleme yapılmıştır. Ön sinterleme yapılmış malzemeler yaklaşık 50 % poroziteye sahiptir. Özel bir kimyasal çözelti poroz numunelere infiltre edilmiş, kurutma işlemi yapılarak sıcak presleme yöntemi ile 30 MPa tek eksenli basınç uygulanarak, 0.1 MPa nitrojen gaz basıncı altında 1780 °C'de, 2 saat süre ile sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

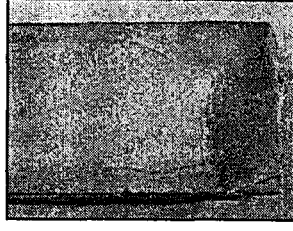
Yüzey işlemleri sonrasında 12mm×12mm boyutlarında kesici uç uygulaması için uygun boyutta numuneler elde edilmiştir (Şekil 6.8). Sinterleme sonrasında tamamen yoğun (3.20 g/cm^3) numuneler elde edilmiştir. Mikroyapı incelemeler için numunenin merkezi ve yüzeyi arasındaki farkı görmek amacıyla numuneler kesilmiştir. Şekil 6.9'da numunelere ait mikroyapı görüntüleri görülmektedir. Yüzey α -SiAlON'ca zengin eşeksenli tanelerden ve merkez β -SiAlON'ca zengin çubuksu tanelerden oluşmaktadır. İki bölge arasında dereceli olarak değişim gözlenmektedir. Ayrıca bu değişim gözle de açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 6.10). Sertlik ölçümleriyle (HV1) yüzeyde 20 GPa Vickers sertliği elde edilirken, iç tarafta 16 GPa elde edilmiştir (Şekil 6.11). Malzemenin sertlik değeri merkezden yüzeye doğru artarken kırılma tokluğu azalmıştır (merkez: $6.4 \text{ MPam}^{1/2}$, yüzey: $5.8 \text{ MPam}^{1/2}$). Bu sonuçlarda yüzeyde α -SiAlON miktarının arttığını göstermiştir. XRD analizleri neticesinde $\alpha:(\alpha+\beta)$ oranının $\sim 87\%$ olduğu ve yüzeyde α modifikasyonu olduğu görülmüştür.



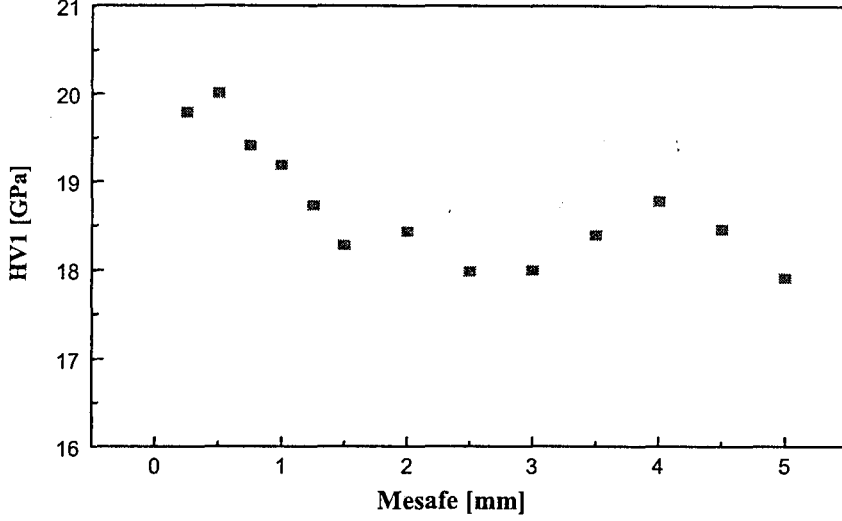
Şekil 6.8 Sinterleme sonrasında yüzey düzgünlüğünün eldesi için taşlama işlemi yapılmış SiAlON kesici uç



Şekil 6.9 FAM SiAlON seramiğe ait mikroyapı görüntüsü (1000X)



Şekil 6.10 Yüzyden merkeze doğru değişen aşamalı yapı



Şekil 6.11 FAM SiAlON seramiği için malzeme kalınlığı boyunca değişen sertlik değerleri

Gerçekleştirilen bu çalışmada fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretimi infiltrasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Ancak kullanılan kimyasal çözelti ve malzeme kalınlığı boyunca faz değişimine dair herhangi bir veri olmayışı nedeniyle yeterli bilgi içermemektedir. Ayrıca prosesin tekrar edilebilir olmayışı bu yöntemin sakıncaları arasındadır.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, laminasyon, toz yatağı ve hızlı soğutma metodları ile fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Her bir metod için malzeme üretim süreçleri ayrı ayrı anlatılacaktır.

Laminasyon yöntemiyle FAM SiAlON seramiklerinin üretimi iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Birinci metod, nihai üründe elde etmek istediğimiz özellikler düşünülerek iki farklı toz kompozisyonunun üst üste istiflenerek, tek eksenli pres kullanılarak şekillendirilme prosesini içerir. İkinci metod ile şekillendirme ise şerit döküm yöntemiyle üretilen beş farklı kompozisyondaki (α : β oranlarında) şeritlerin üst üste istiflenerek preslenmesidir.

Toz yatağı yöntemiyle FAM SiAlON seramiklerinin üretimi için, β -SiAlON kompozisyonundaki numunelerin yüzeyinde α -SiAlON oluşumunu sağlayacak iki farklı toz kompozisyonu seçilmiştir.

Hızlı soğutma metoduyla FAM SiAlON seramiklerinin üretimi için, β -SiAlON kompozisyonundaki ve AlN:BN toz yatağı içerisinde sinterlenmiş β -SiAlON kompozisyonundaki numuneler, hızlı soğutma özelliğine sahip cam fırınına konularak $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümünün engellenmesiyle yüzeyde α -SiAlON oluşumu sağlanmıştır.

7.1 Kullanılan Hammaddeler

Bu tez çalışması sırasında kullanılan tozların spesifikasyonları Çizelge 7.1'de verilmektedir. Kompozisyon hesaplamaları yapılırken oksit dışı tozların (Si_3N_4 ve AlN) yüzeyinde bulunan oksit tabakalar da göz önünde bulundurulmuştur. Yoğunlaştırmaya yardımcı olmak ve/veya kristal yapıyı modifiye edici olarak CaO, Y_2O_3 ve Sm_2O_3 sinterleme ilavesi olarak kullanılmıştır. CaO, $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümünü engellemede, Y_2O_3 , α -SiAlON'un kararlılığını arttırmak ve dolayısıyla sertliği arttırmada, Sm_2O_3 , ise çubuksu β -SiAlON tane oluşumunu sağlamak ve kırılma tokluğunu arttırmada büyük rol oynar. İlave edilen bu oksitler ile üretim esnasında veya son özelliklerde bazı parametreleri kontrol etmek mümkündür. Fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretiminde, her bir yöntem için tasarlanan başlangıç toz kompozisyonları Çizelge 7.2'de ve her bir yöntem için kullanılan toz

kompozisyonlara ait faz miktarları Çizelge 7.3’de verilmektedir. B1 ve S2 kodlu numuneler aynı kompozisyonda olup, şeritlerin istiflenmesi yönteminde kompozisyonlar için S kodu kullanıldığından, aynı kompozisyon tekrar edilmiştir.

FAM SiAlON seramiklerinin şerit döküm tekniği ile üretiminde, esnek şeritler elde etmek için başlangıç toz kompozisyonu haricinde, bağlayıcı, plastikleştirici, deflokulant ve çözücü sistemleri kullanılmıştır. Bu malzemelere ait spesifikasyonlar Çizelge 7.4’de verilmektedir.

Çizelge 7.1. Kullanılan tozlar ve özellikleri

<i>Malzeme</i>	<i>Ticari İsim</i>	<i>Safsızlıklar ve Yüzey Oksitleri</i>	<i>Fazlar</i>
Si_3N_4	UBE (E-10)	1.4 ağı.% O	% 95 α - Si_3N_4 % 5 β - Si_3N_4
Al_2O_3	Alcoa (A16SG)	0.08 ağı.% Na_2O 0.03 ağı.% SiO_2 0.03 ağı.% CaO	% 100 Al_2O_3
AlN	H Type Tokuyama Corp. Japan	1.6 ağı.% O	% 100 AlN
Sm_2O_3	Stanford Materials Corp.	99.9 ağı.% saf	% 100 Sm_2O_3
CaCO_3	Reidel-de Haen	99.75 ağı.% saf	% 100 CaCO_3
Y_2O_3	H.C. Starck Berlin	99.9 ağı.% saf	% 100 Y_2O_3
BN	H.C. Starck Berlin	% 99.9 BN	% 100 BN

Çizelge 7.2. Hazırlanan toz kompozisyonları (Ağ.%)

	B1	B2	A75	S2	S4	S5	S7	S8	A-T	AB-T
Si_3N_4	83.4	83	86.1	83.4	91.81	89.4	86.99	84.58	83	-
Al_2O_3	6.24	6.24	-	6.24	-	-	-	-	6.24	-
AlN	4.74	4.74	7.56	4.74	3.78	5.4	7	8.64	4.74	50
Y_2O_3	6	5.46	5.686	6	4.41	5.2	4.568	6.7	2.37	-
Sm_2O_3	-	0.467	0.486	-	-	-	-	-	3.65	-
$CaCO_3$	-	0.075	0.139	-	-	-	-	-	-	-
BN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50

Çizelge 7.3 Her bir yöntem için, kullanılan toz kompozisyonlarına ait faz miktarları

<i>Laminasyon Metodu</i>		<i>Toz Yatağı Metodu</i>	<i>Hızlı Soğutma Metodu</i>
Tozların istiflenmesi	Şeritlerin istiflenmesi		
B1 (80β:20α)	S8 (15β:85α)	B1 (80β:20α)	B1 (80β:20α)
B2 (80β:20α)	S7 (30β:70α)	A-T (100α)	
A75 (25β:75α)	S5 (45β:55α)	AB-T	
	S4 (60β:40α)		
	S2 (80β:20α)		

Çizelge 7.4 Şerit döküm prosesinde kullanılan ilavelere ait spesifikasyonlar

<i>Fonksiyon</i>	<i>Malzeme</i>	<i>Molekül Ağ (g/mol)</i>	<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>
Dağıtıcı	STPP	1	0.4-1
Bağlayıcı	PVB	40000-70000	1.08
Plastikleştirici	PEG	380-420	1.13
Plastikleştirici	DBP	278.34	1.04
Çözücü	MEK	72.11	0.805
Çözücü	EtOH	47	0.789

7.2 Laminasyon Metodu

Bu çalışmada FAM SiAlON seramiklerinin laminasyon tekniğiyle üretiminde iki farklı toz kompozisyonunun üst üste konularak preslenmesi ve şerit döküm yöntemiyle üretilen esnek şeritlerin istiflenmesi şeklindedir.

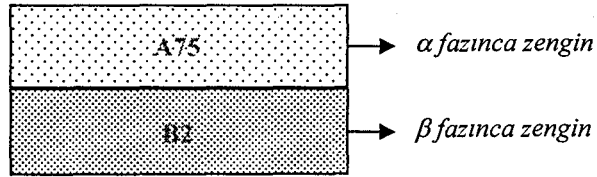
7.2.1 Tozların İstiflenmesi

7.2.1.1 Toz Hazırlama

SiAlON kompozisyonları yaş öğütme tekniğiyle, izopropil alkol ortamında, Si_3N_4 bilyalar yardımıyla, Fritsch firmasına ait Pulverisette 5 model aksel bilyalı değirmende hazırlanmıştır. Karıştırma işlemi 1.5 saat süreyle 300 dev./dk. hızla gerçekleştirilmiştir. Karıştırma sonrası elde edilen çamur, alkolden arındırmak amacıyla, sıcaklık ve dönme hızı kontrol edilerek, Laborta firmasına ait 4003 model döner kurutucuda kurutulmuştur. Dönme hızı 50 dev./dk ve su sıcaklığı 55 °C tutulmuştur. Kurutulan tozlar 250 μm 'lik elekten geçirilerek, kompakt haline getirilmek üzere hazırlanmıştır.

7.2.1.2 Şekillendirme

B2 ve A75 toz kompozisyonları, lamine türü FAM SiAlON seramiklerinin üretimi için, önce birinci toz kompozisyonunun tek eksenli pres içerisine doldurulup üzerine düzeltildikten sonra (iki ayrı toz sisteminin birbirine karışmasını engellemek için) ikinci toz kompozisyonu pres içerisine boşaltılarak 25 MPa basınç altında ön şekillendirme yapılmıştır. Bu yöntemin basit gösterimi Şekil 7.1'de verilmiştir. Lamine türü FAM üretmek için eşit miktarda toz kullanılmıştır. Ayrıca ön şekillendirme sonrasında numuneler, yaş yoğunluğu arttırmak için 300 MPa basınç altında soğuk izostatik preslenmesi yapılmıştır.



Şekil 7.1 Tozların istiflenmesi yöntemiyle şekillendirilen FAM SiAlON seramiği basit gösterimi

7.2.1.3 Sinterleme

Si_3N_4 esaslı malzemelerin sinterlenmesi teknolojik olarak BN toz yatağı içerisinde gerçekleştirilmektedir. BN'ün fonksiyonu yüksek sıcaklıklarda inört davranışa sahip olmasıdır. Bu çalışmada, CIP sonrası elde edilen numuneler üzerine BN katı yağlayıcı sprey sıkılarak, BN pota içerisinde KCE marka FPW 100/150-2200-25 tipi, grafit ısıtıcı elemanlı, gaz basınçlı sinterleme (GPS) fırınında sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Presleme yöntemiyle şekillendirilen FAM SiAlON seramikleri, sinterleme sıcaklığının ve zamanın arabölge kalınlığına etkisini incelemek için 1800 °C de 1 saat (FAM-A), 1700 °C de 1 (FAM-B) ve 2 saat (FAM-C), 22 bar azot gaz basıncında, sinterleme işlemi yapılmıştır.

7.2.2 Şerit Döküm Tekniğiyle Üretilen Şeritlerin İstiflenmesi

Şerit döküm tekniği ile SiAlON seramiklerinin üretimine dair literatürde sadece bir çalışma bulunmaktadır [62]. Bu nedenle yapılan çalışma literatür açısından oldukça büyük önem arz etmektedir.

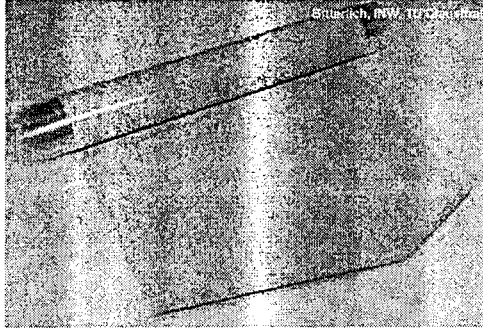
Şerit döküm prosesinde ilk adım olarak, uygun şerit döküm sisteminin (sulu yada susuz) seçimi ve proses ilavelerinin temini sağlanmıştır. Sulu sistemin ucuz, zehirli olmayışı, kolay bulunması gibi avantajlarının yanında SiAlON bileşenlerinden olan AlN'ün hidrolize olması, kuruma esnasında çatlama ve yavaş kuruma ve döküm parametrelerine göre daha hassas olduğundan susuz sistem ile çalışılmıştır [63].

