

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Si₃N₄ MATRİKSLİ SiC KOMPOZİTLERİNİN
SİNTERLENMESİNDE C veya SiC İLAVESİNİN ETKİSİ**

Metallerji ve Malzeme Müh. Cem ŞAHİN

**FBE Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ (YTÜ)

İSTANBUL , 2009

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. SİLİSYUM NİTRÜR (Si_3N_4) ve GENEL ÖZELLİKLERİ	3
2.1 Si_3N_4 'ün Kullanım Alanları	3
2.2 Silisyum Nitrür'ün Kristal Yapısı	5
2.2.1 α - Si_3N_4	6
2.2.2 β - Si_3N_4	7
3. SİLİSYUM KARBÜR (SiC) VE GENEL ÖZELLİKLERİ.....	9
3.1. Silisyum Karbür'ün (SiC) Fiziksel Özellikleri	9
3.2. Silisyum Karbür'ün Kristal Yapısı	11
3.3. Silisyum Karbür'ün Üretim Prosesi	11
3.4. Silisyum Karbür'ün Kullanım Alanları.....	13
4. KOMPOZİT MALZEMELER.....	14
4.1 Si_3N_4 /SiC Kompozitleri ve Genel Özellikleri.....	15
5. SİNERLEME MEKANİZMASI	18
5.1 Sinterlemede Kullanılan Temel Kavramlar	21
5.1.1 Tamman Sıcaklığı	21
5.1.2 İtici Güç	22
5.1.3 Tane Büyümesi	22
5.2 Sinterleme İşlemini Etkileyen Parametreler	22
5.2.1 Toz Karakteristikleri	22
5.2.1.1 Toz Boyutu	23
5.2.1.2 Toz Boyut Dağılımı.....	23

5.2.1.3	Toz Şekli.....	24
5.2.1.4	Aglomerasyon.....	24
5.2.2	Katkı maddeleri.....	24
5.2.3	Sıcaklık ve Sinterleme Çevrimi.....	25
5.2.4	Sinterleme Atmosferi.....	26
5.3	Sinterleme Mekanizmaları.....	26
5.3.1	Katı Hal Sinterlemesi.....	26
5.3.2	Sıvı Faz Sinterlemesi.....	29
5.3.3	Reaktif-Sıvı Sinterlemesi.....	32
5.3.4	Basınç Yardımı ile Sinterleme.....	33
5.3.5	Gaz Basıncı ile Sinterleme.....	34
5.4	Si_3N_4 Sinterlemesi ve α - β Dönüşümü.....	34
5.4.1	Si_3N_4 Sinterlemesinde Katkı Maddelerinin Yoğunlaşmaya Etkisi.....	34
5.5	SiC Sinterlenmesi ve α - β Dönüşümü.....	36
6.	YAŞ YOĞUNLUĞUN (GREEN DENSITY) SİNERLEME ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ.....	38
6.1	İzostatik Presleme Ve Tarihsel Gelişimi.....	38
6.1.1	Soğuk İzostatik Presleme.....	40
6.1.1.1	İşlem Donanımı.....	42
7.	C İLAVESİ İLE Si_3N_4 /SiC KOMPOZİT ÜRETİMİ.....	45
7.1	Si_3N_4 -SiC Kompozitlerinin Si_3N_4 Matriksi İçerisindeki Silikanın İn-Situ Karbotermal İndirgenmesiyle Düşük Maliyette Hazırlanması.....	45
7.2	Si_3N_4 /SiC Kompozitinin Karbon Kaplama Prosesi ile Üretimi.....	46
7.3	Ticari Bir Polimer Kullanarak Si_3N_4 /SiC Kompozitlerin İn-Situ Üretimi	47
7.4	Poroz Yapıdaki Si_3N_4 /SiC Kompozitlerinin Sentezlenmesi Ve Özellikleri....	47
8.	Si_3N_4 ve C ARASINDAKİ REAKSİYONLARIN TERMODİNAMİK AÇIDAN İNCELENMESİ.....	49
9.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	51
9.1	Deneylede Kullanılan Hammaddeler.....	51
9.2	Deneylede Kullanılan Alet ve Teçhizatlar.....	52
9.3	Deneylede Yapılışı.....	56
10.	DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER.....	59
10.1.	Yoğunluk Hesapları.....	59
10.1.1	Si_3N_4 /C Karışımlarında Teorik Yoğunlukların Hesaplanması.....	59
10.1.2.	Soğuk Pres (CP) ile Ön Şekillendirilmiş Numunelerde Yaş Yoğunluk Ölçümleri.....	60
10.1.3	Soğuk İzostatik Pres (CIP) Uygulanmış Numunelerde Yaş Yoğunluk Ölçümleri.....	62
10.1.4	Farklı Sıcaklıklarda Sinterlenmiş C Katkılı Si_3N_4 'ün Yoğunluk Ölçümleri ..	64

10.1.5.	1850°C’de Sinterlenmiş Farklı Oranlarda Toz SiC Katkılı Si_3N_4 /SiC Kompozitin Yoğunluk Ölçümleri	66
10.2	Sinterlenmiş Ürünlerin Morfolojik İncelenmesi.....	67
10.2.1	C İlavesi İle Üretilen Si_3N_4 /SiC Kompozitlerin SEM Görüntüleri.....	67
10.2.2	SiC Toz İlavesiyle Si_3N_4 /SiC Kompozit Üretimi.....	70
10.3	X-Işını Analizleri	73
10.3.1	C İlavesi İle Üretilen Si_3N_4 /SiC Kompozitlerin X-Işını Analizleri.....	73
10.3.2	SiC Toz İlavesiyle üretilen Si_3N_4 /SiC Kompozitlerin X-Işını Analizi.....	77
11.	SONUÇLAR.....	79
	KAYNAKLAR.....	80
	ÖZGEÇMİŞ	83

SİMGE LİSTESİ

α	Dönüşmemiş kristal yapı (alfa)
β	Dönüşmüş kristal yapı (beta)
μm	Mikrometre
γ_{sv}	Spesifik yüzey enerjisi
γ_{ss}	Spesifik tane sınırı enerjisi
Terg	Ergime sıcaklığı
ΔG_{sy}	Sistemin serbest enerji değişimi
ΔG_{sv}	Sistemin yüzey serbest enerji değişimi
ΔG_{ss}	Sistemin tane sınırı serbest enerji değişimi
ΔA_{sv}	Yüzey alanındaki değişim
ΔA_{ss}	Tane sınırlarındaki değişim
MPa	Megapascal
nm	Nanometre
kJ	Kilojoule
Td	Teorik yoğunluk

KISALTMA LİSTESİ

CIP	Cold İsostatic Press
CP	Cold Press
SEM	Scanning Electron Microscope
SPH	Sıkı Paket Hegzagonal
MÖ	Milattan Önce
HIP	Hot Isostatic Press
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
PVA	Poly Vinyl Alcohol
EDX	Energy Dispersive X-ray

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Si_3N_4 kristal yapısı	6
Şekil 2.2.	Birbirlerine kenarlardan bağlı Si_3N_4 tetrahedralardan oluşan β - Si_3N_4 yapısı.....	7
Şekil 2.3.	Si_3N_4 `deki tabakalı kristal yapılar α - Si_3N_4 (ABCD) β - Si_3N_4 (ABAB) ...	7
Şekil 3.1	SiC'nin SEM görüntüsü	11
Şekil 3.2	Acheson prosesinde kullanılan fırının genel görüntüsü.....	12
Şekil 4.1	Kompozit çeşitleri.....	15
Şekil 5.1	Sinterleşmenin ilk safhasında malzeme transferi için alternatif akım yolları ..	18
Şekil 5.2	Sinterlemede taneler arasında meydana gelen büzülme	19
Şekil 5.3	Sinterlemenin 4 safhası	21
Şekil 5.4	Sinterleme sırasında partiküller arası bağ oluşumunun İki Küre Modeli ile açıklanması.....	27
Şekil 5.5	Sinterlemeye bağlı olarak oluşan boyun teşekkülüne ait SEM fotoğrafı.....	28
Şekil 5.6	Klasik sıvı faz sinterlemesinin kademelerine ait şematik diyagram.....	30
Şekil 5.7	Sıvı faz sinterlemesinde yoğunluk ile sıvı faz miktarı arasındaki değişim.....	32
Şekil 5.8	Si_3N_4 için sıvı faz sinterlemede ergiyik çökelti modeli	35
Şekil 6.1	İzostatik Presle şekillendirme yönteminin şematik gösterimi.....	39
Şekil 6.2	Buji izolatörleri için kuru torba izostatik presleme dizaynı	41
Şekil 6.3	Islak(Wet-Bag) ve kuru (Ory-Bag) torba izostatik presleme işlemleri.....	42
Şekil 6.4	Tipik bir Soğuk İzostatik Presleme ünitesi	43
Şekil 6.5	İzostatik ve geleneksel olarak preslenmiş toz malzemelerde basıncın fonksiyonu olarak yoğunluğun değişimi.....	44
Şekil 7.1	Si_3N_4 -SiC mikro/nano kompozitdeki karbonca zengin küme	45
Şekil 7.2	Karbon kaplama fırınının şematik gösterimi.....	46
Şekil 7.3	(a) Sinter öncesi görüntüsü, (b) %20SiC 1750°C'de sinterlenmiş, (c) %20 SiC 1850°C'de sinterlenmiş, (d) %20 SiC 1900°C'de sinterlenmiş, (e) %50 SiC için 1850°C'de sinterlenmiş, (f) %50 SiC için 1900°C'de sinterlenmiş..	48
Şekil 9.1	Deneyde kullanılan α - Si_3N_4 tozunun X-Işını analizi	51
Şekil 9.2	Deneyde kullanılan α -SiC tozunun X-Işını analizi.....	52
Şekil 9.3	Karıştırma cihazı.....	53
Şekil 9.4	Tek yönlü soğuk pres	53
Şekil 9.5	Soğuk izostatik presleme cihazı	54
Şekil 9.6	Yoğunluk ölçüm cihazı	54
Şekil 9.7	1700°C'de sinterlemenin yapıldığı atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık fırını ..	55
Şekil 9.8	1850 °C'de sinterlemenin yapıldığı atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık fırını ..	55
Şekil 9.9	Yüksek sıcaklık grafit fırını,yükleme tertibatı ve grafit potası	58
Şekil 10.1	% 30 ve % 20 C içeren Si_3N_4 /C karışımının CP ve CP+CIP ile ön şekillendirme yapılmış numunelerin makro görüntüsü.....	63
Şekil 10.2	% C değişimine bağlı olarak ön şekillendirilmiş numunelerde CP ve CIP uygulamasının % teorik yoğunluk ile ilişkisi	64
Şekil 10.3	1850°C'de 1 saat azot atmosferi altında sinterlenmiş ürünlerin SEM görüntüleri	67
Şekil 10.4	1850°C'de 1 saat azot atmosferi altında sinterlenmiş ürünlerin SEM görüntüleri	68