SiAlON seramikleri nitrür esaslı seramik olduğundan nitrür seramiklerinin şerit dökümü için kullanılan proses ilaveleri (dağıtıcı, plastikleştirici ve bağlayıcılar) literatür araştırmaları sonucu seçilmiştir [64,65]. Bu ilaveler ile çözücü-plastikleştirici-bağlayıcı uygunluğunun tespiti için polimer şeritler dökülmüştür. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen şeritlerin esneklik, sünme ve atlığa yapışma özelliklerine bakılarak en uygun sistem: çözücü MEK (Metil etil keton) ve Etanol (EtOH), plastikleştirici PEG (polietilen glikol), bağlayıcı PVB (polivinil bütrol) bulunmuştur.

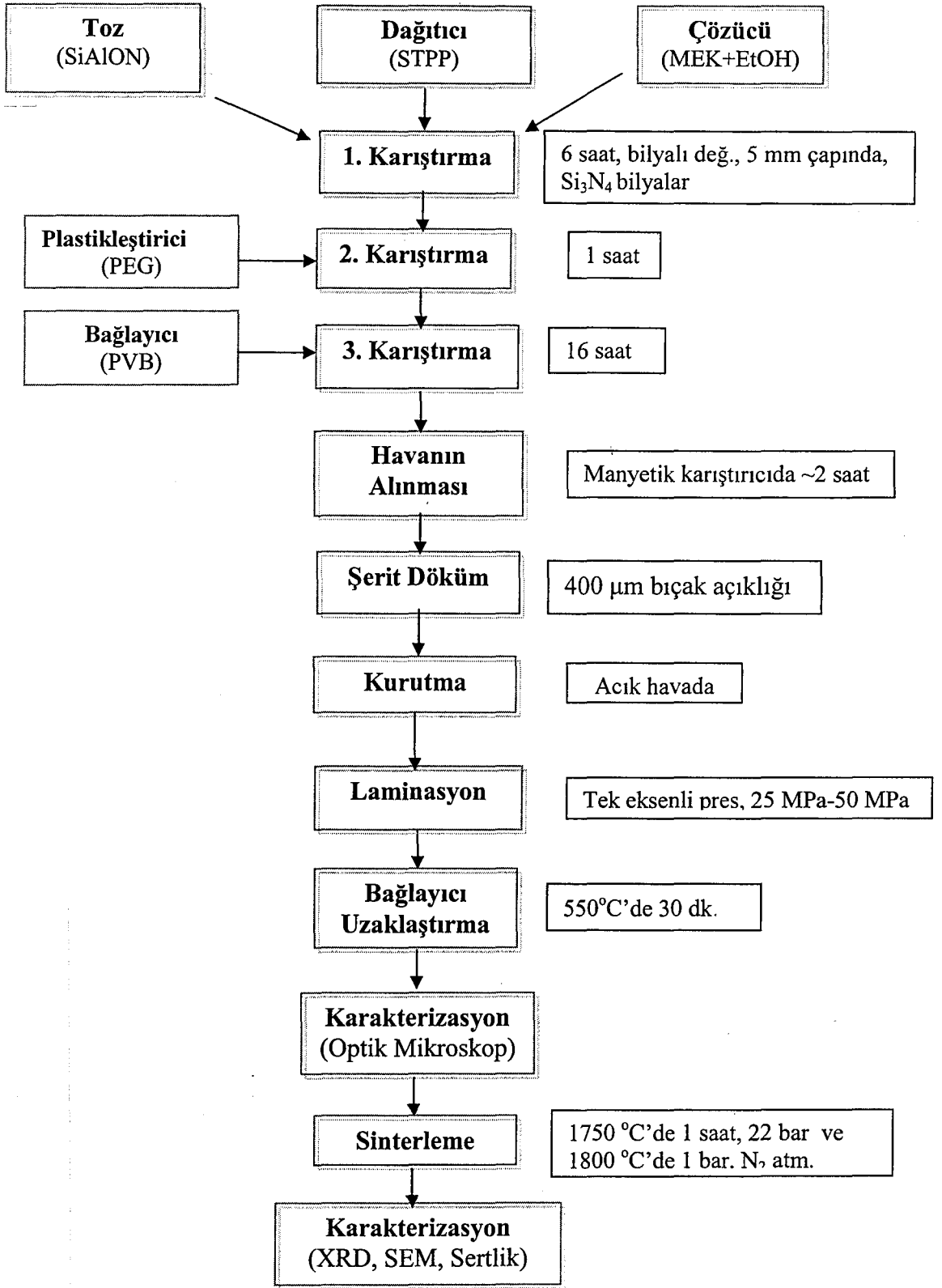
Çalışmanın bundan sonraki aşamasında, SiAlON toz kompozisyon ve şerit döküm reçete tasarımı tespit edilmiş olan uygun çözücü-plastikleştirici-

bağlayıcı sisteminde şerit dökümleri Şekil 7.2'deki proses akım şemasına göre gerçekleştirilmiştir. Ancak toz sisteme ilave edildiğinde, bir önceki dönemde toz kullanılmadan çalışılan formülasyonda değişiklikler (bağlayıcı ve plastikleştirici miktarındaki ve türündeki değişiklikler vb.) yapılmıştır. Şerit döküm kompleks bir teknik olduğundan uygun şerit eldesi için sadece bağlayıcı ve plastikleştirici miktarındaki değişiklikler değil aynı zamanda proses koşullarında da (karıştırma zamanı, uygun değirmen kullanımı vb.) optimizasyona gidilmiştir.

Üst taraf α -SiAlON'ca zengin yapılarak S8, S7, S5, S4, S2 ($85\alpha \rightarrow 20\alpha$ 'ya dereceli olarak değişim) kompozisyonlarındaki şeritlerin üst üste istiflenmesiyle FAM SiAlON seramiklerinin üretimi yapılmıştır. Böylece ısıl genleşme katsayıları farkından kaynaklanan hatalar minimuma indirileceği ve malzeme kalınlığı boyunca sürekli değişen kompozisyon ve mikroyapı eldesi (diğer yöntemlere göre) sağlanacağı düşünülmüştür.



Şekil 7.3 Şerit döküm tekniğiyle üretilen Si_3N_4 kompozisyonundaki esnek şerit [66]



Şekil 7.2 Şerit döküm tekniğiyle FAM-SiAlON seramikleri üretim akım şeması

Şerit döküm işleminde kullanılan süspansiyon ilaveleri prosese büyük etkileri olduğundan işlevlerinin bilinmesi oldukça önemlidir. Aşağıda bu çalışmada kullanılan süspansiyon ilaveleri ve özellikleri verilmiştir.

a) Çözücüler

Çözücünün ana rolü tozun dağılımını sağlamaktır. Aynı zamanda tozla reaksiyona girmemeli ve ilave organikleri çözmelidir. Buharlaştığı zaman geride seramik-organik polimeri bırakır [67].

b) Dağıtıcılar

Çamur içeriğinin önemli bir bileşenidir. Diğer bileşenlerden daha az miktarda olması istenir. Etkili bir dağıtma işlemi yaş şeridin yoğunluğunu artırır [68].

c) Plastikleştiriciler

Plastikleştiriciler yapısal olarak bağlayıcıyı genişletir ve bağlayıcının çamur içindeki dağılımını iyileştirir. Bu da esnekliği sağlayan bir etkidir. Plastikleştiricinin en önemli etkisi, bağlayıcının cam geçiş sıcaklığını oda sıcaklığına yada daha aşağıya indirmeleridir. Bu cam geçiş sıcaklığından daha yüksek sıcaklıkta çalışmaya, dolayısıyla daha iyi plastiklik şartlarına yol açar [69].

d) Bağlayıcılar

Çamura kolay tutulabilirlik ve istifleme için yeterli esneklik sağlamak amacıyla kullanılırlar. Bağlayıcı şeridin içinde kalarak tanecikler arası organik köprüler oluşturmak suretiyle çözücü uzaklaştırıldıktan sonra güçlü bir yapışma sağlar [69,70].

Proses parametrelerinin nihai ürünlerdeki özelliklere etkileri için her bir aşamayı gözden geçirdiğimizde,

7.2.2.1 1. Karıştırma İşlemi

Karıştırma işlemleri bilyalı değirmende plastik şişe içerisinde gerçekleştirilmiştir. 1. karıştırma işlemindeki amaç, aglomera olmuş tanelerin kırılması yani aglomeraların dağıtılması ve taneciklerin yüzeyini dağıtıcı ile kaplamaktır. Bu aşamada etkin dağıtma olup olmadığı yani ilave edilen dağıtıcı miktarının tozları dağıtmak için yeterli olup olmadığını kontrol etmek için

sedimentasyon deneyleri yapılmıştır. Aglomeralar tamamen kırılmamış ve dağıtım tamamlanmamış ise sinterleme sonrasında düşük yoğunlukta malzeme eldesine yol açar. 1. karıştırma işlemi en az 4 saat ve en fazla 48 saat arasında değişmektedir [71]. Bizim çalışmamızda 6 saat yeterli olmuştur.

7.2.2.2 2. Karıştırma İşlemi

1. karıştırma işlemi tamamlanıp kararlı bir süspansiyon elde edildikten sonra solüsyon halinde 20% (hac.)'lik plastikleştirici ilavesi yapılmıştır. Plastikleştiricinin solüsyon halinde ilave edilmesindeki amaç tozların yüzeyine kolay absorplanması ve dolayısıyla karıştırma zamanının azalmasını sağlamaktır. Genelde bağlayıcılar plastikleştiriciler içinde çözücü içinde olduğundan daha iyi çözündüklerinden sisteme önce plastikleştirici ilavesi yapılmıştır [71].

7.2.2.3 3. Karıştırma İşlemi

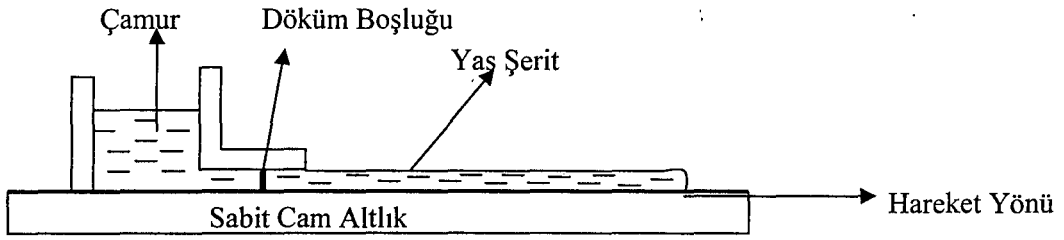
2. karıştırma işlemi ile plastikleştirici ilavesinden sonra bağlayıcı solüsyonu kararlı çamur süspansiyonu içerisine ilave edilmiştir. Bu ilaveler tamamen çözünene kadar işlem devam eder. Bağlayıcı ve plastikleştirici ilave edildikten sonra çözücü hacmi son viskoziteyi etkiler. Genellikle bağlayıcının tamamen çözünmesi ve plastikleştirici ile reaksiyonu için 12 saat gereklidir. Bu işlem yaklaşık 16 saat sürmüştür [71].

7.2.2.4 Çamur İçindeki Havanın Alınması

Amaç, hem çamur içindeki havanın alınması hem de çamur döküm reolojisinin ayarlanmasıdır. Karıştırma işlemleri tamamlandıktan sonra belli bir miktar hava ve/veya çözücü buharından kaynaklanan kabarcıklar çamur içinde kalır. Hava kabarcıkları şeritte hatalara sebep olurlar. Pinoller ve kuruma esnasında oluşan yanal çatlamlar en yaygın hatadır. Bu hataların oluşmaması için bu aşama gereklidir [71]. Karıştırma işlemi manyetik karıştırıcıda ~2 saat süre ile (çamur reolojisine bağlı olarak) gerçekleştirilmiştir.

7.2.2.5 Şerit Döküm

Şerit döküm prosesinde dökülecek çamurun reolojisi oldukça önemlidir. Çamur pseudoplastik özellik göstermeli yani artan kayma gerilimi ile viskozite değerinin azalması gerekir. Şerit döküm için çamurun 5-25 Pa.s ($1000s^{-1}$ kayma gerilimlerine kadar) aralığında viskozite değerine sahip olması istenir [69]. Laboratuvarımızda gerçekleştirilen şerit döküm işlemi Şekil 7.4’de gösterilmektedir. Şerit döküm esnasında altlık ile bıçak arasındaki boşluk 400 μm tutulmuştur. Daha ince şeritler döküldüğünde çamurun altlığa yapışma özelliği fazla ve kalın şeritler döküldüğünde kurumamanın uzun zaman alması ve şeritlerde çatlama problemleri gözlenir.



Şekil 7.4 Laboratuvarımızda gerçekleştirilen şerit döküm işlemi

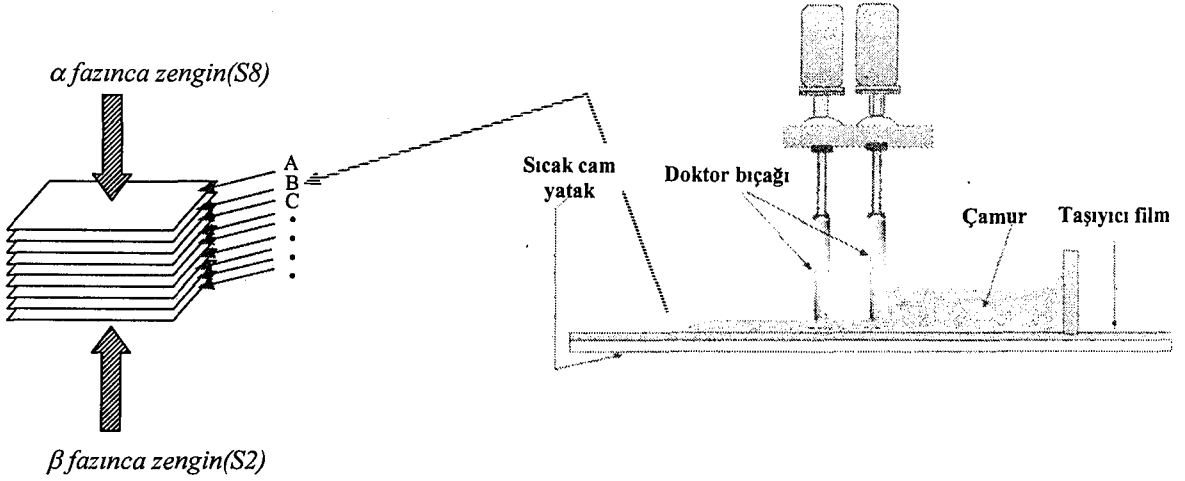
7.2.2.6 Kurutma

Kurutma esnasında çözücü buharı yüzeyde bir tabaka oluşumunu engellemek için ortamdan tamamen uzaklaştırılmalıdır. Kuruma sırasında kalınlık azalırken yanal büzülme gözlenmez. Dökülen şeritlerin kuruma sonrasında 148 μm kalınlığında olduğu ölçülmüştür. ~63% kalınlık yönünde çekme gözlenmiştir [72].