Şekil 10.5	%30 C içeren numunenin 1850°C'de 1 saat sinterlenmesi sonucu EDX verileri	69
Şekil 10.6	1850°C'de 1 saat azot atmosferi altında sinterlenmiş ürünlerin SEM görüntüleri	70
Şekil 10.7	1850°C'de 1 saat azot atmosferi altında sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri	71
Şekil 10.8	%30 SiC içeren numunenin 1850°C'de 1 saat sinterlenmesi sonucu EDX verileri	72
Şekil 10.9	Tek yönlü pres (CP) ile şekillendirilmiş ve 1700°C'de 1 saat azot atmosferi altında sinterlenmiş numunenin X-ışınları analizi	73
Şekil 10.10	Soğuk izostatik pres (CIP) ile şekillendirilmiş ve 1700°C'de 1 saat azot atmosferi altında sinterlenmiş numunenin X-ışınları analizi	74
Şekil 10.11	1850°C'de 1 saat süreyle azot atmosferi altında sinterlenmiş %20 C içeren numunenin X-Işını Analizi	75
Şekil 10.12	1850°C'de 1 saat süreyle azot atmosferi altında sinterlenmiş %30 C içeren numunenin X-Işını analizi	76
Şekil 10.13	1850°C'de 1 saat süreyle azot atmosferi altında sinterlenmiş %20 SiC içeren numunenin X-Işını analizi	77
Şekil 10.14	1850°C'de 1 saat süreyle azot atmosferi altında sinterlenmiş %30 SiC içeren numunenin X-Işını analizi	78

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Silisyum Nitrür'in temel özellikleri	3
Çizelge 3.1	Silisyum Karbür'ün tipik özellikleri	10
Çizelge 5.1	Sinterleme Kademeleri.....	20
Çizelge 9.1	Deneylerde Kullanılan Karbon Karasının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ...	52
Çizelge 9.2	Deneyde kullanılan tozların ağırlıkça yüzdesi.....	56
Çizelge 9.3	Deneysel çalışmalar iş akışı.....	57
Çizelge 10.1	Hazırlanan Si_3N_4/C ve Si_3N_4/SiC karışımlarının teorik yoğunlukları	60
Çizelge 10.2	Tek yönlü soğuk pres ile şekillendirilmiş numunelerde ölçülen yaş yoğunluk değerleri	61
Çizelge 10.3	Soğuk izostatik pres uygulanmış numunelerin ölçülen yaş yoğunluk değerleri	62
Çizelge 10.4	Değişik C katkısı ile 1700°C'de ve 1850°C'de sinterlenmiş ürünlerin % teorik yoğunlukları.....	65
Çizelge 10.5	(CP) ve (CP+CIP) ile şekillendirilmiş 1700°C'de 1 saat sinterlenmiş numunelerin CP ve CIP ile yoğunluk değişimleri.....	65
Çizelge 10.6	Farklı oranlarda SiC içeren 1850°C'de sinterlenmiş Si_3N_4/SiC kompoziti % teorik yoğunluk değerleri	66
Çizelge 10.7	%30 C içeren numunenin 1850°C'de 1 saat sinterlenmesi sonucu EDX analizi	69
Çizelge 10.8	%30 SiC içeren numunenin 1850°C'de 1 saat sinterlenmesi sonucu EDX analizi.....	72

ÖNSÖZ

Bu çalışmada Si_3N_4 matrisli SiC kompozitlerinin sinterlenmesinde C veya SiC ilavesinin etkisi konusu ele alınmıştır.İleri teknoloji malzemeler grubunda bulunan Si_3N_4 / SiC kompozitleri değişik uygulama alanları ile önemli kompozit malzemelerdir.

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca tez yönetimimi üstlenen değerli hocam Doç.Dr.Nilgün KUŞKONMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deney aşamasındaki yardımları ve tez oluşturmadaki önerileri için Araştırma Görevlisi Zeynep TAŞLIÇUKUR'a ve Araştırma görevlisi Kerem Altuğ GÜLER'e çok teşekkür ederim.

Ayrıca sağladıkları laboratuvar olanakları ile çalışmama farklı bir boyut katmamı sağlayan İ.T.Ü. Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Teknolojileri Uygulama Araştırma Merkezi, Sakarya Üniversitesi Metal Eğitimi Bölümü ve CIP uygulamasındaki yardımlarından dolayı MSE Teknoloji Ltd. Şti.'ye teşekkür ederim.

EYLÜL 2009

Cem ŞAHİN

Si₃N₄ MATRİKSİLİ SiC KOMPOZİTLERİNİN SİNERLENMESİNDE C veya SiC İLAVESİNİN ETKİSİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, Si_3N_4 matrisli SiC kompozitlerinin sinterlenmesinde C veya SiC ilavesinin etkisi araştırılmıştır. İn-situ reaksiyon oluşumu için; Si_3N_4 , Y_2O_3 , AlN, bağlayıcı ve etanol karışımına değişen oranlarda C karası tozu katılarak farklı bileşimlerde numuneler hazırlanmıştır. Ayrıca direkt SiC ilave edilen numunelerde hazırlanarak karşılaştırmalar yapılmıştır. Deneylein sonucunda elde edilen SiC yapıları incelenerek, farklı C karası yüzdelerinde reaksiyonun gelişimi analizlenmiştir. Deneylein sıcaklığı, süresi, reaksiyonun gelişimine etki eden faktörler ele alınmıştır.

İn-situ reaksiyonların gerçekleşmesi için argon atmosferi altında yüksek sıcaklık grafit fırını kullanılmıştır. Deneylein sonucunda β - Si_3N_4 taneleri üzerinde ve tane sınırlarında parlak yapıda SiC partikülleri elde edilmiştir. Deneyleinde C karasının değişen yüzdeleri ve katılan SiC'ün değişen yüzdeleri dışında numunelerde diğer karışım bileşenleri sabit tutulmuştur. Numuneler 2 ana gruba ayrılarak soğuk izostatik pres (CIP) yapılan ve sadece soğuk pres (CP) yapılan numuneler olmak üzere gruplanmıştır. Bu şekilde farklı bir bakış açısıyla sinterlenebilirlik, teorik yoğunluk, yaş yoğunluk gibi değerler incelenmiştir. Deneyleinler 1850°C' de ve 1700°C' de 1 saat süreyle sinterlenerek yapılmıştır.

Tüm deneyleinde yoğunluk kavramı üzerinde durulmuştur. Poroz yapıda malzeme üretimi kapsamında ele alınması gereken SiC üretimi için yoğunluk kavramı oldukça önemlidir.

CIP yapılan numunelerde yaş yoğunluk ve sinter sonrası yoğunluk değerlerinin en yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır. CP numunelerinde ise yaş yoğunluk daha düşüktür. SiC ilavesi ile C karası ilavesi yapılan numuneler arasında oldukça büyük porozite farkları vardır. Yüksek C ilaveli numunelerde porozite oranları çok daha yüksektir. Artan C oranı ile porozite artmaktadır. α - β Si_3N_4 dönüşümü 1850°C' de ve 1700°C' de 1 saat sinterlenen numunelerde gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Si_3N_4 , SiC, CIP, in-situ reaksiyon, sinterleme, yoğunluk

THE EFFECTS OF C AND SiC ADDITIVES FOR SINTERING Si_3N_4/SiC COMPOSITES

ABSTRACT

In this study, the effects of C and SiC additives for sintering Si_3N_4/SiC composites, was investigated. The experiments were carried out beginning from same raw material mixtures but the percentage of C black was only changed. Si_3N_4 , Y_2O_3 , AlN, binding material, and ethenol were placed in the mixtures. Also mixtures with direct SiC additives were also prepared to compare with the carbon black added mixtures. The effects of carbon black percentage in the mixtures were analysed by characterization of SiC particles which were obtained in the Si_3N_4 matrix. Sintering temperature, time and all the effects on in-situ reaction were studied.

The in-situ reaction experiments were carried out in the Tamman High Temperature Furnace under argon atmosphere. The outcome of the experiments were SiC powders which were obtained at the grain boundaries of $\beta-Si_3N_4$ particles. During the experiments, all of the raw materials were kept constant except percentages of SiC and carbon black additives. The first group consists of CIP performed samples, the second group consists of only CP performed samples. With the help of these different types of samples, we were able to investigate the relationship between relative density, γ density and densification of materials. Experiments were carried out at 1850°C and 1700°C along 1 hour.

Density was one of the main subjects in this reactions. It is very important during porous SiC sintering. Green density and relative density were measured higher for CIP samples. Samples which were added carbon black were more porous than SiC added samples. The increase in the carbon black, makes increase in porosity. One of the results of the sintering reactions was the transformation of $\alpha-Si_3N_4$ particles to $\beta-Si_3N_4$.

Keywords: Si_3N_4 , SiC, CIP, in-situ reactions, sintering, density

1. GİRİŞ

Seramikler, insanoğlu için çok büyük önem taşıyan malzemelerdir. Genel olarak seramikler, geleneksel ve ileri teknoloji seramikleri olarak iki ana gruba ayrılarak tariflenmektedir. İleri teknoloji seramikleri, mühendislik seramikleri olarak ta adlandırılmaktadır. İleri teknoloji seramikleri, geleneksel seramikler gibi doğada bulunmadıkları için yapay olarak üretilmektedir. Oksit olan ve olmayan olarak ikiye ayırabildiğimiz ileri teknoloji seramikleri eşsiz karakteristik özellikleri ve ticari alandaki üstünlükleri sebebiyle son yıllarda ilgiyi üzerlerine çekmektedirler. Nitrürler ileri teknoloji seramiklerinin önemli bir alt koludur. Nitrürler genel anlamda kompozit malzeme üretiminde ana fazı oluşturan elementlerden olduğu için birçok uygulamada konu edilmiştir.

Si_3N_4 /SiC kompozitelerinin yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek kırılma dayanımı, yüksek aşınma direnci gibi özellikleri cazip yönleri arasındadır. Ancak mekanik olarak güvenilirlik kaygıları sebebiyle üretimleri maliyetli kompozitlerdir.

Si_3N_4 /SiC kompozitinin ticari üretimi karbotermik yöntemle SiC ilaveli Si_3N_4 matriksli kompozit olarak yapılmaktadır. Ortama serbest olarak eklenen C karası ile yapılan uygulamalara in-situ reaksiyonlar ile kompozit eldesi adı verilmektedir. Genelde 1700°C ile 1850°C aralığında gerçekleşen sinterleme işlemi atmosfer kontrollü olarak yapılmaktadır.

Bu çalışma iki farklı grup hammaddeden yola çıkılarak yapılan deneylerden meydana gelmektedir. Si_3N_4 matrikse değişik oranlarda C karası ilavesi ile karbotermik redüksiyon sonucu Si_3N_4 /SiC kompozit tozu eldesi ilk grubu oluşturur. İkinci grupta ise yapıya değişik oranlarda direkt olarak toz SiC ilave edilerek kompozit üretilmeye çalışılmıştır. Deneylerde numunelerin şekillendirilmesi için CIP, CP gibi değişik yoğunlaştırma metodları uygulanarak yaş yoğunlukta meydana gelen değişimler incelenmiştir. Sinterleme deneyleri 1700°C ve 1850°C sıcaklıklarda 1 saat süre ile azot atmosferi altında yapılmıştır.

Bu çalışmanın ana amacı; deneyler sonucunda üretilen in-situ Si_3N_4/SiC kompoziti ile SiC ilaveli Si_3N_4/SiC kompozitinin, SiC oluşumu ve oranlarının karşılaştırılması, morfoloji incelemeleri ile yorumlanması ve CIP-CP yapılmış numunelerdeki farklı relatif yoğunlukların belirlenmesidir.

2. SİLİSYUM NİTRÜR (Si_3N_4) ve GENEL ÖZELLİKLERİ

Silisyum Nitrür birkaç farklı kimyasal metot ile yapay olarak sentezlenmiştir. Kaliteli ve kontrollü bir sinterleme ve presleme ile Si_3N_4 dayanım özellikleri en iyi seviyeye çıkartılabilir. Malzeme siyaha dönük gri renkte olduğundan ilk görünüşte kırılmış hissi verebilir ancak bu yüzey gerekli işlemlerle iyi derecede parlatılabilir. (Sevinç,2008)

Çizelge 2.1 Silisyum Nitrür'ün temel özellikleri (Külahoğlu,2009)

Özellikler	Silisyum Nitrür
Kimyasal Bileşimi(%)	87% Si_3N_4 %13 diğer
Sertlik(HV 10)	1400-1700
Yoğunluk (gr/cm ³)	3.22-3.25
Elastiklik Modülü (GPa)	310-320
Max.Çalışma Sıcaklığı	1000°C
Kırılma tokluğu(MPa.m ^{1/2})	6-8

2.1 Si_3N_4 'ün Kullanım Alanları

Silisyum Nitrür, gaz türbün motorlarında ve yüksek sıcaklıkta yapılan işlemlerde çok tercih edilen bir seramiktir. Bunun nedeni seramiğin yüksek ısıl dayanımı, termal şok direnci, kimyasal kararlılık ve mükemmel sürünme direncidir. Bununla beraber düşük dielektrik katsayısı özellikle dikkat çekmektedir. Silisyum Nitrür güçlü kovalent yapıdan dolayı zor sinterlenir. Pratikte Silisyum Nitrür sinterleme prosesindeki sıvı fazdan dolayı yoğunlaştırılmıştır. Bunun nedeni ergiyik içinde çözünmemiş $\alpha-Si_3N_4$ fazı ve çökelmiş

$\beta-Si_3N_4$ 'ün yer almasıdır. Silisyum Nitrür partikülleri yüzeyindeki SiO_2 tabakası ve ilave maddeler arasındaki reaksiyon ile sinterleme sırasında eriyik oksit şekillenir. Onun için yüksek sıcaklıklardaki (1000°C nin üstünde) uygulamalarda Silisyum Nitrür yüzeyinde tane

sınırı fazının azalmasından dolayı zorlamalar meydana gelir. Silisyum Nitrür seramiğinin mekaniksel ve fiziksel özellikleri nanokompozit prosesinin geliştirilmesinde kullanılmıştır. Darbe dayanımı, aşırı yüksek sertlik, ısı iletkenliği, düşük ısıl genleşme gibi özelliklerinden dolayı Si_3N_4 seramik fırın ekipmanlarının üretiminde tercih edilmektedir. (Sevinç,2008)

Yüksek sıcaklıklardaki korozyon ve aşınma direnci sayesinde yatak bilyeleri, patlama memeleri, nozüller, kimyasal sıvı pompalama parçaları olarak kullanılmaktadır. Metal işleme bileşenlerinde, tel çekme hadde makaraları, takım uçları, demir dışı ve kompozit malzemelerin işlenmesinde ve metal ergitme parçaları olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ısı kalkan plakaları ve ısı izoleli seramik tuğlalarda da kullanım alanı bulunmaktadır.(Saygıner,1995)

Yüksek performans Silisyum Nitrür malzemeleri otomotiv sektöründe motor bloklarında, valflerde ve yüksek dayanım gerektiren yerlerde kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Geliştirilmiş bu seramikler yüksek güvenlik isteyen yerlerde kullanılabilir ve tercih edilir hale getirilmiştir.(Sevinç,2008)

Silisyum Nitrür'ün sıcaklığa daha az duyarlı olduğundan sıcaklık ile genleşmesi de azdır. Genleşme çeliklerin %30'u kadardır. Çelik rulmanlarda, çalışma ortamlarındaki sıcaklık etkisi ile parçalarda genleşmeler (boyut değişimleri) olabilmektedir. Silisyum Nitrür-çelik yüzeyler arasındaki sürtünme katsayısı, çelik-çelik yüzeyler arasındaki sürtünme katsayısına nazaran % 20 daha azdır. Bu fark, özellikle büyük güçlerin harcandığı sistemlerde oldukça önemli olmaktadır. Böylelikle, temas yüzeyleri daha az aşınmakta ve enerji kaybı azalmaktadır.(Külahoğlu,2009)

Tipik kullanım alanları:

Bilya ve rölelerin dönen parçaları

Kesici takımlar

Motorun hareketli parçaları valfler, turbomotor parçaları

Motor giydirme parçaları, subaplar .kaplamalar

Türbün pervaneleri,vanalar,kovalar

Metal tüpler, roleler

Yüksek giydirmeye malzemeleri, akslar, şaftlar

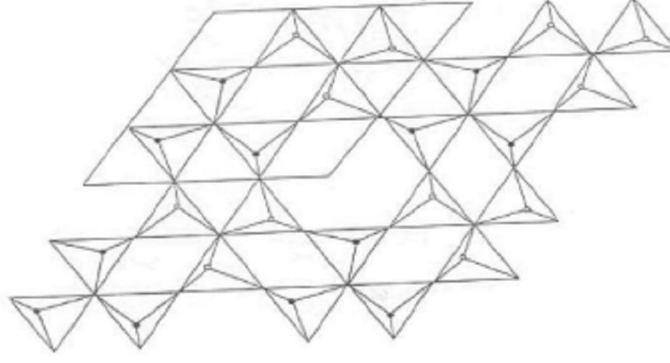
Kaynak parçaları

2.2 Silisyum Nitrür'ün Kristal Yapısı

Toz halinde üretilen Si_3N_4 malzemeler $\alpha-Si_3N_4$ ve $\beta-Si_3N_4$ olmak üzere iki farklı polimorfik yapıda kristalleşmektedir. Her ikisi de hegzagonal kristal kafes yapısına sahiptir. Uzun yıllar $\alpha-Si_3N_4$, $\beta-Si_3N_4$ 'ün bir silisyum oksinitrürü olarak kabul edildi. Ancak daha sonra $\alpha-Si_3N_4$ 'ün gerçek bir poliform olduğu ve $\beta-Si_3N_4$ ile arasında 30 kJ/mol kadar bir entalpi farkı tespit edildi. $\alpha-Si_3N_4$ yapısal olarak $\beta-Si_3N_4$ 'e çok benzemektedir. $\alpha-Si_3N_4$ 'ün kimyasal formülünde $\beta-Si_3N_4$ 'den farklı olarak 30 azot atomundan birinin yerini bir oksijen atomu almaktadır. Buna göre $\alpha-Si_3N_4$ 'ün kimyasal formülü $Si_{11,4}N_{15}O_{0,3}$ den $Si_{11,5}N_{15}O_{0,5}$ şeklinde değişim göstermektedir (Arık,1996).