7.2.2.7 İstifleme

Elde edilen şeritlerden 1×1 cm boyutunda kare parçalar elde edilerek her bir kompozisyondan 5'er ve 10'ar adet olmak üzere farklı kalınlıklarda malzeme elde etmek amacıyla üst tarafta α -SiAlON'ca zengin kompozisyon ve alt tarafta β -SiAlON'ca zengin kompozisyon kullanılarak istifleme yapılmıştır (Şekil 7.5). Ayrıca tabaka kalınlığının bağlayıcı uzaklaştırma ve sinterleme aşamalarına etkisini görmek için S2 ve S8 kompozisyonlarındaki şeritler için 7 katmanlı olarak

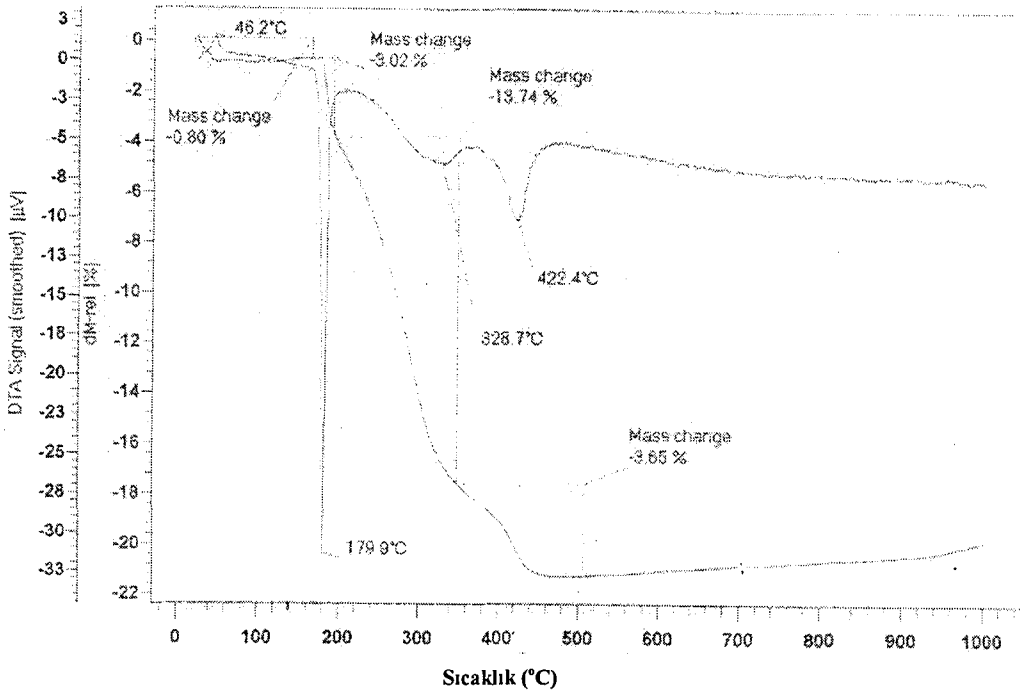
istifleme yapılmıştır. Sistemimizin bağlayıcı ve plastikleştirici miktarı yeterli olduğundan şeritler oda sıcaklığında, tek eksenli pres yardımıyla şerit katmanı sayısına bağlı olarak değişik basınçlarda (25 MPa-50 MPa) preslenmiştir. Şeritlerin istiflenmesinden sonra her bir tabaka birbirinden ayırt edilemez durumdadır. Bağlayıcı uzaklaştırma sonrasında % ağırlık kaybı ölçümü için şeritlerin tartımı alınmıştır. 25 kat olarak istiflenen numunelerin istifleme sonrası kalınlığı 1.83 mm olarak ölçülmüştür.



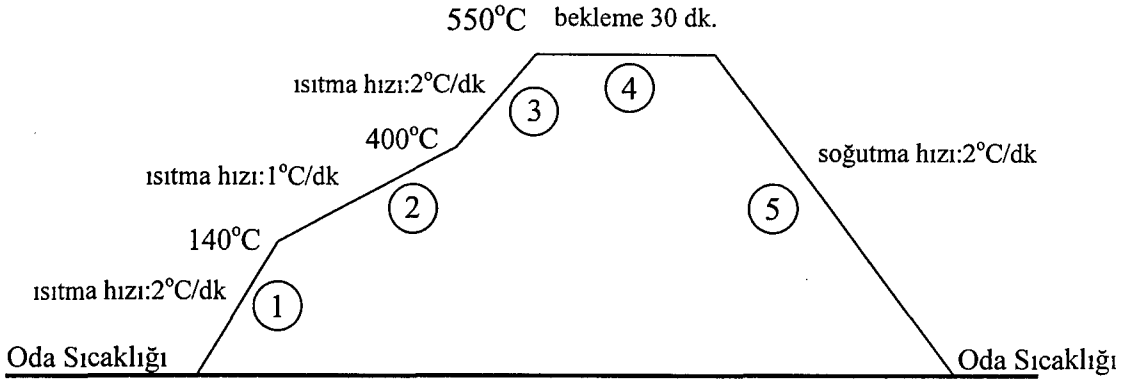
Şekil 7.5. FAM-SiAlON seramikleri üretiminin şematik gösterimi

7.2.2.8 Bağlayıcı Uzaklaştırma

Bu proses seramik çamurun kurumasındakine benzer kinetik kurallara bağlıdır. Bağlayıcı uzaklaştırma aşamaları: dekompozisyon ürünlerinin üretimi, yüzeye difüzyonu ve buharlaşması şeklindedir. Bağlayıcı uzaklaştırma rejimine karar verilmeden önce elde edilen şeritler için sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybını belirlemede kullanılan TG (Termo gravimetrik) analizi yapılmıştır (Şekil 7.6). Bağlayıcı uzaklaştırma rejimi Şekil 7.6'de verilmektedir. Bağlayıcı uzaklaştırma sonrası 25 ve 7 katmanlı şeritlerde herhangi bir hata oluşumu gözlenmezken 50 katmanlı olanlar çatlamıştır. Bunun üzerine Şekil 7.7'da verilen ısı işlem rejiminde 3. aşamada ısıtma hızı 2°C/dk.'dan 1°C/dk.'ya yavaşlatılmış ve 550 °C'deki bekleme süresi 60 dk.'ya uzatılarak değişiklikler yapılmıştır. Ayrıca presleme basıncında etkisi olduğu düşünülerek azaltılmıştır. Bağlayıcı uzaklaştırma sonrasında, şerit kalınlığına bağlı olarak %15 ile %22 arasında ağırlık kayıpları elde edilmiştir [73].



Şekil 7.6 Termogravimetrik Analiz (TGA) grafiği



Şekil 7.7 Bağlayıcı uzaklaştırma rejimi

7.2.2.9 Karakterizasyon

Bağlayıcı uzaklaştırma sonrası elde edilen şeritler için optik mikroskop yardımıyla yüzey ve mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Sonuçta homojen bir gözenek dağılımının olduğu görülmüştür.

7.2.2.10 Sinterleme

Şerit döküm yöntemiyle elde edilen şeritler basıncın sisteme etkisini denemek için gaz basınçlı sinterleme fırınında (GPS) 22 bar azot basıncı altında 1750 °C de ve atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık fırınında 1 bar azot basıncı altında 1800 °C'de 1 saat süre ile sinterlenmişlerdir. Şerit döküm yöntemiyle üretimde tozlar daha sıkı paketlenmiş olduğundan, basınçsız ortamda sinterleme imkanı vardır. Basınçsız sinterleme sonrası 100% teorik yoğunlukta numuneler elde edilmiştir. Sinterleme sonrası numunelerde herhangi bir hata gözlenmemiştir. Sinterleme sonrası 25 kat olarak istiflenen numunelerin kalınlığı 1.33 mm olarak ölçülmüştür. Kalınlıkta yaklaşık olarak %27.5 oranında azalma gözlenmiştir.

7.3 Toz Yatağı Metodu

7.3.1 Toz Hazırlama

Toz yatağı metodu ile FAM SiAlON seramikleri üretiminde, toz yatağı ile numune arasındaki etkileşimi rahatlıkla gözlemleyebilmek için sıvı fazca zengin β -SiAlON (B1), kompakt kompozisyonu olarak seçilmiştir. Toz yatağı olarak, 100 %ağ. α -SiAlON kompozisyonu (A-T) ve 50:50 ağ.% AlN:BN (AB-T) kompozisyonları kullanılmıştır.

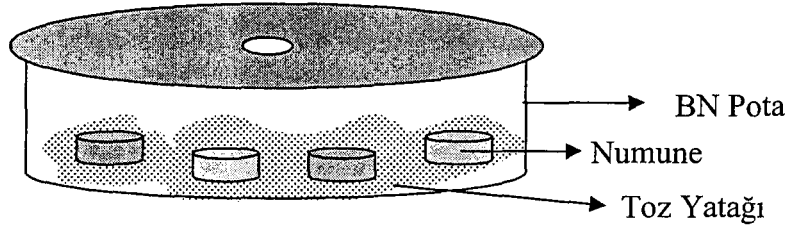
SiAlON kompozisyonları yaş öğütme tekniğiyle, izopropil alkol ortamında, Si_3N_4 bilyalar kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çamur, alkolden arındırmak amacıyla, sıcaklık ve dönme hızı kontrol edilerek, Laborta firmasına ait 4003 model döner kurutucuda kurutulmuştur. Dönme hızı 50 dev./dk ve su sıcaklığı 55 °C tutulmuştur. Kurutma sonrası elde edilen toz 250 μ m'lik elekten geçirilmiştir. AlN:BN karışımı ise mevcut tozların eşit miktarlarda fiziksel olarak karışımıyla elde edilmiştir.

7.3.2 Şekillendirme

Hazırlanan toz kompozisyonları, önce tek eksenli pres ile 25 MPa basınç uygulanarak ön şekillendirme yapılarak kompakt haline getirilmiştir. Daha sonra homojen bir basınç dağılımı sağlamak ve yaş yoğunluğu arttırmak amacıyla, 300 MPa basınç altında soğuk izostatik preslenmiştir.

7.3.3 Sinterleme

Kompakt haline getirilen B1 kompozisyonundaki numuneler için hem yaş hem de pişmiş olarak (GPS'de 1800 °C de 1 saat) iki farklı toz yatağı içerisinde basınçlı (GPS'de 1800 °C de 1 saat, 22 bar basınç altında) ve basınçsız olarak (1800 °C de 1 saat, 1 bar basınç altında) sinterleme işlemi yapılmıştır. Toz yatağı ile üretimin basit şematik gösterimi Şekil 7.8'da verilmektedir. Ayrıca zamanın toz yatağı-numune etkileşimine etkisini görmek için basınçsız sinterleme fırınında 1 ve 1,5 saat süreyle AB-T toz yatağı kompozisyonu içerisinde pişmiş ve pişmemiş numuneler için 1800 °C de sinterleme yapılmıştır. Buradaki amaç, gözenekli ve yoğun malzemelerin toz yatağı ile olan etkileşimini gözlemlemek ve basıncın ve zamanın ara tabaka kalınlığına etkisini anlayabilmektir.



Şekil 7.8 Toz yatağı metoduyla FAM SiAlON seramikleri üretiminin basit gösterimi

7.4 Hızlı Soğutma Metodu

7.4.1 Toz Hazırlama

SiAlON kompozisyonları toz yatağı metodundaki gibi, yaş öğütme tekniğiyle, izopropil alkol ortamında, Si_3N_4 bilyalar kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çamur, alkolden arındırmak amacıyla, sıcaklık ve dönme hızı kontrol edilerek, Laborta firmasına ait 4003 model döner kurutucuda kurutulmuştur. Dönme hızı 50 dev./dk ve su sıcaklığı 55 °C tutulmuştur. Kurutma sonrası elde edilen toz 250 μm 'lik elekten geçirilmiştir.

7.4.2 Şekillendirme

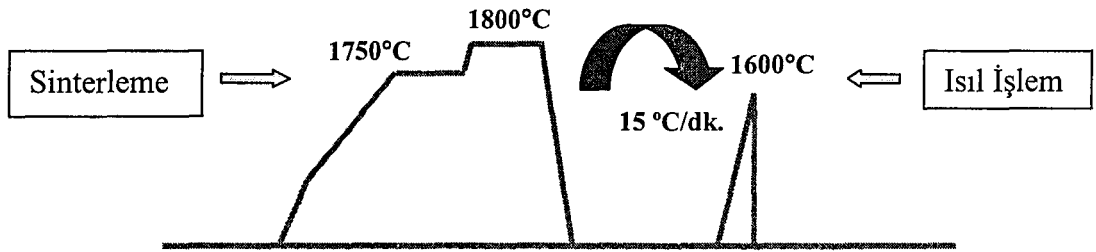
Hazırlanan toz kompozisyonları, önce tek eksenli pres ile 25 MPa basınç uygulanarak ön şekillendirme yapılarak kompakt haline getirilmiştir. Daha sonra homojen bir basınç dağılımı sağlamak ve yaş yoğunluğu arttırmak amacıyla, 300 MPa basınç altında soğuk izostatik preslenmiştir.

7.4.3 Sinterleme

Kompakt haline getirilen B1 kompozisyonundaki numuneler için gaz basınçlı sinterleme fırınında 22 bar azot gaz basıncı uygulanarak 1800 °C de 1 saat sinterleme işlemi yapılmıştır. Ayrıca bu yöntem kapsamında AlN:BN toz yatağı içerisinde aynı koşullar altında (GPS fırınında, 22 bar, 1800 °C) B1 kompozisyonundaki numuneler sinterlenmiştir.

7.4.4 Isıl İşlem

Sinterlenmiş B1 kompozisyonundaki numuneler ve AlN:BN toz yatağı içerisinde sinterlenip, 70%β-SiAlON miktarına kadar aşındırılmış (B3) numuneler soğutma hızı çok yüksek cam fırınına yerleştirilip, 15 °C/dk. ile 1600 °C'ye çıkılmış ve o sıcaklıktan 1600 °C/5 dk hızla soğutulmuştur (Şekil 7.9).



Şekil 7.9. Hızlı soğutma yöntemiyle FAM SiAlON seramiği üretimi şematik gösterimi

7.5 FAM SiAlON Seramiklerine Uygulanan Test ve Analizler

7.5.1 Yoğunluk Ölçümü

Sinterlenen numunelerin kuru ağırlıkları (W_1) alınıp, gözenekler içinde kalan havanın uzaklaştırılması için yaklaşık 4 saat kaynatıldıktan sonra, askıdaki ağırlıkları (W_2) arşimed prensibine göre ölçülmüş sonrasında sıvı sızdırılmış haldeki ağırlıkları (W_3) ölçülerek aşağıdaki denkleme göre bulk yoğunluk hesaplamaları yapılmıştır. (ρ_{su} : suyun özkütlesi)

$$\text{Bulk Yoğunluk} = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \times \rho_{su} \quad (7.1)$$

7.5.2 X-Işınları Difraktometresi (XRD) ile Faz Analizi

Rigaku Rint 2000 marka X-ışınları difraktometresi yardımıyla CuK_{α} ışınması kullanılarak faz analizi yapılmıştır.

Amaç, malzeme kalınlığı boyunca malzemenin faz değişimini incelemek olduğu için XRD cihazı çalışmanın temel parçasıdır. XRD ile faz analizinde, numuneler XRD cihazına ait numune tutucusu için uygun boyutlara getirilmesi gerektiğinden soğuk kalıba alınmıştır. 2θ açıları 32-38 arasında tutulmuş, $2^{\circ}/dk$ tarama hızıyla ölçüm yapılmıştır. Ortalama $\alpha:\beta$ miktarları, α -SiAlON için (102) ve (210) düzlemlerinden elde edilen yansıma pik şiddetleri ve β -SiAlON için (101) ve (210) düzlemlerinden elde edilen şiddetler kullanılarak aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\frac{I_{\beta}}{I_{\beta} + I_{\alpha}} = \frac{1}{1 + K \left[\left(\frac{1}{W_{\beta}} \right) - 1 \right]} \quad (7.2)$$

Bu formülde I_{α} ve I_{β} , α ve β -SiAlON için gözlenen şiddet değerlerini, W_{β} , β - SiAlON ağırlık kesrini, K oran sabitini (0.518 β (101)- α (102) ve 0.544 β (210)- α (210)) ifade eder.