Fazların (α ve β), ikisi de hegzagonal kristal yapıya sahiptir. Fakat kristalografik c-ekseninin yönü boyunca olan kafes uzaklığında farklılık gösterirler. $\alpha-Si_3N_4$ artan sıcaklıkla $\beta-Si_3N_4$ 'e dönüşür. Dönüşüm ve yüksek yoğunluk eldesi için sinterlemede bir sıvı fazın varlığı gereklidir (Sılan,1993).

Si_3N_4 'ün kristal yapısında, her bir Si atomu bir tetrahedronun ortasında ve her bir N ise trigonalde ve üç silisyum atomuyla hemen hemen düzlemsel koordinasyondadır (Şekil 2.1) ve böylece 3 Si_3N_4 tetrahedrasını bağlamaktadır (Şekil 2.2) (Kuşhan,2000).

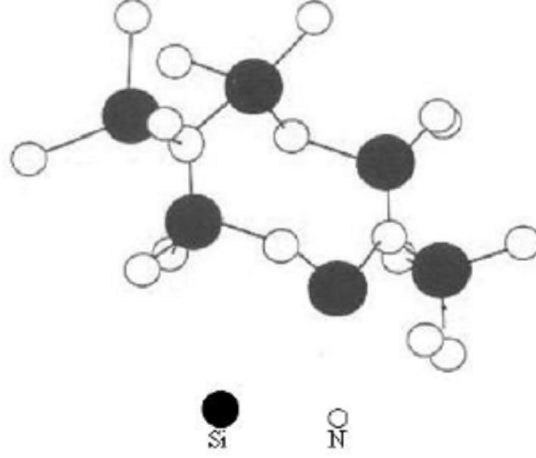


Şekil 2.1 Si_3N_4 kristal yapısı (Kuşhan,2000).

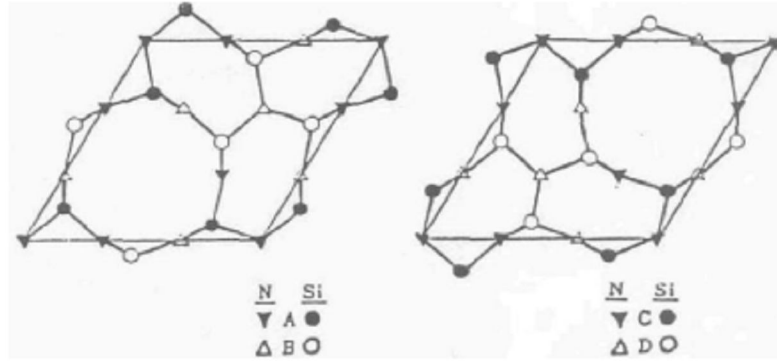
2.2.1 α - Si_3N_4

Genel formülü $Si_{12}N_{16}$ şeklindedir. Düşük sıcaklık polimorfu olan bu faz $1400^{\circ}C$ ye kadar kararlı yapıdadır. Karakteristik (001) düzlemlili hegzagonal yapıya sahip, 3 boyutlu kovalent paylaşılmış ağ oluşturan Si_3N_4 tetrahedraları içerir. Si-N tabakaları ABCDABCD... şeklinde bir dizilim gösterirler. β - Si_3N_4 ise ABAB... şeklinde bir dizilim görülmektedir. Her iki polimorfda da AB tabakası aynı olmakla beraber, α - Si_3N_4 'deki ekstra CD tabakasının varlığı, bu tabakanın AB tabakası üzerinde c- kayma düzleminde hareketiyle ilgilidir. α - Si_3N_4 'deki daha uzun dizilim nedeniyle bu polimorf daha sert bir yapıya sahiptir (Kuşhan,2000).

Her iki modifikasyon hegzagonal kristal yapıda olmasına rağmen, farklılık β - Si_3N_4 'ün SPH Latis'e sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla α - Si_3N_4 düşük sıcaklıklarda β - Si_3N_4 ise yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır (Ünal,2007).



Şekil 2.2 Birbirlerine kenarlardan bağlı Si_3N_4 tetrahedralardan oluşan β - Si_3N_4 yapısı (Ünal,2007).



Şekil 2.3 Si_3N_4 `deki tabakalı kristal yapılar α - Si_3N_4 (ABCD) β - Si_3N_4 (ABAB) (Ünal,2007)

2.2.2 β - Si_3N_4

Genel formülü Si_6N_8 şeklindedir. $1400^\circ C$ `ye kadar kararlı olan α - Si_3N_4 , bu sıcaklığın üzerinde β - Si_3N_4 `e dönüşmektedir. β - Si_3N_4 tüm sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Si ve N atomlarını içeren tabakalar yukarıda da belirtildiği gibi, ABAB... şeklinde bir dizilim gösterirler. Her ne kadar α - Si_3N_4 kristal yapısı, β - Si_3N_4 göre daha yüksek sertliğe sahip olsa da, β - Si_3N_4 mühendislik uygulamalarında daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü bu

form, çubuksu mikroyapısı nedeniyle kendinden takviyelidir ve bu da tokluk ve mukavemet açısından önemlidir (Kuşhan,2000).

Her iki yapıda da yoğunluklar birbirine yakın olup (3.20 gr/cm³), α - Si_3N_4 `den β - Si_3N_4 `e dönüşüm 1300–1450°C aralığında olmaktadır. β - Si_3N_4 yapı α - Si_3N_4 yapıya göre daha kararlı olduğundan uygun şartlarda α - Si_3N_4 `den β - Si_3N_4 yapıya dönüşüm olurken tersi bir dönüşüm şimdiye kadar tespit edilememiştir (Arık,1996).

3. SİLİSYUM KARBÜR (SiC) VE GENEL ÖZELLİKLERİ

3.1. Silisyum Karbür'ün (SiC) Fiziksel Özellikleri

Silisyum Karbür doğada bileşik olarak bulunmamasına rağmen, ana bileşenleri olan silisyum ve karbona, doğada oldukça bol miktarda rastlanmaktadır. Silisyum Karbür; çok sert, aşındırıcı bir malzeme olup, yüksek termal şok dayanımına, yüksek sürünme mukavemetine sahip, yarı iletken ve elmadan daha büyük reaktif indeks değerine sahip bir malzemedir. İndirgen atmosferde, erozyon ve kimyasal etkileşimlerine, karşı mükemmel bir direnç gösterir. Mükemmel bir termal iletkenliğe ve düşük termal genleşme katsayısına sahiptir.(Turan,2004)

Silisyum Karbür, sahip olduğu kovalent yapıdan dolayı tek başına sinterlenmesi çok zor bir malzemedir. Bu sebeple sinterlenmesi sonucunda yoğun bir yapı elde edilebilmesi için, sisteme sıvı veya katı faz sinterleme mekanizmasını hızlandıracak katkı maddeleri eklenir. Bunlardan ikisi de SiC 'nin sinterlenebilme özelliğini katı difüzyon prosesiyle hızlandıran karbon ve bordur.(Öğünç,2006)

Silisyum Karbür, muazzam bir termal şok dayanımı sergiler. Termal iletkenlik kristal yapıda çözünen safsızlıkların varlığından etkilenir. Yüksek saflıkta ticari Silisyum Karbür elde etmek zordur, çünkü sinterleme için eklenen safsızlıklar veya reaksiyon bağlamada kullanılan silisyumda bulunan safsızlıklar bunu engeller. Sinterlenmiş Silisyum Karbür, seramik malzemeler içerisinde en dayanıklı olanlardan birisidir. Mukavemetin sınırlanması aşırı tane büyümesine, uzamış tanelere ve porozite gibi hatalara bağlıdır.(Öğünç,2006)

Çizelge 3.1 Silisyum Karbür'ün tipik özellikleri (Turan,2004)

Özellikler	Silisyum Karbür (SiC)
Yoğunluk, gr/cm ³	3.1 - 3.22
Silisyum Karbür içeriği, %	97.80
Karbon içeriği, %	0.20 - 0.80
Renk	Siyah
Eğme mukavemeti (Mpa)	400-410
Oda sıcaklığında 800°C'de	400-410
Sertlik, kg/mm ² , Vickers	3100

Silisyum Karbür (SiC), yüksek sıcaklıklarda ulaştığı, iyi mekanik özelliklerle ileri teknoloji seramiklerinin en önemlileri arasında yerini almış bir malzemedir. Aşındırıcı bir toz olarak, aşındırıcı takım malzemelerinde ve parlatma işlemlerinde kullanılmaktadır. Silisyum Karbür elmas ve bor karbürden daha düşük sertliğe sahip olmakla beraber, çok geniş bir biçimde metal dışı malzemelerin öğütülmesinde, sert malzemelerin son işleme kademelerinde ve seramik parçalarda üretim maliyetinin önemli olduğu zamanlarda dolgu olarak kullanılır.(Öğünç,2006)

Sinterlenmiş Silisyum Karbür, seramik malzemeler içerisinde en dayanıklı olanlardan birisidir.(Turan,2004)