7.5.3 Taramalı Elektron Mikroskopuyla (SEM) Mikroyapı Analizi

Sinterlenmiş numuneler, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapısal analiz için arakesitleri parlatılmıştır. Parlatma işleminin kolay yapılabilmesi için numuneler polimer reçine ile kalıba alınmıştır. 120 ve sonrasında 180 mikronluk SiC diskler ile numunelerin yüzeyindeki polimer kalıntıları alınıp, kaba parlatma işlemi tamamlanmıştır. Sonrasında metale gömülü 40 mikronluk elmas disk, polimere gömülü 10 mikronluk elmas disk ile parlatma işlemi yapılmıştır. İnce parlatma işlemi için numuneler 3 μm 'lik elmas solüsyon kullanılarak parlak ve düzgün yüzeyler elde edilmiştir.

Yüzeyi parlatılmış numuneler için analiz öncesinde iletken olmayan seramik malzemenin yüzeyi iletkenliği sağlamak ve dolayısıyla elektronların yüzeye şarj olmasını engellemek için iletkenliği yüksek olan altın-paladyum ile vakum ortamında kaplanmıştır. Mikroyapısal analizler CamScan S4 taramalı

elektron mikroskobu, geri saçılımlı elektron görüntü modu (BEI) ile numune kalınlığı boyunca incelemeler yapılmıştır.

7.5.4 Sertlik Ölçümü

Düzgün yüzeye sahip parlatılmış numunelerin, sertlik ölçümleri piramid şeklinde elmas uç kullanılarak, numune kalınlığı boyunca 100 µm aralıklarla yapılmıştır. 2 kg yük altında 10 sn süre ile yük uygulanarak yapılan ölçümlerle HV2 değeri otomatik olarak sertlik cihazı ile elde edilmiştir. Sertlik ölçümündeki amaç, fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinde meydana gelen mikroyapı değişikliklerine karşılık sertlik değerinin değişimi ile teyit etmektir.

7.5.5 Dilatometre Ölçümü

Tozların istiflenmesi metodunda kullanılan iki farklı toz kompozisyonu için (B2 ve A75) ısıl genleşme katsayıları ölçümü dilatometre yardımıyla yapılmıştır. Bu yöntemde ihmal edilebilir yük altında ve kontrollü sıcaklık programına tabii tutulan bir maddenin boyutları sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülür. Dilatometre doğrusal termal genleşme katsayısının ölçülmesini sağlar:

$$\alpha_{av} = \frac{1\Delta L}{L_0 \Delta T}$$

Burada, L_0 , numunenin ilk uzunluğu, ΔL ise ΔT sıcaklık değişiminde meydana gelen değişimdir. Sonuçta A75 (75 α :25 β) numunesi için 400 °C'deki ısıl genleşme katsayısı 2.46.10⁻⁶/K iken B2 (20 α :80 β) numunesi için 400 °C'deki ısıl genleşme katsayısı 2.37.10⁻⁶/K olarak ölçülmüştür. Isıl genleşme katsayıları arasında fazla fark olmadığı (0.09.10⁻⁶/K) görülmüştür.

7.5.6 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Şerit döküm yöntemiyle üretilen şeritlerin kurutma sonrasında, bağlayıcı uzaklaştırma rejimini belirlemede TG analizi yapılmıştır. Kütle kayıplarına göre, ısıl rejim belirlenmiştir. Bu yöntemle, kontrollü sıcaklık programına tabii tutulan bir maddenin kütle değişimi sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak ölçülür.

8 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

8.1 Laminasyon Metodu

8.1.1 Tozların İstiflenmesi

Bu çalışma kapsamında, sinterleme sıcaklığının ve zamanın aratabaka kalınlığına etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada kullanılan numunelere ait kodlar Çizelge 8.1’de verilmektedir. Sinterleme sonrası yoğunluk ölçümleri sonucunda FAM-A,B ve C’nin 100% teorik yoğunluğa ulaştığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 8.1 Tozların istiflenmesi metoduyla üretilen FAM SiAlON seramikleri

<i>Numune Kodu</i>	<i>Kompozisyon</i>	<i>Sinterleme Sıcaklığı</i>	<i>Sinterleme Süresi</i>
FAM-A	B2-A75	1800 °C	1 saat
FAM-B	B2-A75	1700 °C	1 saat
FAM-C	B2-A75	1700 °C	2 saat

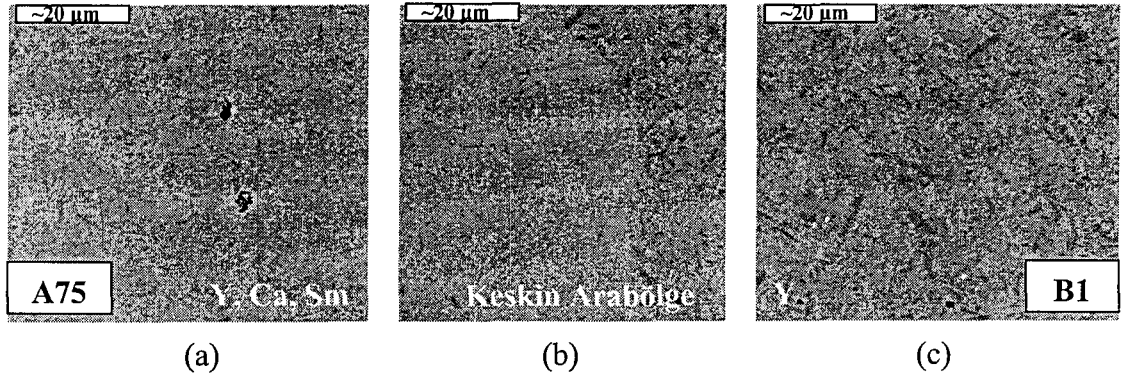
Daha önceki yapılan çalışmada, B1 ve A75 kompozisyonundaki tozların üst üste istiflenmesiyle, lamine türü FAM SiAlON seramiklerinin üretimi yapılmıştır [74]. Ancak mikroyapısal incelemeler sonrasında keskin bir ara bölgenin olduğu görülmüştür (Şekil 8.1). Ayrıca göz ile sinterleme sonrasında iki tabaka arasındaki renk farklılığı ve ara bölge çok iyi bir şekilde ayırt edilmektedir. (Şekil 8.2) Bu çalışmanın devamı niteliğinde keskin arabölgeyi yok etmek için çalışmalar yapılmıştır. Yine aynı kapsamda daha önce gerçekleştirilen çalışmada (S2/75-HM/25 [74]) farklı kompozisyonlarla üretilen FAM SiAlON seramiklerinde, her iki tabakada aynı tür sinterleme ilaveleri kullanıldığında keskin bir arabölge gözlenmemiştir. Sinterleme ilave tiplerinin tabakalar arasındaki difüzyonu (ve dolayısıyla da mikroyapıyı) etkilediği düşünülerek sinterleme ilave türü aynı olan B2-A75 laminesi geliştirilmiştir. Bu numuneye ait fotoğraf görüntüsü Şekil 8.3’de verilmiştir. Tabakalar arasında herhangi bir renk farklılığı yoktur. Ayrıca Bulic ve ark. yaptığı çalışmada aynı şekilde iki bölge arasındaki dereceli olarak değişim açık bir şekilde görülmüştür [9].

FAM-A, B, C numuneleri için yapılan faz analizleri sonucu numune kalınlığı boyunca değişen α -SiAlON miktarı kıyaslamalı olarak Şekil 8.4’de verilmektedir. Şekilden de anlaşıldığı üzere α -SiAlON’ca zengin bölgeden β -

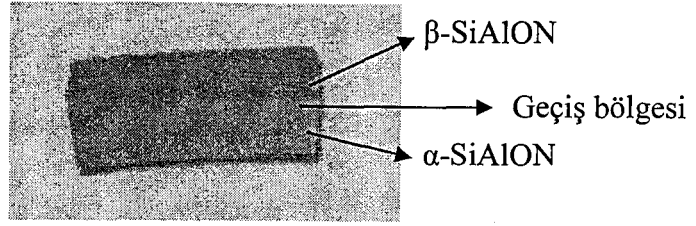
SiAlON'ca zengin bölgeye doğru dereceli olarak değişen kompozisyon her üç FAM içinde elde edilmiştir. Sinterleme sıcaklığı ve zamanın tabakalar arasındaki difüzyonu etkilemediği görülmüştür. Malzeme kalınlığı boyunca aşamalı olarak değişen faz kompozisyonu mikroyapısal incelemeler sonucunda da teyit edilmiştir (Şekil 8.5-7).

Sonuç olarak, keskin arabölgenin eliminasyonu her iki tabaka içinde aynı sinterleme ilaveleri kullanılarak sağlanmıştır. Buradaki mekanizma, her iki tabakadaki sinterleme ilavelerinin oluşturduğu sıvı fazın karşılıklı difüzyonuyla aşamalı kompozisyon değişimi şeklinde olabilir. Çünkü aynı tür ilaveler, her iki sistem içinde aynı fonksiyonları gerçekleştirecektir. Örneğin, CaO'in en geniş α -SiAlON bölgesi oluşturucusu olması ve $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümünü engellemesi, Y_2O_3 'ün α -SiAlON'un kararlılığını arttırması, Sm_2O_3 'ün ise çubuksu β -SiAlON tane oluşumunu sağlaması gibi.

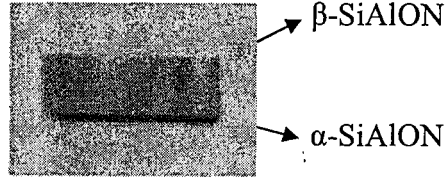
Sinterleme sıcaklığının etkisine baktığımızda, 1700 °C'lik ısı tabakalar arası difüzyon için itici güç oluşturmada yeterli olduğu görülmüştür. Sinterleme zamanı 1 ve 2 saat için herhangi bir değişiklik olmayışı 1 saatin difüzyon için yeterli olduğunu göstermektedir.



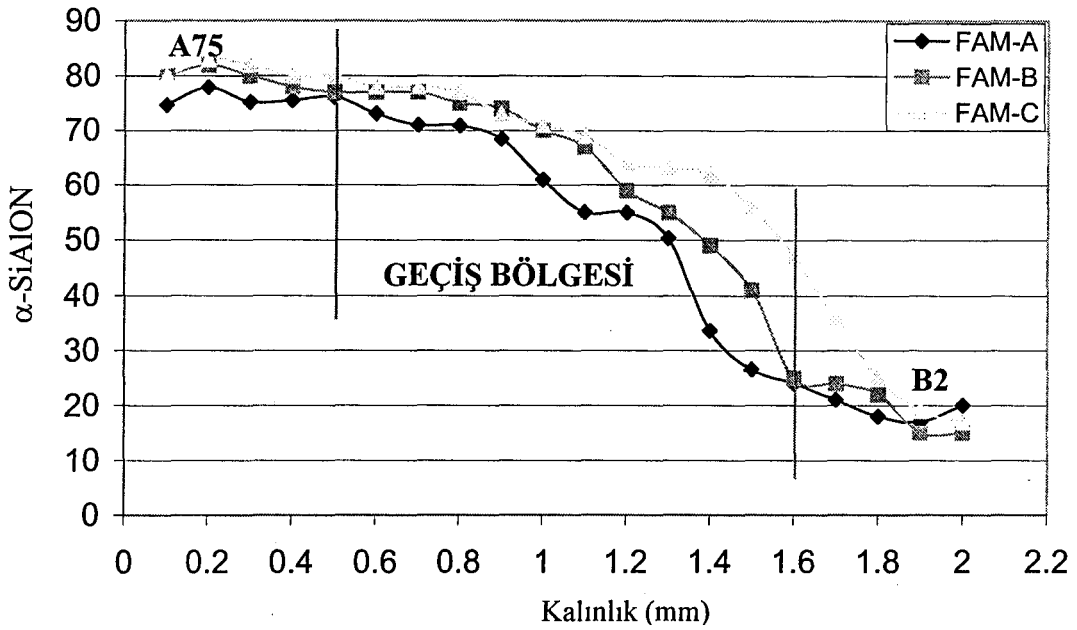
Şekil 8.1 B1-A75 laminesine ait BEI-SEM görüntüleri, (a) α -SiAlON'ca zengin bölge, (b) geçiş bölgesi, (c) β -SiAlON'ca zengin bölge



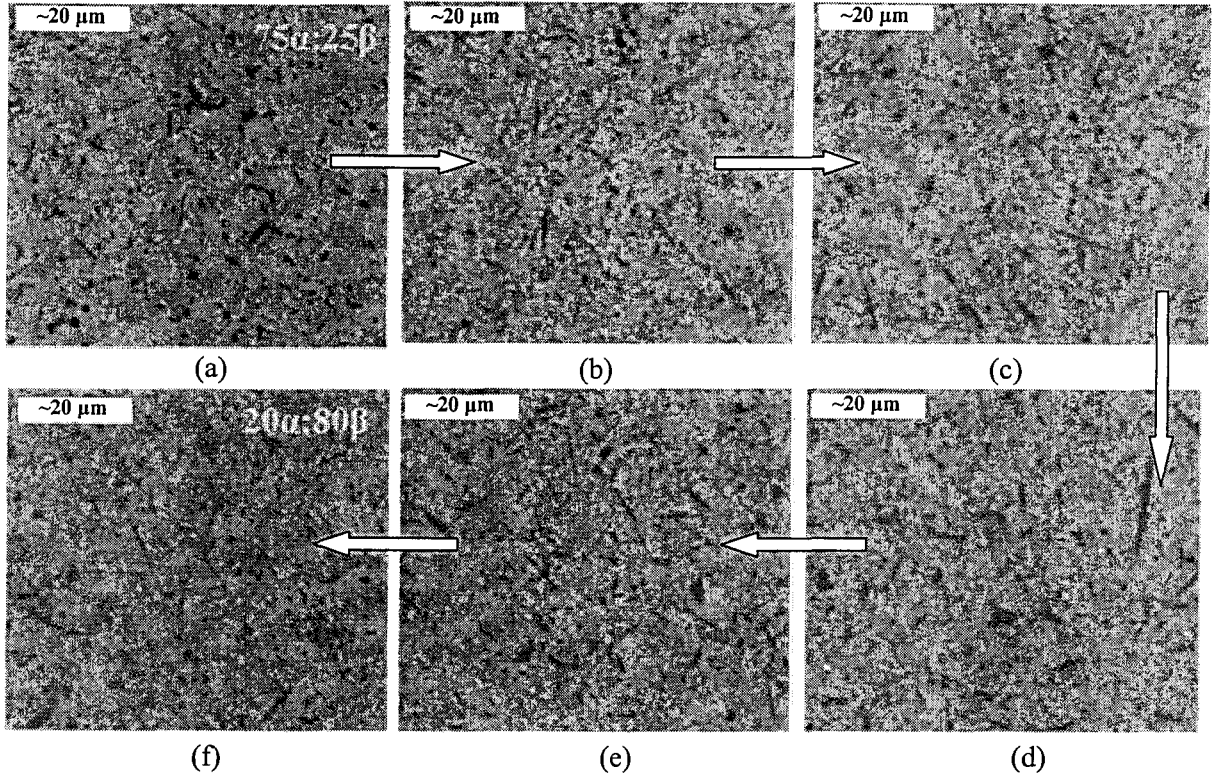
Şekil 8.2. B1-A75 laminesine ait fotoğraf görüntüsü



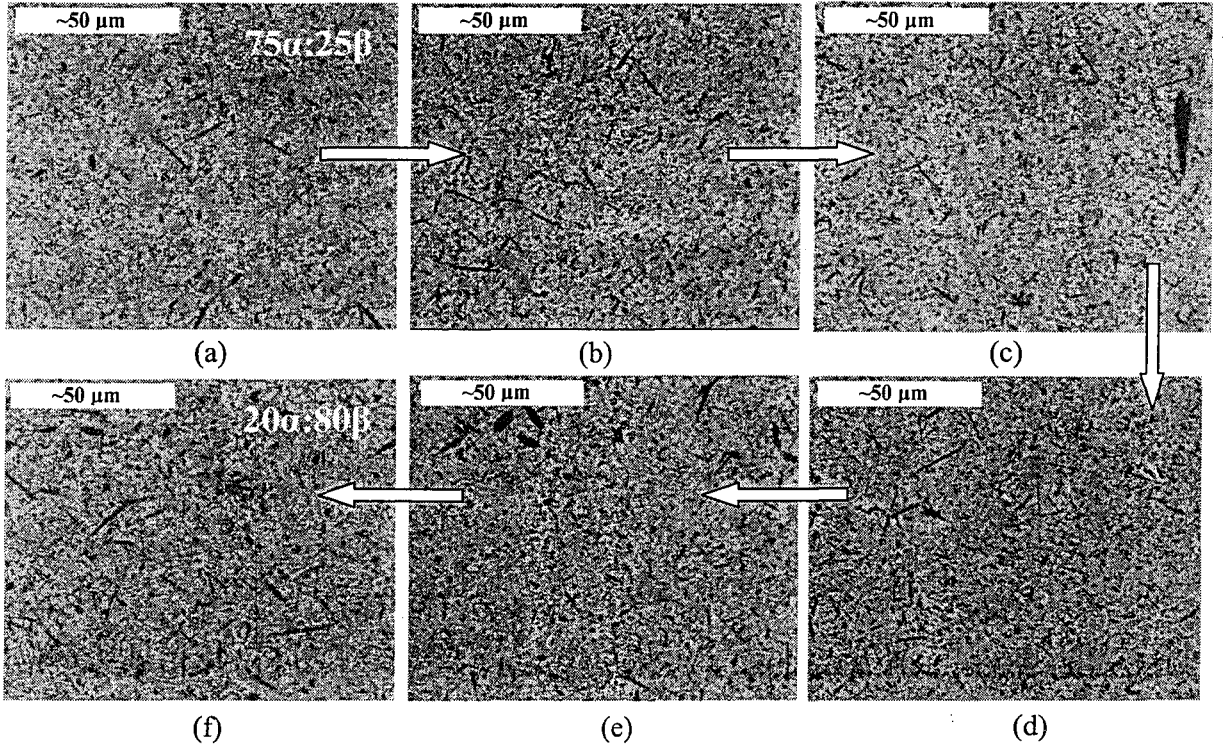
Şekil 8.3 B2-A75 laminesine ait fotoğraf görüntüsü



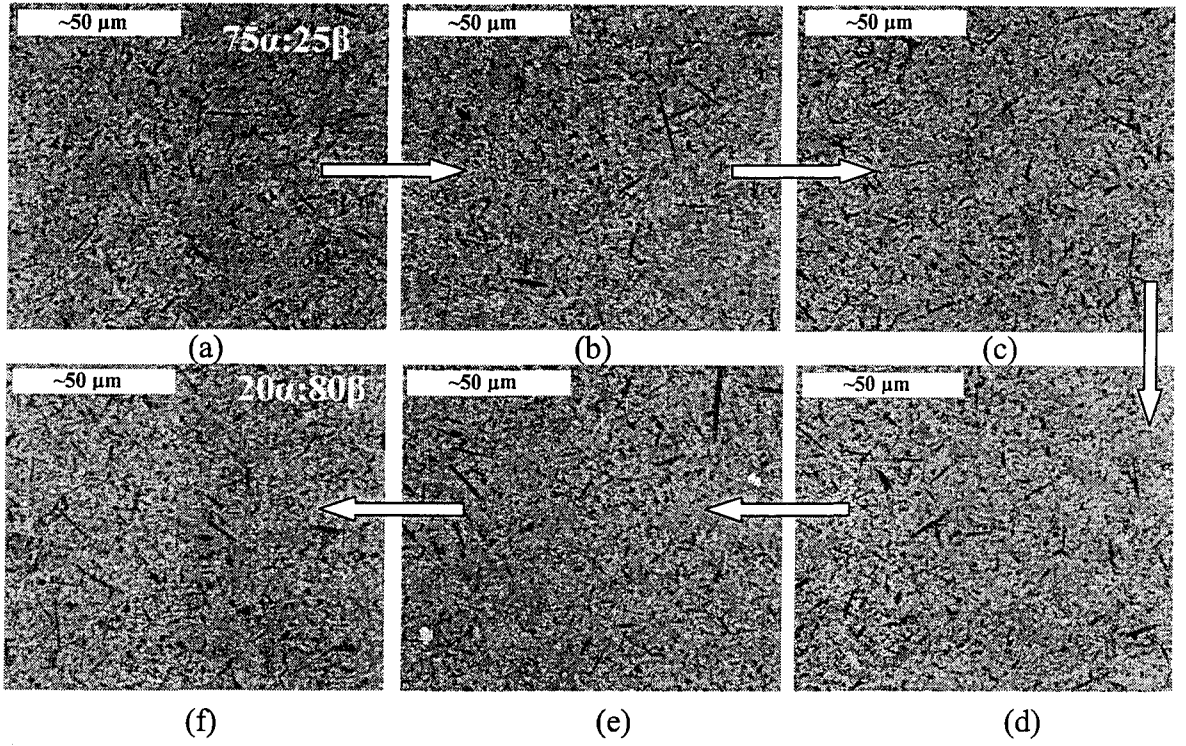
Şekil 8.4 A75-B2 lamineleri için kalınlık boyunca değişen α -SiAlON miktarı



Şekil 8.5 FAM-A numunesine ait BEI-SEM görüntüleri, (a) α -SiAlON'ca zengin bölge (b,c,d,e) geçiş bölgesi, (f) β -SiAlON'ca zengin bölge (1500X)



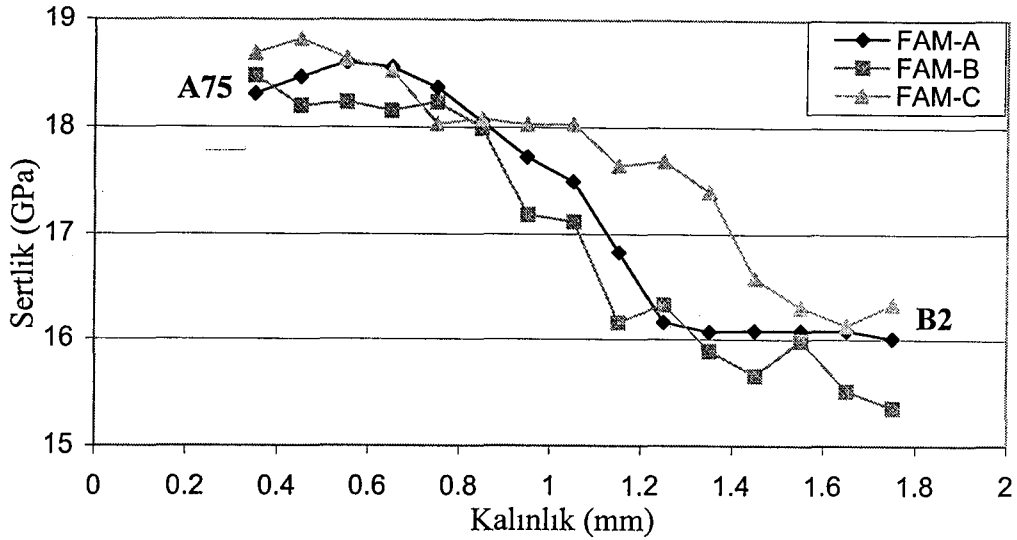
Şekil 8.6. FAM-B numunesine ait BEI-SEM görüntüleri, (a) α -SiAlON'ca zengin bölge, (b,c,d,e) geçiş bölgesi, (f) β -SiAlON'ca zengin bölge (1000X)



Şekil 8.7. FAM-C numunesine ait BEI-SEM görüntüleri, (a) α -SiAlON'ca zengin bölge, (b,c,d,e) geçiş bölgesi, (f) β -SiAlON'ca zengin bölge (1000X)

Mikroyapısal incelemeler sonucunda, tabakalar arasında karşılıklı difüzyon gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Geçiş bölgesinde iğnemsiz α -SiAlON taneleri detaylı SEM incelemeleri sonucunda gözlemlenmiştir. Çubuksu α -SiAlON oluşumunun sebebi tane sınır faz miktarının fazla olmasıdır.

XRD faz analizi (Şekil 8.4) sonuçları ve mikroyapısal incelemeler (Şekil 8.5-7), sertlik değerleriyle doğrulanmaktadır. Bu numunelere ait sertlik ölçüm sonuçları Şekil 7.8'de verilmektedir. Sertlik değerleri α -SiAlON'ca zengin bölgede ~19 GPa'dan, β -SiAlON'ca zengin bölgede ~15 GPa'a değişmektedir. Böylece, yüzeyde yüksek sertlik ve alt tarafta yüksek tokluk elde edilip malzeme kalınlığı boyunca değişen mekanik özellikler elde etmek mümkündür. Bu tür malzemelerin sertlik ve tokluğun birlikte istendiği kesici uç uygulamalarında α : β SiAlON seramiklerine göre daha iyi performans göstereceği düşünülmektedir.



Şekil 8.8 A75-B2 lamineleri için kalınlık boyunca değişen sertlik değerleri

8.1.2 Şeritlerin İstiflenmesi

SiAlON seramiklerinin şerit döküm tekniğiyle üretimine dair literatürde sadece bir çalışma bulunmaktadır [62]. Bu yüzden gerçekleştirilen çalışma literatür açısından oldukça büyük önem arz etmektedir.

Öncelikli olarak, uygun şerit döküm sisteminin (sulu yada susuz) seçimi ve proses ilavelerinin tespiti yapılmıştır. Sulu sistem ile üretilen şeritlerin geç kurumaları ve nitrür esaslı seramik tozların su ile reaksiyona girmelerinden dolayı susuz sistem tercih edilmiştir. Seçilen ilaveler ile çözücü-plastikleştirici-bağlayıcı uygunluğunun tespiti için polimer şeritler dökülmüştür. Bu ilaveler ile çalışmalar sonucunda elde edilen şeritlerin esneklik, sünme ve atlığa yapışma özelliklerine bakılarak en uygun sistem: çözücü MEK (Metil etil keton) ve Etanol, plastikleştirici PEG (polietilen glikol), bağlayıcı PVB (polivinil bütral) bulunmuştur. Bu çalışmaya ait sonuçlar Çizelge 8.2’de verilmektedir. Ancak toz sisteme ilave edildiğinde, bir önceki dönemde toz kullanılmadan çalışılan formülasyonda değişiklikler yapılmış ve yeni çamur süspansiyon kompozisyonu Çizelge 8.3’de verilmektedir. Şerit döküm kompleks bir teknik olduğundan uygun şerit eldesi için sadece bağlayıcı ve plastikleştirici miktarındaki değişiklikler değil aynı zamanda proses koşullarında da (karıştırma zamanı vb.) optimizasyona gidilmiştir. Sonuçta katı oranı baz alınarak %25 (hac.) bağlayıcı ve %20 (hac.) plastikleştirici kullanılarak esnek şeritler üretilmiştir.

Çizelge 8.2 Uygun bağlayıcı-çözücü-plastikleştirici sistemi tespiti çalışma sonuçları

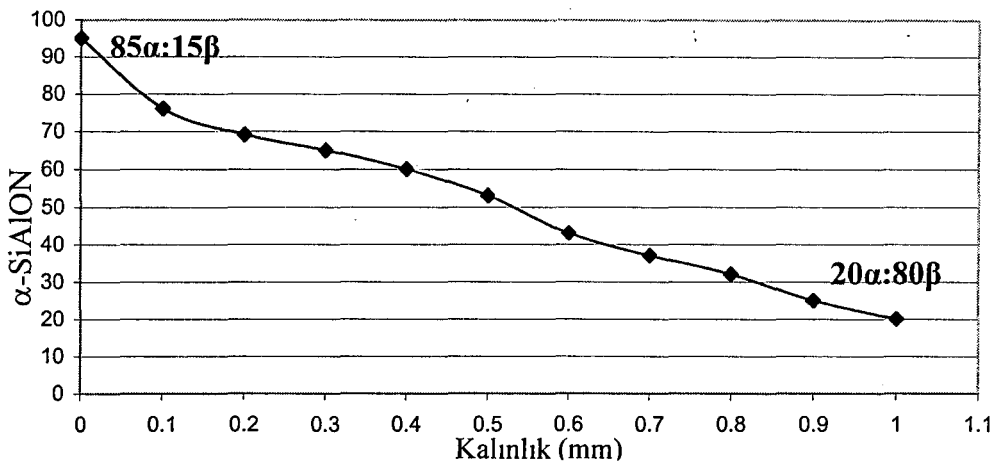
Hacimce %	Esneklik	Sünme	Altlığa Yapışma
12 PVB+88 MEK	Kötü	Yok	Çok Fazla
6.5 PVB+93.5 MEK	Biraz iyi	Yok	Oldukça fazla
6.5 PVB 93.5 [MEK(90 %)+EtOH(10 %)]	Kötü	Var	Fazla
7.4 PVB 93.5 [MEK(90 %)+IP(10 %)]	Kötü	Fazla	Çok çok fazla
1.94 PVB+1.24 PEG+1.35 DBP 94.77 [MEK(65.6 %)+EtOH(34.4 %)]	Kötü	Çok Fazla	Az
1.94 PVB+2.48 % PEG 95.6 [MEK(65.6 %)+EtOH(34.4 %)]	Çok İyi	Yok	Yok

Çizelge 8.3. Çalışılan süspansiyon kompozisyonu

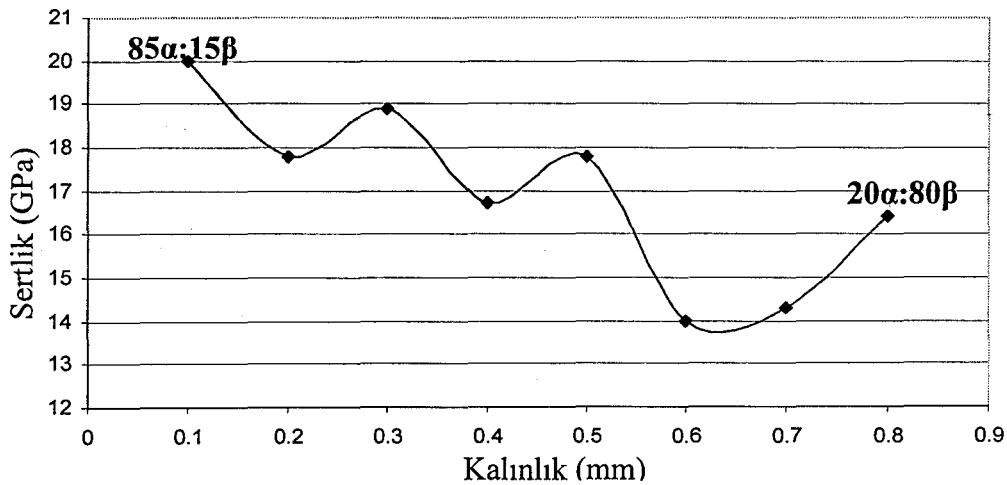
Kompozisyon	Fonksiyon	Ağırlıkça %	Hacim %
SiAlON	Toz	54.49	24.63
MEK, EtOH	Çözücü	29.54	54.12
STPP	Dağıtıcı	0.45	0.66
PVB	Bağlayıcı	8.44	11.45
PEG	Plastikleştirici	7.047	9.14

Şerit döküm ile FAM üretimindeki amaç, tozların istiflenmesi yöntemine göre daha az dereceli olarak değişen (yani sürekli kompozisyon değişimi) ve α -SiAlON'ca zengin ve β -SiAlON'ca zengin bölgeler arasındaki ısıl genleşme katsayıları arasındaki farktan kaynaklanan sorunların giderilmesidir. Çünkü şerit dökümde 85α - 70α - 55α - 40α - 20α şeklinde dereceli değişen kompozisyon varken, tozların üst üste istiflenmesi metodunda sadece 75α : 25β 'dan, 20α : 80β 'ya kompozisyonda keskin bir düşüş vardır. Şerit döküm yöntemiyle üretimde malzeme performansının diğerine göre daha da artacağı teorik olarak düşünülebilir. Ancak prosesin oturtulması ve üretim diğer yöntemlere göre daha zor olduğundan dezavantaj oluşturmaktadır. Farklı kompozisyonlarda 25 ve 50 kat olarak üst üste istiflenen şeritlerde bağlayıcı uzaklaştırma sonrasında 50 katmanlı olanlarda çatlamlar görülürken 25 katlılarda herhangi bir hata ile

karşılaşılmamıştır. Bunun sebebi, tabaka kalınlığının fazla olması nedeniyle sistemdeki organiklerin kolay uzaklaşmamasından ve pres basıncının iyi ayarlanmamasından kaynaklanabilir. Bağlayıcı uzaklaştırma sonrası, istiflenmiş numuneler için basınçlı ve basınçsız sinterleme yapılmıştır. Şerit döküm tekniğiyle üretilen FAM SiAlON seramikleri için XRD analizi sonuçları ve sertlik ölçümleri sırasıyla Şekil 8.9-10'da verilmektedir. XRD ile faz analizi sonrasında şerit döküm yöntemiyle üretilen FAM'ların kompozisyonda diğer yöntemlerde üretilenlere göre geçiş bölgesi değil aşamalı olarak değişen kompozisyon elde edildiği sonucuna varılmıştır.