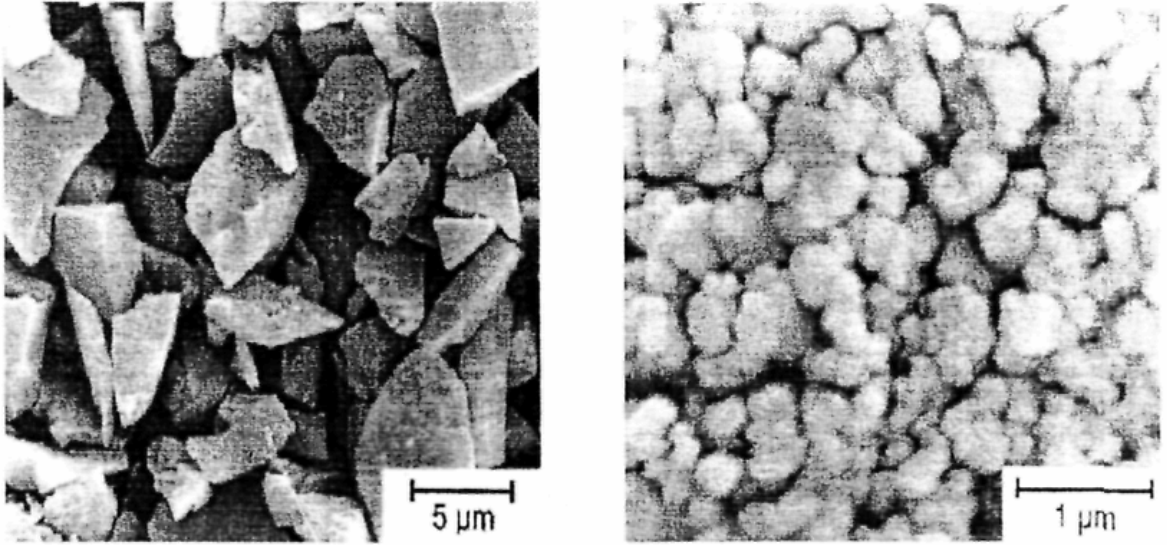
Silisyum Karbürün ticarileşmesini sağlamış özelliklerinden birisi sertliğidir. Acheson Silisyum Karbürün sertliğini keşfettiği zaman elması dahi kesebilecek bir yetenekten bahsetmişti. Bu yetersiz bir açıklama dahi olsa Silisyum Karbür en etkili aşındırıcılardan birisidir. Bor karbür kadar sert değildir ancak Silisyum Karbür kabuksal bir bileşim sergileyerek malzeme sıyırma işlemlerinde etkili olmaktadır. Silisyum Karbürün sertliği kristalografik yönlere, varolan safsızlıklara ve parlatılmış yüzeyler gibi farklı durumlara bağlı olarak değişir. Ölçüm ortamı dahi sertliği etkileyebilir.(Turan,2004)

3.2 Silisyum Karbür'ün Kristal Yapısı

Sentetik bir malzeme olan Silisyum Karbür, iki farklı kristal yapıya sahiptir. Bu kristal yapıların biri; 1400-1800 °C da oluşan " β " formundaki kübik yapı, diğeri ise; 2000 °C da oluşan " α " formundaki Hegzagonal kristal yapıdır.

" β " kristal yapısında olan Silisyum Karbür, sinterleme esnasında 2000°C'ye yakın sıcaklıklarda, kübik yapıdan, " α " formundaki Hegzagonal kristal yapıya dönüşmektedir.(Turan,2004)

Silisyum Karbür'ün en yaygın kullanımları ve mühendislik uygulamalarında tavsiye edileni; kübik yapılı β -SiC dür. 4H, 6H, 15R gibi diğeri tipleri ise; α - SiC kristal yapıdadırlar.(Turan,2004)

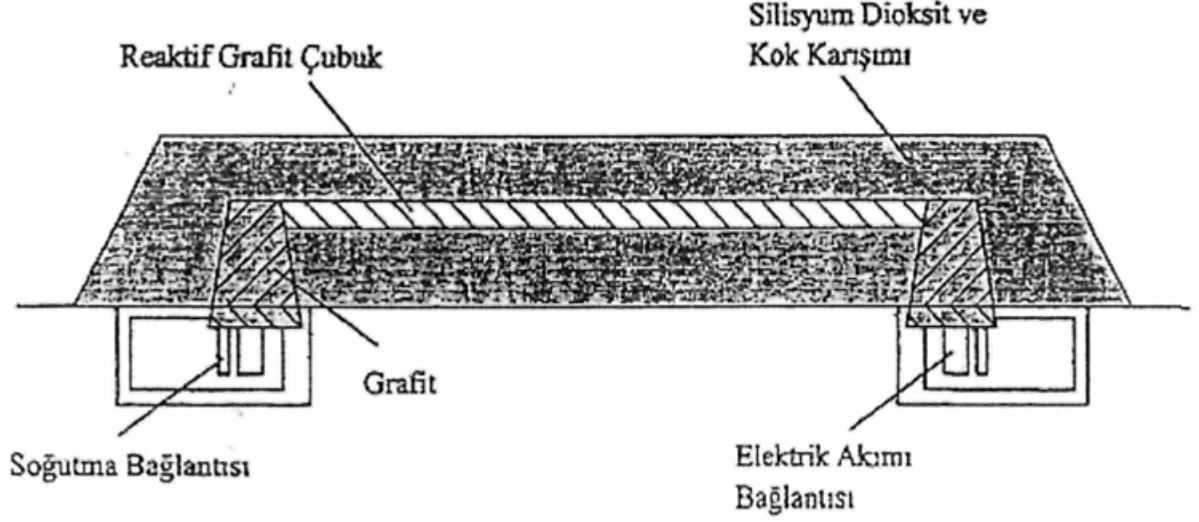


Şekil 3.1 SiC'nin SEM görüntüsü

3.3. Silisyum Karbür'ün Üretim Prosesi

Silisyum Karbür'ün üretimi en yaygın, "Acheson Prosesi" olarak isimlendirilen proses ile gerçekleştirilmektedir. 19. uncu yüzyılın sonunda geliştirilen bu proses, Silisyum Karbür üretim tarihinin en eski olanıdır ve adını tasarımcısı olan Acheson'dan almıştır. Bu proseste: silika, karbon ve toz karışımı (% 50 Silika + % 40 Kok + %7 Silis tozu + % 3 Toz), Şekil

3.2'de görülen elektrikli fırının merkezindeki grafit çekirdeğin etrafına yerleştirilen bu karışım 2400 °C'ye kadar ısıtılır ve kademeli olarak soğutulur.(Turan,2004)



Şekil 3.2 Acheson prosesinde kullanılan fırının genel görüntüsü

Malzemenin miktarı ve fırın büyüklüğü gibi unsurlara bağlı olarak 2 ile 20 gün süren "1.1" no'lu eşitlikteki silika ile karbonun reaksiyonun neticesinde, Silisyum Karbür elde edilir. Yüksek saflıkta silika tozu, düşük sülfür içerikli petrol koku ve 23,8 MJ / kg.lık enerji bu prosesin ana bileşenidir ve 0.45 kg. Silisyum Karbür eldesi için; 2,3 - 3,2 kg. silika gerektirir.(Turan,2004)



Silisyum Karbür 'ün saflık oranı, elde edilen malzemenin rengini etkilemektedir. Saflık; % 98.5'in altında olursa, renk; siyah, % 99 'a çıkarsa, renk; koyu yeşil ve % 99. 8 'in üzerinde ise, renk; açık yeşil olarak gözlenmektedir. En yüksek saflıktaki Silisyum Karbür, çekirdeğe (elektroda) en yakın mesafede bulunur. Dış tabakada oluşan malzeme ise; öğütülüp elenerek çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere gruplandırılır.(Turan,2004)

3.4. Silisyum Karbür'ün Kullanım Alanları

SiC en çok kullanılan yapısal seramiklerden bir tanesidir. 1970'li yıllardan beri birçok yeni uygulamaları bulunmuştur. Sahip olduğu birçok özelliikle, karmaşık mühendislik şekillerinde, Silisyum Karbür, Tungsten Karbür yerine çekici bir aşınma direnci uygulayıcısı olarak kullanılmaya başlanmıştır. Silisyum Nitrür ile kıyaslandığı zaman, Silisyum Karbür elde etmek için kullanılan hammaddeler daha ucuzdur ve sonuç olarak elde edilen ürünlerdeki maliyetler tungsten karbürden düşük olduğu için rekabet koşulları yüksektir.(Öğünç,2006)

Silisyum Karbür, ileri teknoloji malzemelerine ihtiyaç duyulan çok yerlerde kullanılmakla birlikte, genel olarak saflık seviyelerine göre; metalurjik, abrazif ve sinter amaçlı olmak üzere, üç ana grupta sınıflandırılmaktadırlar.Yüksek saflıktaki (yeşil renk) Silisyum Karbür, mühendislik seramiklerde sinter amaçlı kullanılırken, saflığın % 97.5 veya daha düşük olması durumunda, söz konusu malzeme abrazif ve refrakter amaçlı olarak kullanılırlar.(Turan,2004)

Yüksek performans seramiklerinde, en çok kullanılan; reaksiyon sinterlenmiş ve sinterlenmiş Silisyum Karbür'dür. Bu tür ticari uygulamalarda sertlik, kimyasal saflık ve aşınma dirençli karakteristiklerinden dolayı kullanılır. Bu uygulamalardan birçoğu, kimyasal işlem endüstrisi için kaplamalar ve valfler, kum boruları için memeler, hidrosiklonlar, lens kalıpları, roket memeleri, sprej kurutma için aşınma plakalarıdır.(Öğünç,2006)