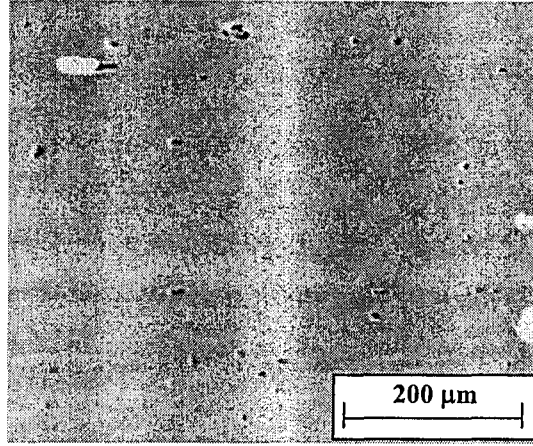


Şekil 8.9 Şerit döküm yöntemiyle üretilen FAM SiAlON numunesi için kalınlık boyunca değişen α -SiAlON miktarı



Şekil 8.10 Şerit döküm yöntemiyle üretilen FAM SiAlON numunesi için kalınlık boyunca değişen sertlik değeri

Numune kalınlığı boyunca 100 µm mesafelerle yapılan sertlik ölçümleri sonrasında, XRD sonuçlarındakine göre daha farklı (inişli-çıkışlı) sertlik değerleri elde edilmiştir. XRD sonuçlarına bakılarak sertlik değerinin de dereceli olarak azalması beklenirken inişli-çıkışlı olmasının nedeni, tabakalar arasında çok kuvvetli bağlanma yüzeylerinin elde edilememesinden kaynaklanabilir. SEM (ikincil elektron modu) incelemeleri sonrasında (Şekil 8.11) bu olay doğrulanmıştır. Bu nedenle yaş yoğunluğu arttırmak ve tabakalar arası daha kuvvetli bir yapı oluşturabilmek için soğuk izostatik presleme yapılabilir.



Şekil 8.11 Şerit döküm yöntemi ile üretilen fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiğinin ikincil elektron SEM görüntüsü (85X)

8.2 Toz Yatağı Metodu

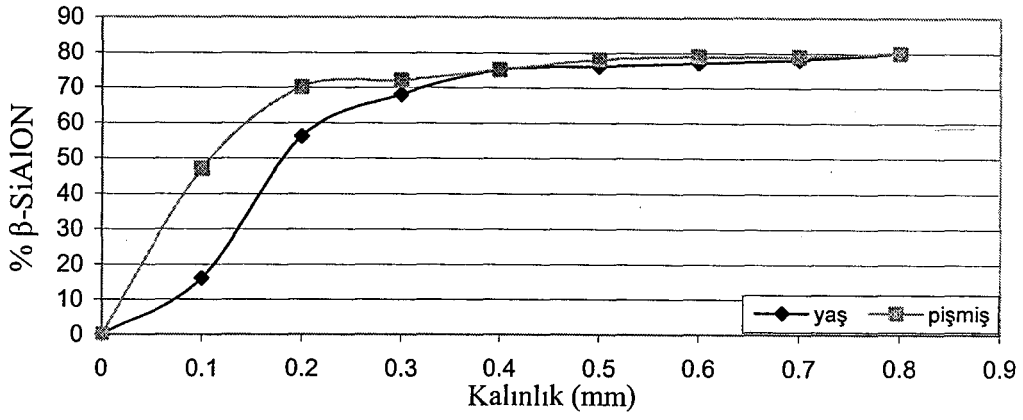
8.2.1 Farklı Toz Yataklarının Yüzeyde α -SiAlON Oluşumuna Etkisi

Bu çalışma kapsamında, toz yatağı ile numune arasındaki etkileşimi rahatlıkla gözlemleyebilmek için B1 kompozisyonu hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozisyon soğuk izostatik presleme ile şekillendirildikten sonra toz yatağına yerleştirilmiştir (Bu numuneler ortalama %55-60 teorik yoğunlukta olup oldukça gözenekli yapıya sahiptir (Y)). Şekillendirilen numunelerden bir kısmı ise gaz basınçlı ortamda sinterlenip %100 teorik yoğunluğa ulaştıktan sonra aynı toz yatağına yerleştirilip (P) Y numunesi ile birlikte tekrar sinterlenmiştir. Buradaki amaç gözenekli ve yoğun malzemelerin toz yatağı ile olan etkileşimini gözlemlemektir.

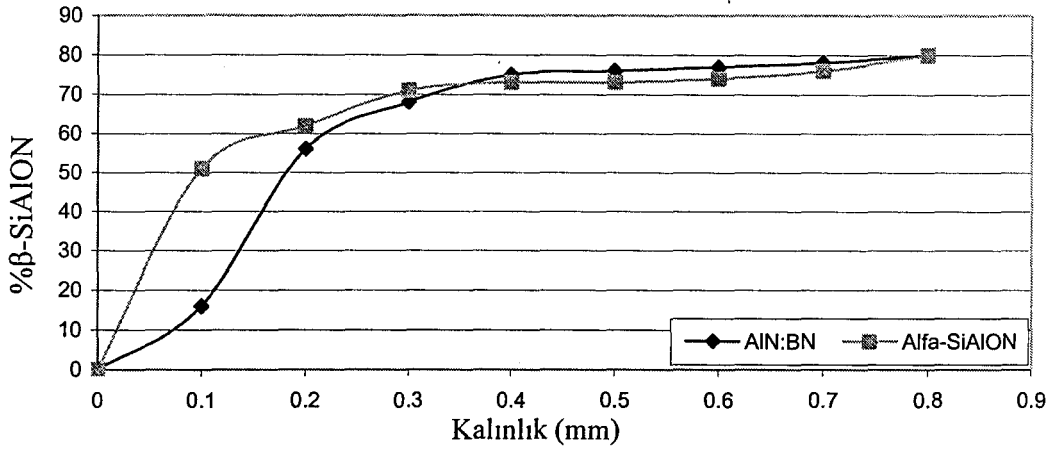
Yüzeyde α -SiAlON'ca zengin tabakanın oluşumu, toz yatağındaki α -SiAlON oluşturan iyonların numuneye transferinden kaynaklanmaktadır. Bu transferin bir kaç şekilde olması mümkündür: (1) toz yatağı ile kompakt yüzeyi arasındaki katı faz reaksiyonu, (2) toz yatağında sıvı fazın oluşumu ve yüzeyle reaksiyonu, (3) toz yatağının buharlaşması ve kompakt üzerine yoğunlaşması.

İlk mekanizmanın, ince tozların toz yatağında gevşek olduğu yani sıkı paket yapılamadığından katı faz reaksiyonu açısından olma olasılığı oldukça düşüktür. İkinci mekanizma, AlN:BN toz yatağında sıvı faz oluşumu beklenmediğinden gerçekleşemez. α -SiAlON toz yatağı için sıvı faz oluşumu gerçekleşir fakat tozların sıkı paket olmayışından dolayı çok fazla olması beklenmez. Bu nedenle, malzeme transferi ilavelerin toz yatağından buharlaşması ve kompakt yüzeyi üzerine yoğunlaşması ile gerçekleşme olasılığı yüksektir. AlN:BN toz yatağından AlN'ün buharlaşması ve kompakt yüzeyi ile reaksiyona girmesi olası bir durumdur. Bu yolla yüzey kompozisyonu AlN'ce zenginleşip α -SiAlON oluşumu gerçekleşir. α -SiAlON toz yatağında daha az AlN mevcut olduğundan, kompakt yüzeyinde α -SiAlON oluşumuna etkisi oldukça düşüktür.

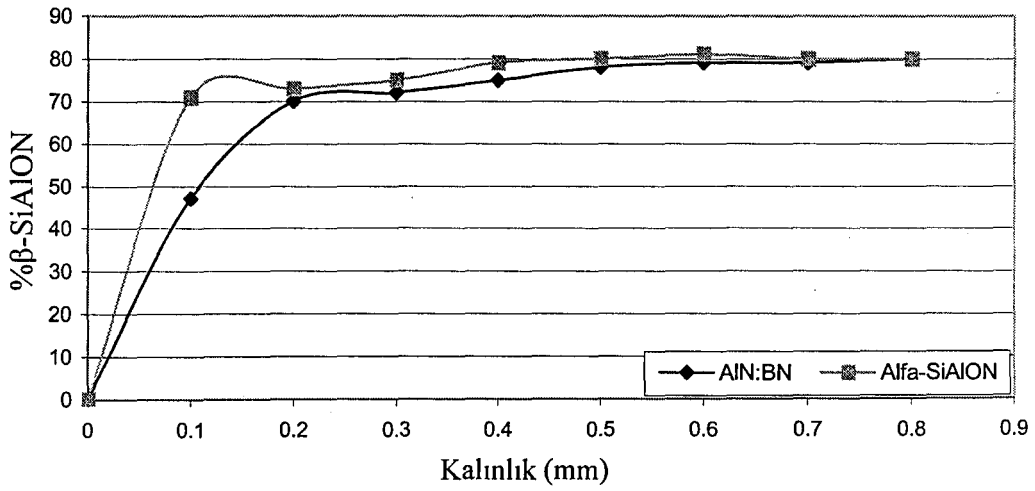
Bu numuneler için yapılan çalışmada, numune kalınlığı boyunca her 100 μ m'lik aşındırma sonrası gözlenen faz değişimleri sırasıyla Şekil 8.12-14'de verilmiştir. Toz yatakları içerisine sinterlenen Y numunelerinin yüzeyinde daha fazla α -SiAlON oluşumu gözlenmiştir. Bunun sebebi ise toz yatağı ile yüksek gözeneğe sahip numuneler arasındaki etkileşimin sinterlenmiş yüksek yoğunluktaki numunelere oranla daha fazla olmasıdır. XRD analizi ile α -SiAlON toz yatağı kullanılan numunelerin yüzeyinde AlN içeren toz yatağı kullanılan numunelere göre daha az α -SiAlON oluştuğu bulunmuştur. Bunun sebebi, SiAlON kompozisyonu bileşenlerinden olan AlN'ün kompozisyonu α -SiAlON bölgesine kaydırması ve dolayısıyla α -SiAlON miktarının artmasından kaynaklanmaktadır. Ancak kesici uçların teknolojik olarak kullanımında yüzey düzgünlüğü için, numunenin her iki yüzeyinden de 0.3 mm aşındırılması gerektiği için toz yatağı ile FAM SiAlON üretimi etkili bir yöntem değildir.



Şekil 8.12 AlN:BN toz yatağı içerisinde sinterlenmiş, yaş ve pişmiş numuneler için β -SiAlON miktarındaki değişim



Şekil 8.13 Farklı toz yataklarında sinterlenmiş, yaş numuneler (Y) için β -SiAlON değişim miktarı

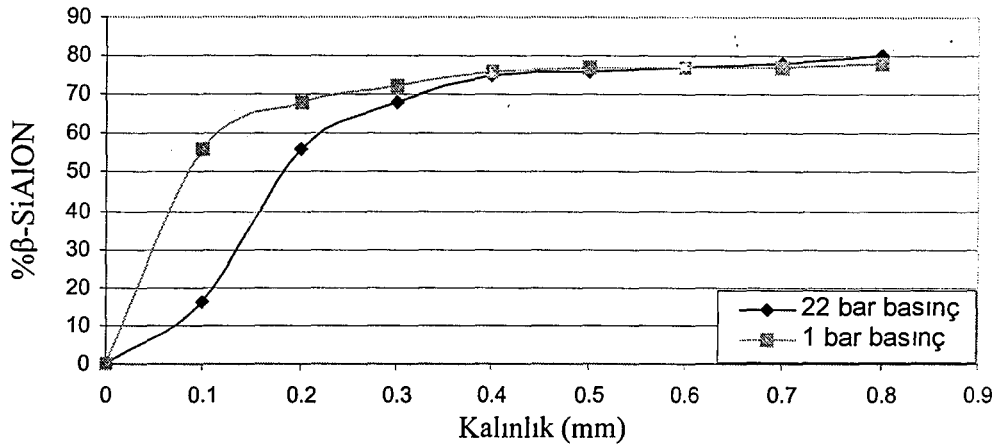


Şekil 8.14 Farklı toz yataklarında sinterlenmiş, pişmiş numuneler (P) için β -SiAlON değişim miktarı

8.2.2 Basıncın Toz Yatağı-Numune Etkileşimine Etkisi

Hazırlanan β -SiAlON kompozisyonundaki yaş numuneler AlN:BN toz yatağı içerisinde basıncın toz yatağı-numune etkileşimine ve sinterlemeye etkisini incelemek amacıyla 1 bar ve 22 bar gaz basıncı altında sinterlenmişlerdir. Numune kalınlığı boyunca yapılan XRD analiz sonuçları Şekil 8.15’de verilmiştir.

Sonuçta basıncın geçiş bölge kalınlığına etkisi olduğu XRD analizi sonucunda elde edilmiştir. 1 bar azot gaz basıncı uygulandığında daha dar geçiş bölge kalınlığı elde edilmesinin nedeni sinterleme esnasında azot gaz geçişiyle buharlaşan fazların ortamdan uzaklaşmasından kaynaklanabilir.



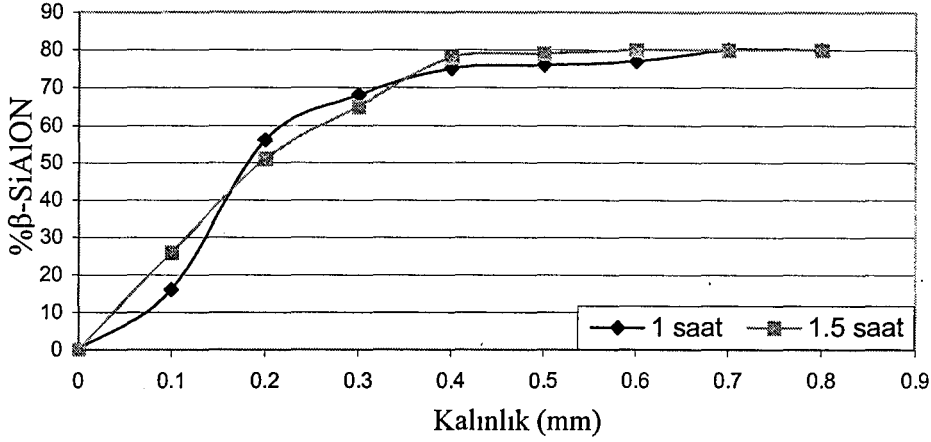
Şekil 8.15 AlN:BN toz yatağı içerisinde 22 bar ve 1 bar basınç altında sinterlenmiş, yaş numuneler için β -SiAlON miktarındaki değişim

8.2.3 Toz Yatağı-Numune Etkileşim Süresinin α -SiAlON Tabaka Kalınlığına Etkisi

Bu çalışma kapsamında sinterleme zamanının uzatılmasının, toz yatağı-numune etkileşimini arttıracakı düşünülerek 1 saatten 1.5 saate çıkarılmıştır. 1.5 saat, AlN içeren toz yatağı kullanılarak gaz basınçlı sinterleme yapılan yaş (Y) ve pişmiş (P) numunelerin XRD analizleri Şekil 8.16’da gösterilmektedir. 1 saat sinterleme yapılan numunelerde olduğu gibi yaş pelet toz yatağı etkileşiminin daha fazla olduğu gözlenmiştir. 1.5 saat sinterleme ile Y numunesinde 0.3 mm kalınlıkta ~%65 β -SiAlON içeriğine ulaşılırken, 1 saat sinterleme işleminde bu değer \sim %75 β -SiAlON olduğu görülmüştür. Bunun sebebi ise sinterleme

süresinin uzatılması ile toz yatağı ve numuneler arasındaki etkileşimin artmasından kaynaklanmaktadır.

Ayrıca bu çalışmada sinterleme süresinin tabaka kalınlığına etkisinin fazla olmaması nedeniyle 1 saat sinterleme yeterli olacağı düşünülmektedir. Bu çalışmaya ek olarak toz yatağının tekrar kullanılabilirliği araştırılabilir.



Şekil 8.16 AlN:BN toz yatağı içerisinde 1 ve 1.5 saat süreyle sinterlenmiş, yaş numunelere ait faz değişimi

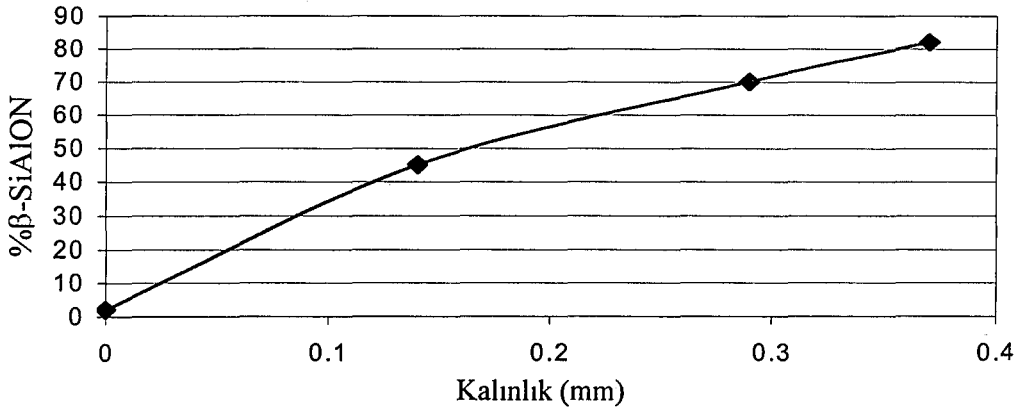
8.3 Hızlı Soğutma Metodu

Hızlı soğutma metodunda, iki farklı numune ısıtılmış ve çok hızlı soğutulmuştur. Birinci numune B1 ve ikinci numune B3 olup B1'in AlN:BN toz yatağı içerisinde sinterlenmesiyle elde edilmiştir. B3 numunesinin yüzeyi soğutma öncesi 70% β -SiAlON miktarına kadar aşındırılmıştır. Daha sonra her iki numunede soğutma hızı yüksek, cam ergitme fırına konulmuştur. Bu numuneler 1600 °C'ye kadar 15 °C/dak. hızla ısıtılmış ve çok hızlı bir şekilde soğutulmuştur.

Hızlı soğutma sonrası B1 numunesinin yüzeyinde α -SiAlON oluşumu gözlenmemiştir. Bunun nedeni β -SiAlON'un kararlılığı nedeniyle ısıtma esnasında α -SiAlON'a dönüşmemesi ile açıklanabilir. B3 numunesi hızlı soğutma için kullanıldığında, yüzeyde yaklaşık 300 μ m'lik aşamalı olarak kompozisyon değişimi gözlenmiştir (Şekil 8.17). B3 numunesinin toz yatağı içerisinde sinterlendiğinden yüzeyde α -SiAlON oluşumu ile numune hızlı soğutma işlemi esnasında faz dönüşümü sağlayabilir hale gelmiştir.

Yüksek atom numaralı nadir toprak elementleri α -SiAlON fazında sadece yüksek sıcaklıklarda kararlıdır (>1580°C Yb- α -SiAlON) ve bu sıcaklığın altında β -SiAlON+sıvı +AlN'e dönüşür. Reaksiyon geri dönüşümlüdür, zaman ve sıcaklıkla kolayca kontrol edilebilir. $\alpha \rightarrow \beta$ -SiAlON dönüşümüyle tane incelmeye olur. Sonuçta orjinalde iri α -SiAlON mikroyapısı mikronaltı tane boyutlu β -SiAlON'a ve diğer fazlara dönüşür. Dönüşüm geri dönüşümlü olduğu için dönüşüm sıcaklığının üzerinde dikkatli bir ısıl işlem ile küçük tane boyutlu α -SiAlONun yapısına dönüşüm yapılabilir. Bundan dolayı başlangıç numunesi % 20 uzun β -SiAlON taneleri içeriyorsa düşük cam ve yüksek α -SiAlON ürününe dönüştürülebilir ki bu yüksek derecede mukavemet, sertlik ve tokluk eldesi sağlar. Daha önemlisi bu parametreler ısıl işlem ile kontrol edilebilir [75].

α -SiAlON'un ve β -SiAlON'un oluşumu, başlangıç tozlarındaki Si-N bağlarının kırılmasını gerektirir ve yoğunlaşmada olduğu gibi bir sıvı faz yardımıyla meydana gelen çözünme-yeniden çökme mekanizmasıyla gerçekleşir. Atomların sıvı faz içerisindeki difüzyonu, sıvının viskozitesi ve çözünabilirlik, yoğunlaşma ve dönüşüm kinetiğinde önemli kriterlerdir [75].



Şekil 8.17 Hızlı soğutma metoduyla geliştirilen B3 numunesine ait faz değişim grafiği

Bu yöntem ile FAM SiAlON seramiklerinin üretiminde, sinterleme sonrası ek bir ısıl işleme gereksinim olması ve aşamalı kompozisyon değişiminin ~300 μ m ile sınırlı olmasından dolayı etkili bir yöntem değildir. Ancak, numuneler hızlı soğutma işlemine tabi tutulmadan yüzey işlenmesi yapıp sonrasında hızlı soğutma yapılırsa etkili bir yöntem olabilir.

9. GENEL SONUÇLAR

FAM SiAlON seramiklerinin üretimi için kullanılan her üç yönteminde birbirine göre avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Farklı kompozisyonlardaki tozların ve şeritlerin istiflenmesi ile üretilen FAM'lerde tabakalar arasında difüzyon olup numune kalınlığı boyunca değişim gözlenirken, toz yatağı ve hızlı soğutma metodlarıyla üretilen FAM'lerde yüzeyden içe doğru (yani silindirik olarak) aşamalı malzeme üretilmektedir.

Tabakalı üretim yöntemi ile üretilen FAM'lerde arakesitte keskin bir düşüş olmaması ve aşamalı değişen kompozisyon elde edilebilmesi için her bir tabaka kompozisyon seçimine oldukça dikkat edilmelidir. Aksi takdirde numunelerin ısıl genleşme katsayıları arasındaki farktan kaynaklanan farklı çekmeler ve sonrasında kırılma ve çatlama olabilir. Ayrıca tozların istiflenmesi yöntemiyle FAM dizaynında her bir toz kompozisyonunun paketlenme davranışı tabaka kalınlığını etkileyeceğinden dikkat edilmesi gerekir.

Şerit döküm yöntemiyle elde edilen şeritlerin üst üste istiflenmesi yöntemiyle FAM SiAlON seramiklerinde, numune kalınlığı boyunca 100 µm aşındırılarak yapılan XRD analizi sonuçlarına göre sürekli değişen kompozisyon eldesi ile diğer yöntemlere göre avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, FAM SiAlON seramiklerinin şerit döküm yöntemiyle üretimi literatür açısından yapılan ilk çalışma olması nedeniyle önem arz etmektedir. Ancak bu avantajların yanı sıra üretim prosesinin zaman alması, sürekli proses kontrolü, çok katmanlı şeritlerin istiflenmesinde bağlayıcı uzaklaştırma işleminde kaynaklanan sorunlar nedeniyle dezavantajlara sahiptir.

Toz yatağı, FAM SiAlON seramiklerinin üretiminde kullanılan bir diğer metottür. α -SiAlON ve AlN:BN içerisinde yaş ve pişmiş kompaktlar için yüzeyden iç tarafa doğru değişen β -SiAlON miktarı Şekil 8.13-14'de görülmektedir. Her iki şekilde AlN:BN toz yatağı içerisinde sinterlenen numune yüzeyinde α -SiAlON oluşturmada daha etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca gözenekli numunelerin toz yatağı ile daha fazla etkileşime girdiği görülmüştür. Bunun nedeni, yaş numunelerin daha fazla porozite içermesi nedeniyle toz yatağı ile daha fazla difüzyonun gerçekleşmesidir. Bu yöntemle, geçiş bölgesi için elde

edilen maksimum kalınlık 400 µm ile sınırlıdır. Böylece yoğun malzeme elde etme işlemine gerek kalmamış olup, maliyet açısından da kazanç sağlanabilir.

Sinterleme esnasında azot gaz basıncının numune-toz yatağı etkileşimine etkisi AlN:BN toz yatağı kullanılarak 1 ve 22 bar gaz basıncı altında belirlenmiştir. Sonuçta basıncın geçiş bölge kalınlığına etkisi olduğu görülmüştür (Şekil 8.15). 1 bar azot gaz basıncı uygulandığında daha dar geçiş bölge kalınlığı elde edilmesinin nedeni, sinterleme esnasında azot gaz geçişiyle buharlaşan fazların ortamdan uzaklaşmasından kaynaklanabilir.

Ayrıca bu çalışmada sinterleme süresinin tabaka kalınlığına etkisinin fazla olmaması nedeniyle 1 saat sinterleme yeterli olacağı düşünülmektedir.

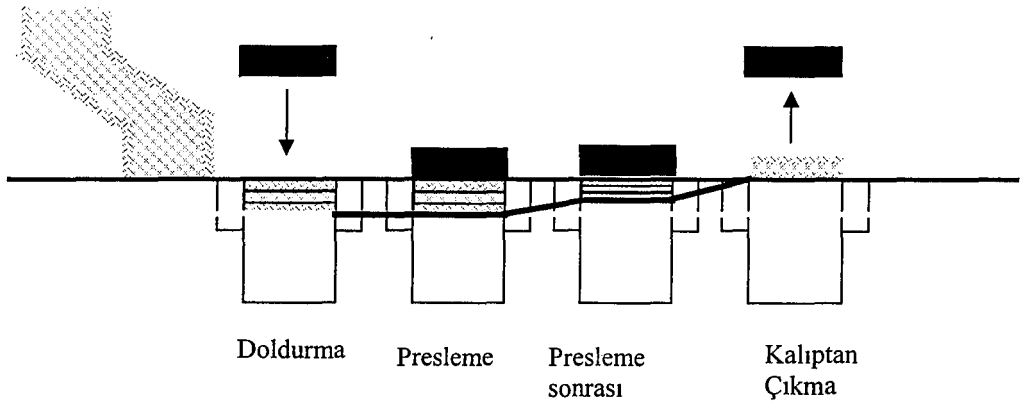
Soğutma rejiminin kontrolü yöntemi ile üretilen FAM'ler de B1 kompozisyonundaki ve B1 kompozisyonunda olup 70% β-SiAlON miktarına kadar aşındırılıp AlN:BN içeren toz yatağında sinterlenen (B3) numuneler için faz analizi yapılmıştır. Bu yöntem ile maksimum 300 µm kalınlığında aşamalı değişen kompozisyon elde edilmiştir.

Şimdiye kadar verilen sonuçlar, geçiş bölge kalınlığı 0.2 mm ile 1.4 mm arasında değişmekte, hızlı soğutma ve toz yatağı metodları için maksimum 400 µm ile sınırlıdır. Seramik ürünlerin near-net shape olarak üretimi için genellikle işlenmeye gerek duyulduğunu düşünürsek, uygulama alanına bağlı olarak yaklaşık birkaç mikron işleme esnasında numuneden uzaklaştırılmaktadır. Bu nedenle toz yatağı ve hızlı soğutma metodları etkili metod olarak görülmemektedir. Dahası, bu metodlar toz yatağının her seferinde yenilenmesi ve hızlı soğutma esnasında numunelerin çatlama olasılığı nedeniyle pratik metodlar değildir. Bu yüzden laminasyon metodu fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretimi için diğerlerine göre daha iyi bir yöntem olarak görülmektedir. Bu yöntemle, istenen tabaka kalınlığını fiziksel olarak ayarlayabilmek mümkündür.

Sonuç olarak, SiAlON seramiklerinin kırılma tokluğunda herhangi bir değişim olmaksızın yüzey sertliğini arttırmak amacıyla fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Uygulanan üç farklı metod arasında fiziksel laminasyon metodu tabaka kalınlığı kontrol edilebildiğinden en etkili yöntemdir.

10. ÖNERİLER

Tozların istiflenmesi yöntemiyle fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretiminde, bu yöntemi ticari açıdan uygun hale getirebilmek için dolgu kamerası sürgü sistemi ile üç farklı akış hortumuyla iki farklı yoz kullanılarak üç tabakalı FAM üretimi gerçekleştirilebilir (Şekil 10.1). Böylece toz yatağı hazırlamak için ek zaman harcanmaması nedeniyle lamine türü FAM'ların üstünlükleri mevcuttur. Ayrıca bu yöntem ile daha geniş geçiş bölgesi elde etmek mümkün olacaktır. Dilatometre analizi ile her iki kompozisyon için (A75-B2) ısıl genişleme katsayılarına bakıldığında dikkate değer bir fark görülmemiştir. Bu nedenle ısıl genişleme katsayılarından kaynaklanan problemlerle karşılaşılması muhtemeldir.



Şekil 10.1 Dolgu kamerası sürgü sistemi ile FAM SiAlON seramiklerinin üretimi

Şeritlerin istiflenmesi yöntemiyle FAM SiAlON seramiklerinin üretiminde şerit eldesi için sulu sistem ile çalışılabilir. Sulu sistemin daha ucuz, kolay bulunabilir ve zehirli olmayışı nedeniyle avantajlara sahiptir.

Toz yatağı yöntemiyle fonksiyonel aşamalı SiAlON seramiklerinin üretiminde, kompakt ve toz yatağı (α -SiAlON) için farklı sinterleme ilave türleri seçilerek sinterleme sonrasında EDX analizi ile difüzyonun hangi yöne doğru olduğuna bakılabilir. Bu çalışmaya ek olarak toz yatağının tekrar kullanılabilirliği araştırılabilir.