Aşınma, erozyon dirençli Silisyum Karbür uygulamaları ise havacılık endüstrisinde pompa, taşıma, yağ, yakıt deposu, pompa malzemeleri ve kalıplarda kullanılır. Isı dayanımından dolayı uzay teknolojisinde de yüksek sıcaklık roket meme bağlantılarında, ısı değişim tüplerinde, difüzyon fırını parçalarında kullanılır.Ayrıca seramik motorlarda ve turboşarj kısımlarda Silisyum Karbür uygulamaları deneme aşamasındadır. Türbün motorlarında uygulamaları artmaktadır. Silisyum Karbür bilgisayar çiplerinde de kullanılır.(Sevinç,2008)

Yüksek termal iletkenliklerinden dolayı uzay teknolojisinde lazer aynaları olarak kullanılmakta ve savunma sanayinde çalışmalar yapılmaktadır. Silisyum Karbürün balistik etki dayanımı düşük olmasına rağmen, seramik zırh malzemesi olarak da uygulamaları mevcuttur.(Turan,2004)

4. KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozit malzemeler, iki veya daha fazla farklı özellikte malzemenin makro ölçüde bir araya getirilmesiyle üretilir. Bu tasarım kompozitin mikroyapı bileşenlerinden her birinin arzu edilen en iyi özelliklerini sisteme kazandıracak şekilde yapılmalıdır. Böylece malzemenin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanır. Örneğin mukavemet, mukavemet/yoğunluk, elektrik ve ısı iletkenlik, yorulma ömrü, aşınma direnci, korozyon direnci, yüksek sıcaklık mekanik özellikleri kompozit malzeme sistemleri kullanılarak geliştirilebilecek özelliklerdir. (Öğünç,2006)

Kısaca kompozit malzemeler belirli bir amaca en uygun özelliklere sahip malzemeler uygun tekniklerle bir araya getirilirler. Yapı bileşenlerinin farklı karakteristik özellikleri kompozit malzeme yapısında bütünleşir. Bu nedenle kompozitin sahip olduğu özelliklerin tümünü tek bir yapı bileşenlerinde görmek mümkün değildir. Kompozit malzemelerde amaç fiziksel, mekanik veya kimyasal özelliklerden herhangi birinin veya birkaçının geliştirilmesine yönelik olabilir. Kompozit sistem matris fazı ile fiber, visker veya partikül şeklinde olabilecek takviye fazı olmak üzere iki bileşenden ibarettir. Kompozit karakteri, matris fazının polimer, metal veya seramik oluşuna göre isimlendirilir. Bu tip ileri teknoloji kompozit malzemelerin geçerli bir tanımlamayla açıklanması 3 şekilde olur.(Öğünç,2006)

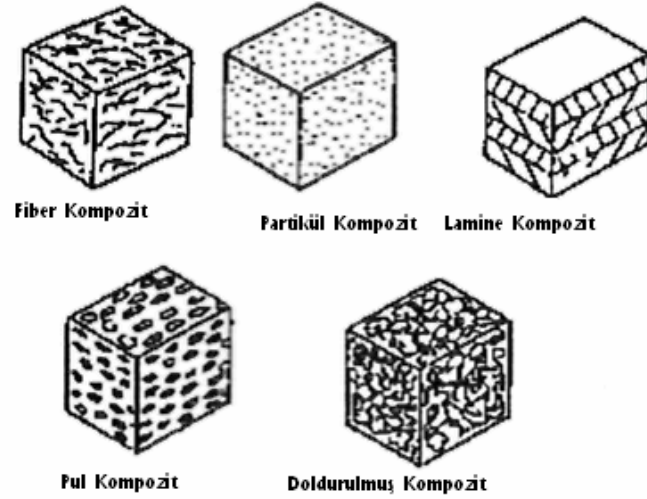
Elementel veya basit seviye: Bu seviyede tek moleküllerin ve kristal kümelerin ve tüm malzemelerin iki veya daha fazla atomdan oluşmaları kompozit olarak adlandırılabilir. Bunlar bileşimleri, alaşımları, polimerleri ve seramikleri içerir; saf elementler hariç tutulur.

Mikroyapısal seviye: Bu seviyedeki kristaller, fazlar ve bileşimlerde, kompozit tanımlaması iki veya daha fazla farklı kristallerin, molekül yapılarının veya fazlarının birleşmesiyle oluşmuş bir malzeme diye tanımlanır. Bu tanımlamayla birçok malzeme geleneksel bir biçimde monolitik veya homojen olarak kompozit adıyla tanımlanır. Tek fazlı alaşımlardan örneğin, tunç bu tanımlamayla monolitik, çelik yani karbon ve demirin çok fazlı alaşımı ise kompozit olur.

Makroyapısal seviye: Bu seviyede ise farklı makro bileşenlerden oluşmuş malzeme sistemlerinden bahsedilir, bunlar ise matriksler, partiküller ve fiberlerdir.

Şekil 4. 1' de görüldüğü gibi literatürde kompozitler 5 grupta sınıflandırılmaktadır:

- 1- Fiber kompozitler
- 2- Pul kompozitler
- 3- Partikül kompozitler
- 4- Doldurulmuş kompozitler
- 5- Lamine kompozitler



Şekil 4.1 Kompozit çeşitleri

4.1 Si₃N₄/SiC Kompozitleri ve Genel Özellikleri

İleri Teknoloji seramikleri yüksek kırılma dayanımı, yüksek sıcaklık direnci, yüksek aşınma direnci ve kimyasal direnç gibi mükemmel özelliklere sahiplerdir, fakat, bu seramiklerin ticari uygulamaları yavaş gelişmektedir. Bu sınırlama seramik ürünlerin mekanik güvenilirliği ve malzemelerin ve işlemenin yüksek maliyette olmasından dolayıdır.

Son yıllarda, yüksek sıcaklıklarda daha iyi performans için Si_3N_4 /SiC kompozitlerde önemli ilerlemeler kaydedildi. Nano boyuttaki SiC parçacıklar, Si_3N_4 matriksi taneciklerinde ve/veya tanecik sınırlarında ikinci bir faz gibi dağılmıştır. Nano-kompozitlerin görünüşü, onun mekaniksel özelliklerinin geleceğinin temel olarak değişeceği hakkında umut verir. Geniş sıcaklık aralıklarında, oda sıcaklığından 1400 C°'ye kadar ve bazı durumlarda 1400° C'de 1000 MPa üzerinde kırılma dayanıklılığı, mükemmel mekaniksel özelliklere sahip olmasını sağlamıştır.(Chang Sam Kim, vd.,1998)

Nano-kompozitlerle güçlendirme iyi bir mekanik güvenilirlik elde edebilmek için kullanılan metotlardan biridir. Seramik kompozit malzemelerde, büyük boyutta partiküllerin eklenmesi (mikrometreden büyük), kırılma dayanımını düşürür. Deneysel verilerden, küçük partiküllerin eklenmesinin (sub-mikrondan küçük), yüksek kırılma dayanımı sağlamak için etkili olduğu bulunmuştur.(Kinemuchi, vd.,1997)

Si_3N_4 ana yapısına disperse faz olarak SiC ilavesi malzemenin kırılma tokluğu ve kırılma mukavemetinde oldukça önemli artışlara neden olur.(Saygıner,1995)

Kırılma tokluğu, matriksin tane boyutu, çökelen fazın miktarı, matriks tane boyutuna göre ve disperse fazın hacim fraksiyonuna bağlıdır. Kırılma tokluğu çatlak yön değiştirmesi, mikro çatlak oluşumu, çatlak kavislenmesi, fiber sıyrılması ve yük transferi mekanizmaları ile arttırılabilmektedir.Tane boyutu 0.5µm olan Si_3N_4 matriks içine iki farklı tane boyutuna sahip SiC tozları ilave edilerek mekanik özelliklerde meydana gelen değişiklikler Sergej T. Buljan ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Bu incelemede ilave edilen SiC 'nin tane boyutları 0.5 µm ve 8.0µm'dir.(Saygıner,1995)

Tane boyutu 0.5µm olan Si_3N_4 matriks içine boyu 17.5µm ve çapı 0.53µm olan SiC whisker ilave edildiğinde, % 30 SiC whisker ilavesine karşılık, kırılma tokluğunda % 40 ve kırılma mukavemetinde % 25 oranında artma gözlemlenmiştir.(Saygıner,1995)

Yapılan bir başka çalışmada, 1750°C'de sıcak preslenmiş kompozitlerin kırılma tokluğu hacimce %10 whisker katkısı ile yaklaşık %40 artmıştır. SiC partikül/ Si_3N_4 matriks kompozitler içinde benzer tokluk özellikleri gözlemlenmiştir.(Saygıner,1995)

Song ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ise %20 SiC partikülü içeren kompozitte kırılma tokluğu 5.34MPa'dan 7.04MPa'ya yükselmiştir. Partikül tane içeren kompozitlerin kırılma tokluğu levhasal içeren kompozitlerin kırılma tokluğundan daha yüksektir. Burada kırılma tokluğundaki artış, disperse faz olan SiC'nin çatlak yönlenmesindeki mekanizmayı teşvik ettiği ve daha fazla mikro çatlak oluşumuna neden olması ile açıklanmıştır.(Saygıner,1995)

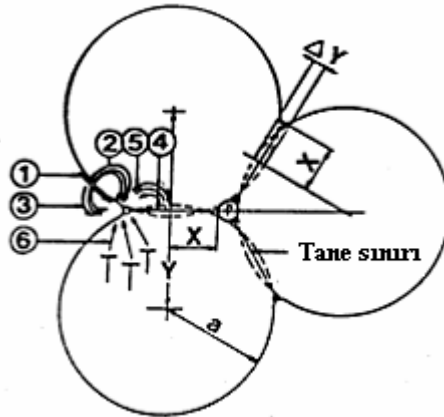
5. SİNERLEME MEKANİZMASI

Sinterleme, preslenmiş malzemelere uygulanan ısıl bir operasyon olarak tanımlanabileceği gibi, presleme esnasında şekillendirilen parçaya uygulanan bir işlem olarak da tanımlanabilmektedir.(Turan,2004)

Sinterlemede amaç; difüzyon, basınç ve ısının tesiriyle, cismin bünyesinde mevcut olan boşluğun ortadan kaldırılmasıdır. Sinterlenen malzemenin üstün özelliklere sahip olabilmesi için, bünyesinde bulunan boşluğun, olabildiğince sifıra yaklaşması gerekmektedir. Sinterleme mekanizması, tamamen ısı ve kütle taşınım olayına dayanmaktadır. Kütle taşınımını kolaylaştırmak için mümkün olduğu kadar yüksek sıcaklıklarda çalışılmalıdır. (Turan,2004)

Sinterlenmeyi sağlayan itici güç; yüksek sıcaklıklarda yüzey enerjisinde meydana gelen azalmadır. Yüzey enerjisinde azalma meydana geldikçe difüzyon hızı artar ve özellikle karşılıklı atomların difüzyonu şeklinde olmak üzere, birbirleriyle temas halinde olan tozlar arasında bir boyun bölgesi oluşur ve tozlar birbirine nüfuz eder. (Turan,2004)

Kingery, Berg ve Ashfay, taneler arasında meydana gelen bu kütle taşınımının, altı bölgede oluştuğunu belirtmektedirler. Bu bölgeler Şekil 5.1’de verilmiştir.



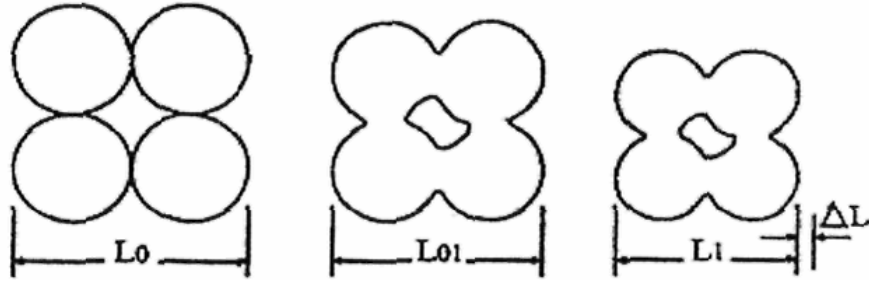
Şekil 5.1 Sinterleşmenin ilk safhasında malzeme transferi için alternatif akım yolları

1. Yüzey Difüzyonu,
2. Yüzeyden Kafese Difüzyon,
3. Buhar Taşımım,
4. Temas Noktası Difüzyonu,
5. Temas Noktasından Kafese Doğru Difüzyon,
6. Dislokasyon veya diğer iç etkilerin boyun kısmında oluşturacağı değişim olup,

Sinterleme esnasında meydana gelen difüzyonun tesiriyle, taneler arasında meydana gelen büzülme ile cismin iç yapısında bulunan boşluklar, Şekil 5.2’de görüldüğü gibi hem küçülür hem de şekil değiştirir.

Bunlar;

- a-) Boşluk morfolojisinin değişmesi.
- b-) Boşluk boyutlarının değişmesi,
- c-) Tane boyutlarının büyümesi (Grain Growth) şeklinde özetlenmiştir.



Şekil 5.2 Sinterlemede taneler arasında meydana gelen büzülme

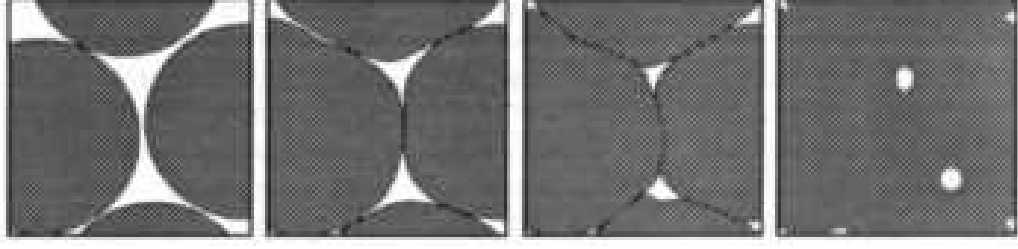
Partikül halindeki malzemelerin esaslı olan tozlar çok geniş basınç dağılımlarında şekillendirilmelerine olanak sağlayan, akışkan benzeri bir karakteristik gösterir. Bu karakteristik, otomobil parçalarından geleneksel sofr seramiklerine kadar geniş bir yelpazede birçok malzemenin şekillendirilmesi için elverişlidir. Çeşitli şekil verme prosesleri amaçlanan son ürüne bağlı olarak tozlar için uygulanabilir niteliktedir. Metal kalıpta kompaktlama, slip döküm, bant döküm, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, izostatik presleme ve haddeleme bu

proseslerin en yaygın olanlarıdır. Tüm bu yöntemler için ortak olan gereklilik, şekillenmiş parçaya belirli bir mukavemet kazandırmak için ısı işleme uygulama zorunluluğudur. Seramik esaslı malzemelere uygulanan bu ısı işleme sinterleme olarak bilinir. Sinterleme, ısıtma ile beraber, bir partikülün bir diğerine bağlanarak yapıya daha yüksek bir dayanım kazandırmasıdır. (Öğünç,2006)

Malzemelerin ergime sıcaklıkları gibi sinterlenme sıcaklıkları da oldukça geniş bir dağılım gösterir. Düşük sıcaklıkta sinterlemeye en iyi örnek, buz kalıplarının buzdolabında bir kaç gün içinde birbirlerine bağlanarak rijit bir kütleye dönüşmeleri olarak verilebilir. Sinterleme, aktive edilmiş atom sayısının fazlalığı ve boş alanların çokluğu nedeniyle yüksek sıcaklıklarda daha hızlı gerçekleşir. Çizelge 5.1'de sinterleme işleminin kademeleri verilmiştir. (Öğünç,2006)

Çizelge 5.1 Sinterleme Kademeleri (Öğünç,2006)

<u>Kademe</u>	<u>Proses</u>	<u>Yüzey alam kaybı</u>	<u>Yoğunlaşma</u>	<u>Tane büyümesi</u>
<u>Adhezyon</u>	Kontakt oluşumu	Çok düşük	Yok	Yok
<u>Başlangıç</u>	Boyun büyümesi	Belirgin, %50'ye varan kayıp	Başlangıçta az	Çok az
<u>Gelişme</u>	Porların yuvarlaklaşması ve büyümesi	Açık porozitenin neredeyse tamamen yok olması	Oldukça fazla	Tane ve por boyutunda artış
<u>Final</u>	Por kapanması ve son yoğunlaşma	Önemsiz kayıp	Yavaş ve en az	Çok fazla tane ve por büyümesi



Şekil 5.3 Sinterlemenin 4 safhası

Birçok durum için başlangıç noktası birbirine temas eden partiküllerin bileşimi biçimindedir. Partikül kompaktının üretimine bağlı olarak ilk oluşan bağlar nokta temaslardan ileri seviyede deforme edilmiş ara yüzeylere çeşitlilik gösterir. Sinterleme ile temaslar boyutça büyüme gösterir ve başlangıç aşamasında yüzey alanında oldukça büyük bir azalma meydana gelir. Bir sonraki adım porların taneler tarafından sarılmasıdır ve bunun sonucunda malzeme yüzeyine doğru uzanan tüp benzeri bir yapı meydana gelir. (Öğünç,2006)

Bunu takip eden olay ise daha birçok sinterlenmiş yapının bu kademedeki sinterlenerek benzer yapılar oluşturmasıdır. Kristalin katılarda tane sınırları genellikle açık por yapısına bitişiktir. (Öğünç,2006)

Porlar büzülür ve sinterlemede son kademe gerçekleşir. Bu noktada yoğunluk artmasıyla porlar küreselleşir ve yüzeyle bağlantıları kalmaz. Bunlara kapalı por denir ve içlerine hapsolan gazı çıkarmak oldukça zordur. Genel bir bakış açısıyla ele alındığında sinterleme üretilen malzemenin şeklini, mekanik ve fiziksel özelliklerini, kullanılabilirliğini elinde tutan önemli bir süreçtir. Sinterlenmiş malzemeler, döküm ürünlerinden daha değerli ancak işlenmiş malzemelere göre daha az değerlidir. Buna karşın düşük üretim maliyetleri sinterlenmiş malzemelerin yaygın olarak kullanılmasına neden olmuştur. (Öğünç,2006)

5.1 Sinterlemede Kullanılan Temel Kavramlar

5.1.1 Tamman Sıcaklığı

İki tozun bir araya gelerek birleşmesi için gerekli olan en düşük sıcaklık sinterlenmenin gerçekleşme sıcaklığı olup bu sıcaklığa Tamman Sıcaklığı denir. Bu sıcaklık maddenin

ergime sıcaklığının $0.53 \cdot T_{Erg}$ 'sine tekabül etmektedir. $T_{Erg} > T_{Sin} > T_{Tam}$ ilişkisine göre sinterleme sıcaklığı ergime sıcaklığı ile tamman sıcaklığının arasındadır. Bu nedenle Tamman Sıcaklığı atomlarda hareketliliğin başladığı sıcaklıktır. (Toplan,2009)

5.1.2 İtici Güç

İtici güç, yoğun toz sinterlemesi için ara yüzey enerjisinin azaltılmasıdır. Eğer, sistemde ikinci bir faz yoksa aşağıdaki eşitlik geçerlidir. (Toplan,2009)

$$\Delta G_{sy} = \Delta G_{sv} + \Delta G_{ss} = \gamma_{sv} \cdot \Delta A_{sv} + \gamma_{ss} \cdot \Delta A_{ss} \quad (5.1)$$