Hızlı soğutma metodu ile FAM SiAlON seramiklerinin üretimini ticari açıdan uygun hale getirebilmek için, ısıl işlem öncesinde numune yüzeyi işlenerek sonrasında hızlı soğutma yapılarak nihai ürün kesici uç uygulaması için uygun hale gelebilir.

11. KAYNAKLAR

- [1] NIINO, M., HIRAI, T. ve WATANABE, R., J. Jpn. Soc. Compos. Mater., **13**, 257-264 (1987), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel. Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [2] EKSTROM, T. ve NYGREN, M., *SiAlON Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 259-276 (1992).
- [3] HUANG, L. P., SUN, X. W., GAO, L., MANDAL, H. ve THOMPSON, D.P., *The Densification Behaviour and Reaction Sequence of Sm₂O₃-Densified α - β SiAlON Ceramics*, Euro. J. Solid State Inorg. Chem., **31**, 895-907 (1994).
- [4] CHEN, L., KNY, E. ve GROBOTH, G., *SiAlON Ceramic with Gradient Microstructures*, Surface and Coating Technology, **100-101**, 320-323 (1998).
- [5] JIANG, X. ve KANG, L., *Formation of α -SiAlON Layer on β -SiAlON its Effect on Mechanical Properties*, J. Am. Cer. Soc., **81**, 1907-1912 (1998).
- [6] LEE S., KIM, BAEK, H., CHO, S. ve KANG, L., *Surface Modification of SiAlON Ceramics*, Key Eng. Mat., **237**, 221-226 (2003).
- [7] MANDAL, H., ve THOMPSON D. P., *Control of Properties By $\alpha \rightleftharpoons \beta$ SiAlON Phase Transformation*, II. International Ceramic Congress Proceedings Book, Ed.; Dr. M. Lütfü Öveçoğlu ve Dr. Harun Yaparlar, Engineering Ceramics, **2**, 208-217 (1994).
- [8] SHEN, Z. ve NYGREN, M., *Laminated and Functionally Graded Materials Prepared by Spark Plasma Sintering*, Key Eng. Mat., **206-213**, 2155-2158 (2002).
- [9] BULIC, F. I., KORB, G., SAJGALIK, P. ve LENCES, Z., *Gradient Structures in SiAlON's for Improved Cutting Performance*, Key Eng. Mat., Baskıda (2004).
- [10] Mc COLM, J.J., *Dictionary of Ceramic Science and Engineering*, Plenum Press (1994).

- [11] *The Outlook for Ceramic Matrix Composites*, Ceramic Industry, 41-42, August (1996).
- [12] HULL, D. ve CLYNE, T.W., *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press, 1-98, 133-138 (1996).
- [13] JANES, R.M., *Mechanics of Composite Materials*, New York: Hemisphere Pub. Corp. ,1-11 (1975).
- [14] HIRAI, T., SASAKI, M. ve NINO, M., J. Soc. Mater. Sci. Jpn., **36**, 1205-1211 (1987), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [15] HIRAI, T., *Emergent Process Methods for High Technology Ceramics*: Davis, R., Palmour F., III, Materials Science Research Series, **17**, 329-345 (1984), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [16] ROY, R., Mater. Sci. Res., **21**, 25-32 (1986), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [17] HIRAI, T. ve GOTO, T., *Tailoring Multiphase and Composite Ceramics*: Ed.: Tressler, R.E., Messing, G.L., Pantona, C.G., Newnham, R.E. New York: Plenum”, Material Science Research Series, **20**, 165-177 (1986).
- [18] HIRAI, T. ve SASAKI, M., Ceram. Int., **17**, 275-281 (1991), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [19] HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).

- [20] HIRAI, T., *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. On Functionally Gradient Materials), Ed.: Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A., Westerville, OH: Am. Ceram. Soc. Ceram. Transactions, **34**, 11-20 (1993), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [21] KAWASAKI, A. ve WATANABE, R., J. Jpn. Soc. Powder Metall. **37**, 287-291 (1990), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [22] RODEL, J., *Functionally Graded Materials Concepts and Applications*, www.bcrc.be/M8
- [23] SCHWATZ, M., Handbook of Structural Ceramics, Mc Graw Hill. Inc., 4.37-38 (1992).
- [24] BECKER, T. ve L., CANNON, R., *Modelling of the Fracture Properties of Brittle Functionally Graded Material*, <http://www.Lbl.gov/RItchIe/Programs/FGM/-3k> (1999).
- [25] MIYAMOTO, Y., KAYSSER, W.A., RABIN, B.H., KAWASAKI, A. ve FORD, R. G., *Functionally Graded Materials, Design, Processing and Applications*, <http://www.wkap.nl/prod/b/0-412-60760-3>.
- [26] CARILLO-HEION, E. M. ve CARPENTER, R.D., *Dense Layered MoSi₂/SiC Functionally Graded Composites Formed by Field-Activated Synthesis*, J. Am. Ceram. Soc., **84**, 962-968 (2001).
- [27] SURESH, S. ve MARTENSEN, A., *Optimization Methods for Designing Functionally Graded Material*, [ninas.mit.edu/lexcom /www/FGM.Html-sk](http://ninas.mit.edu/lexcom/www/FGM.Html-sk)
- [28] KOIZUMI, M., *FGM Activities In Japan*, Composites Part B, **28B**, 1-4 (1997), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).

- [29] MORITZ, T., RIEDEL, H., WERNER, G. ve TOMANDL, G., *Simulation And Investigation of Pore Size Graded Titania Layers During Sintering*, Jour. Mat. Science, **2235-2240**, 35 (2000)
- [30] PETROVIĆ, J.J., MCCLELLON, J.J. ve KISE, K.J., C.D., *Functionally Graded Boron Carbide*, Hoover R.C. ve Scarborough, W. K., Materials Science and Technology Division, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545
- [31] ZHU, X., ZHU, ZHU, J., ZHOU, S ve MING, N., *EPMA and TEM Investigations on the Interdiffusion Layer of the PNN/PZT Functionally Gradient Piezoelectric Ceramics*, J. Mat. Science, **35**, 1031-1036 (2000).
- [32] FUJII, K., IMAI, H., NOMURA, S. ve SHINDO. M., J. Nucl. Mater., **187**, 204-208 (1992).
- [33] MERK, N., DING, X., GUO. X. ve ILSCHNER, B.R., *Functionally Graded Materials*, (Proc. 2nd Int. Symp. On Functionally Graded Materials): Ed.: Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai. T., Munir. Z.A., Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., Ceramic Transactions, **34**, 279-287 (1992), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [34] OSAKA, T., MATSUBARA, H., HOMMA, T., MITAMURA, S. ve NODA, K., Jpn. J. Appl. Phys., **29**, 1939-1943 (1990), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [35] KONISHI, S., SHINGYOUCHI, K. ve MAKISHIMA, A. J. *Non-Cryst. Solids*, **100**, 511-513 (1988), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [36] KOIKE, Y., TANIO, N., NIHEI, E. ve OHTSUKA, Y. *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1200-1204 (1989), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).

- [37] STEFFENS, H.-D., DVORAK, M., WEWEL, M., Proc. 1st Int. Symp. On Functionally Gradient Materials (FGM'90): Ed.: Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T., Shiota, I. Tokyo : Functionally Gradient Materials Forum and The Society of Non- Traditional Technology, 139-143 (1990), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [38] EROĞLU, S., BIRLA, N.C., DEMIRCI, M. ve BAYKARA, T., J. Mater. Science, **12**, 1099-1102 (1993), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [39] GOETZEL, C.G. ve LAVENDEL, H.W., Metals for The Space Age (Plansee Proceedİngs 1964): Ed.: Benesovsky, F. Reutte, Austria: Metalwerk Plansee, 149-162 (1965), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [40] TAKAHASHI, M., ITOH, Y., MIYAZAKI, M., TAKANO, H. ve OKUHATA, T., Plansee Proceedings, (Proc. 13 th Int. Plansee Semİnar '93): Bildstein, H., Eck, R. (Eds.). Reuttel, Austria: Metallwerk Plansee, **4**, 17-28 (1994), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [41] TAKAHASHI, M., Private Communication (1994), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [42] FUKUI, Y., OYA-SEIMIYA, Y., NAKANISHI, K. ve YRANS. Jpn. Soc. Mech. Eng., **57**, 1790-1793 (1991), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).

- [43] CHERRADI, N., DOLLMEIER, K. ve ILSCHNER, B., *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. On Functionally Graded Materials): Ed.: Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai T., Munir. Z.A., Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., Ceramic Transactions, **34**, 229-236 (1993), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [44] KAWASAKI, A. ve WATANABE, R., *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. On Functionally Graded Materials): Ed: Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai. T., Munir. Z.A., Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., Ceramic Transactions, **34**, 157-164, (1993), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [45] MORI, H., NAKAMURA, M. ve TOYAMA, S., *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. On Functionally Graded Materials): Ed.: Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai. T., Munir. Z.A., Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., Ceramic Transactions, **34**, 393-400 (1993), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [46] TAKEBE, H., TESHIMA, T., NAKASHIMA, M. ve MORINAGA, K., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 387-391 (1992), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [47] YAMAOKA, H., YUKI, M., TAHARA, K., IRISAWA, T., WATANABE, R. ve KAWASAKI, A., *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. On Functionally Graded Materials): Ed.:Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai. T., Munir. Z.A., Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., Ceramic Transactions, **34**, 165-172 (1993), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).

- [48] TAKEMURA, M., YOSHITAKE, A., HAYAKAWA, H., HYAKUBE, T. ve TAMURA, M., Proc. 1st Int. Symp. On Functionally Gradient Materials (FGM'90): Ed.: Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T., Shiota, I. (Tokyo: Functionally Gradient Materials Forum and The Society of Non- Traditional Technology, 97-100 (1993), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [49] MILLER, D.P., LANNUTTI, J.J. ve YANCEY, R. N., 16 th Annu. Conf. On Composites and Advanced Ceramics Materials: Ed.: Mendelson, M., Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., Ceram. Eng. Sci. Proc., **34**, 365-373 (1992), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [50] CHU, J., ISHIBASHI, H., HAYASHI,K., TAKEBE, H. ve MORINAGA, K., J. Ceram. Soc. Jpn., **101**, 841-844 (1993), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [51] RABIN, B.H.ve HEAPS, R.J., Functionally Gradient Materials (Proc. 2nd Int. Symp. On Functionally Graded Materials): Ed.: Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai. T., Munir. Z.A., Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., Ceramic Transactions, **34**, 173-180 (1993), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [52] BENNETT, C.E.G., MCKINNON, N.A. ve WILLIAMS, L.S., Nature, **217**, 1287-1288 (1968), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).

- [53] OMORI, M., SAKAI, H., OHKUBO, A., KAWAHARA, M. ve HIRAI, T., J. Jpn. Soc. Powder Metall., **41**, 649-652 (1994), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [54] RADHAKRISHNAN, R., BHADURI, S.B. ve WOJCICKI, S., Functionally Gradient Materials (Proc. 2nd Int. Symp. On Functionally Graded Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai. T., Munir. Z.A., (Eds.): Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., Ceramic Transactions, **34**, 117-123 (1993), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [55] WATANABE, Y., NAKAMURA, Y., FUKUI, Y. ve NAKANISHI, K., J. Mater. Sci. Lett., **12**, 326-328 (1993), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [56] KAWAI, T. ve MIYAZAKI, S., J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed., **98**, 168-172 (1990), HIRAI, T., *Functional Gradient Materials*, Materials Science and Technology, (Ed. Brook R.J.), **17B**, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge, Tokyo, 295-337 (1996).
- [57] ARIK, H. ve SARITAŞ, S., *Silisyum Nitrür tipi Seramiklerin Üretilmesi ve Mekanik Özellikleri*, I. Ulusal Toz Metallurji Konferans Bildiri Kitabı, 247-261 (1996).
- [58] GÜNAY, E. ve GÜNAY, N., *Mühendislik Malzemeleri olarak SiAlON'lar*, 5. Denizli Malzeme Sempozyumu (1993).
- [59] KLEMM, H., HERMANN, M., REICH, T. ve SCHUBERT, C., *High Temperature Properties of Mixed α/β -SiAlON Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., 1141-48 (1998).
- [60] ÇALIŞ, N., KUSHAN, S., KARA, F. ve MANDAL, H., *Functionally Graded SiAlON Ceramics*, J. Euro. Ceram. Soc., Baskıda 2004

- [61] KURAMA, S., HERRMANN M. ve MANDAL, H., *Katkı Maddesi Miktarının ve Proses Koşullarının İğnemsiz α -SiAlON Oluşumuna Etkisi*, 5. Uluslar arası Katılımlı Seramik Kongresi, İstanbul (2001).
- [62] XU, X. MEI, S. ve FERREIRA, J. M. F., *Fabrication of α -SiAlON Sheets by Tape Casting and Pressureless Sintering*, Department of Ceramics and Glass Engineering, CICECO, University of Aveiro, Portugal
- [63] MORENO, R., *The Role of Slip additives in Tape Casting Technology*, Am. Ceram. Soc. Bulletin, **71**[10], 1521-1531 (1992).
- [64] C. A. GUTIERREZ. ve R. MORENO, *Tape Casting of Non-Aqueous Silicone Nitride Slips*, J. Euro. Ceram. Soc, **20**, 1527-1537 (2000).
- [65] MULLOT, J., LECOMPTE, J. P. ve JARRIGE, J., *Binder Burnout of Aluminium Nitride Tape Casting with YF_3 and Y_2O_3 Additives*, Ceramic Processing Science and Technology, 333-337.
- [66] BITTERLICH, J. ve HEINRICH, G., *Aqueous tape casting of silicon nitride*, J. Euro. Ceram. Soc., **222**, 427-2434 (2002).
- [67] GREENWOOD, R., RONCARI, E. ve GALASSI, C., *Preperation of Concentrated Aqueous Alumina Suspensions for Tape Casting*, Journal of Euro.Ceram. Soc., **17**, 1393-1401 (1997).
- [68] REED, J. S., *Principles of Ceramics Processing*, Alfred, New York, 525-539, 297-303 (1995).
- [69] MORENO, R., *The Role of Slip Additives in Tape-Casting Technology: Part II-Binders and Plasticizers*, Am. Ceram. Soc. Bull, **71**[11], 1647-1657 (1992).
- [70] "Ceramic Innovations/In the 20th Century", Ed: B. John, Jr. Watchman, Westerville, Ohio, Published by the American Ceramic Society, 55-59 (1999).
- [71] MISTLER, R. E. ve TWINAME, E. R., Am. Ceram. Soc., 735 Ceramic Place, 62-82 (2000).
- [72] SZAFRAB, M. ve ROKICKI, G., *Effect of Acrylic-Styrene Copolymer Chemical Structure on the Properties of Ceramic Tapes Obtained by Tape Casting*, J. Am. Ceram. Soc, **84**[6], 1231-35 (2001).

- [73] HIRAI, T., *Materials Science and Technology*, Ed: R. W. Cahn. ve P. Haasen), 17A, Weinheim-Newyork, Basel.Cambridge.Tokyo, 190-260 (1996).
- [74] ÇALIS, N., *Fonksiyonel Aşamalı SiAlON Seramikleri*, Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fak., Eskişehir (2002).
- [75] ROSENFLANZ, A. ve CHEN, W. I., *Kinetics of Phase Transformation in SiAlON Ceramics: I.Effects of Cation Size Composition and Temperature*, J. Euro. Ceram. Soc., 2325-35 (1999).