ΔG_{sy} , ΔG_{sv} , ΔG_{ss} :Sırasıyla tüm sistemin (serbest, yüzey ve tane sınırı) serbest enerji değişimleri

γ_{sv} ve γ_{ss} :Sırasıyla spesifik yüzey ve spesifik tane sınırı enerjisi

ΔA_{sv} ve ΔA_{ss} :Sırasıyla yüzey alanlarındaki ve tane sınırlarındaki değişimler

Eğer $\Delta G_{sv} < 0$ ise sinterleme meydana gelir. Genelde ΔG_{sv} 'nin (yüzeyin serbest enerjisi) azalması ΔG_{ss} 'nin (tane sınırı serbest enerjisi) artmasından daha yüksektir. Bu olay sinterlemenin başlangıcında olur ve partikül yüzey alanı azalırken temas sınırı artar. (Toplan,2009)

5.1.3 Tane Büyümesi

Bu proses, bir ısıl işlem sırasında deformasyondan arınmış tanelerin yüksek sıcaklıklarda ortalama tane boyutunun artmasıdır. Bu olay hem metallerde hem de seramiklerde görülür. Yüksek sıcaklıkta ortamda bazı taneler büyürken diğerleri küçülür veya yok olurlar. Proses itici gücü iri ve ince tanelerin yüzey enerji farkından alır. (Toplan,2009)

5.2 Sinterleme İşlemini Etkileyen Parametreler

5.2.1 Toz Karakteristikleri

Başlangıç toz özellikleri (toz boyutu, boyut dağılımı, tane şekli, tane aglomerasyonu, aglomerasyon derecesi ve kimyasal homojenlik), yoğunlaşma ve mikroyapısal gelişim

üzerinde önemli etkilere sahiptir. İdeal bir toz, küçük tane boyutlu aglomerasyonsuz, eş tane şekilli, dar tane boyut dağılımı ve yüksek safiyet veya kontrollü katkı içeriğine sahip olması gerekmektedir. (Toplan,2009)

5.2.1.1 Toz Boyutu

Toz boyutu, her bir taşınım mekanizmasında boyun büyümesinde etkili bir parametredir. Yüzey difüzyonu ve tane sınırı difüzyonu toz boyutuna çok duyarlıdır. Küçük tane boyutlarında ara yüzey difüzyon mekanizmaları çok etkilidir çünkü küçük tane boyutlu tozlar yüksek yüzey alanı nedeniyle birim hacim başına yüksek ara yüzey içeriğine sahiptirler bu ise yüksek itici güç sağlar. Bu faktörler ise sinterlemeyi hızlandırmaktadır. (Toplan,2009)

Katı hal sinterlemede, toz boyutunu azaltmakla sinterleme sıcaklığını düşürmek de mümkündür. Çok küçük tozlarla (mikron altı) düşük sinterleme sıcaklıklarında yüksek yoğunluklara ulaşmak mümkündür. Ancak mikron altı tozların sinterlenmesindeki başarı, aglomerasyonların (kümeleşmenin) ve agregaların (kümelerin) giderilmesine bağlıdır. Toz parçacık içindeki tane boyutu da önemlidir. Çok kristalli tanecikler çok sayıda tane sınırı içerirler ve bunlar da kütle akışına yardım eder ve sonuçta hızlı bir sinterleme verir. (Toplan,2009)

5.2.1.2 Toz Boyut Dağılımı

Toz karakteristiği ile ilgili diğer önemli bir etken ise toz boyut dağılımıdır. Geniş toz boyut dağılım aralığı, sinterlemenin son adımında önemli bir etkiye sahiptir ve bu kademedeki tane boyut dağılımı başlangıç tozlarındaki partikül boyut dağılımı ile benzer davranış gösterir. Sinterlemenin son adımında dar bir tane boyut dağılımı yüksek sinter yoğunlukları için gereklidir. Dar tane boyut dağılımları yüksek homojenlik verir bu ise sinterleme esnasında yoğunluğu artırır. İlave olarak, homojen (üniform) tane boyut dağılımı, tozların paketlenmesini de homojen yapar ve sinterleme işleminden sonraki büzülme oranını azaltır. (Toplan,2009)

5.2.1.3 Toz Şekli

Küresel olmayan tozlar, birim hacimde yüksek yüzey alanına sahiptir, bu ise sinterlemeyi hızlandırır. Ancak küresel olmayan şekilli tanecikler düşük yaş yoğunluğa sahiptir. İstenilen yoğunluğa ulaşmak için tozlar eş tane şekilli olmalıdır. (Toplan,2009)

5.2.1.4 Aglomerasyon

Yığınlar (agglomerate), küçük kütlelerdeki taneciklerin yüzey kuvvetleri ve/veya katı köprülerle birbirlerine bağlanmasıdır. Topaklaşma (aggregate) ise kaba bileşenlerin kuvvetlice bağlanması ve/veya reaksiyona girerek küme oluşturmuş taneciklere verilen isimdir. Aglomerasyon ve agregalar arasındaki boşluklar toz bileşenleri arasındaki boşluklardan daha büyüktür ve büyük boşluklar daha uzun sinterleme süreleri gerektirir. Ayrıca aglomerasyonların ve agregaların yoğunlaşması onların büzülmesine yol açar ve bu da onlar arasındaki boşlukların daha da büyümesine neden olur. Ayrıca, yüksek aglomerasyona sahip tozların şekillendirilmesi esnasında da büyük poroziteler oluşur bu ise düşük sinter yoğunluğuna neden olur. (Toplan,2009)

Agglomerasyon olarak isimlendirilen her iki kısımda da, toz bileşenleri zayıf yüzey kuvvetleriyle bağlanır. Birim ağırlık başına yüzey kuvveti partikül boyutuyla ters orantılıdır. Bu nedenle küçük tane boyutlu tozlarda (genellikle mikron altı tozlarda) bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bu problemin giderilmesi için düşük sıcaklıkta kalsinasyon gibi toz üretim yöntemlerinde çeşitli uygulamalar yapılmakla birlikte üretilen tozların bir değirmende öğütülmesi de bu agglomerasyonların kırılmasında faydalı olmaktadır. (Toplan,2009)

5.2.2 Katkı maddeleri

Katkı madde ilavesinin bir çok amacı vardır. Toz işleme esnasında yoğunlaşmayı artırmak için katkı maddeleri yaygın olarak kullanılır. Genel olarak katkı maddelerinin yoğunlaşma üzerine ve diğer amaçlı etkileri aşağıda sıralanmıştır. (Toplan,2009)

1. Sıvı faz oluşturmak,
2. İkinci bir faz oluşturarak tane sınırları hareketini engelleyerek tane büyümesini önlemek,
3. Tane sınırlarını ayırmak,

4. Malzemenin katı çözeltilisindeki katışıgın difüzyon katsayısını etkilemek ve (Eğer tane büyümesinin por hapsedilmesi ile önlenmediği düşünülürse katkı maddeleri de difüzyon katsayısını değiştirerek tane büyümesini önleyebilir.)
5. Tane sınır enerjisi ile serbest yüzey enerji oranını değiştirir.

Katkı maddelerinin sinterleme esnasında tane büyümesinin (kabalaşması) üzerine önemli etkisi vardır. Katkı maddeleri ilavesiyle tane büyümesi önlenmekte ve yoğunlaşma için ideal toz karakteristikleri korunmaktadır. Örneğin, partikül boyutu azaldıkça tane kabalaşma hızı da artmaktadır. Bu nedenle çok küçük taneler için tane büyümesini engellemek amacıyla katkı maddeleri ilavesi gerekmektedir. Katkı madde ilavesinin bir diğer amacı ise sinterlemeyi aktifleştirmektir. (Toplan,2009)

5.2.3 Sıcaklık ve Sinterleme Çevrimi

Seramiklerin veya metallerin sinterleme çevriminde genellikle maksimum sıcaklığa sabit ısıtma hızı ile çıkılır ve optimum sonuçlar elde edilinceye kadar bu sıcaklıkta beklenir. Bazı metal tozları sinterlenmesinde ısıtma periyodu esnasında yüksek yoğunlaşma hızları göstermektedir. (Toplan,2009)

Geleneksel sinterleme yöntemi ile birlikte farklı yöntemlerde geliştirilmektedir. "Hız Kontrollü Sinterleme" ile ısıtma hızlarının kontrolü ile sinterleme çevrimi ve yoğunlaşma profili de kontrol edilmiştir. Hız kontrollü profil gaz sıkışmasını azaltmakta ve aşırı tane büyümesini önlemektedir. Her iki yöntemde de teorik yoğunluğa ulaşmak mümkündür ama hız kontrolü ile daha küçük taneli bir mikroyapı elde edilmektedir. (Toplan,2009)

Diğer bir yöntem olan Hızlı Sinterleme Bölgesi işlemi, bir çok malzeme için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Toz kompaktlar çok yüksek sıcaklıklarda kısa süreli tutularak sinterlenmektedir. Bu işlem yüksek aktivasyon enerjisi ile sınırlı tane büyümesini sağlamaktadır. Son yıllarda geliştirilen diğer bir teknik ise "Kontrollü Kısa Süreli Katı İkinci Faz Sinterlemesi"dir. Bu yöntem, tane büyümesini yavaşlatıcı ikinci katı bir fazın düşük sıcaklıkta ısıtma işlemiyle giderilmesi esasına dayanmaktadır. (Toplan,2009)

5.2.4 Sinterleme Atmosferi

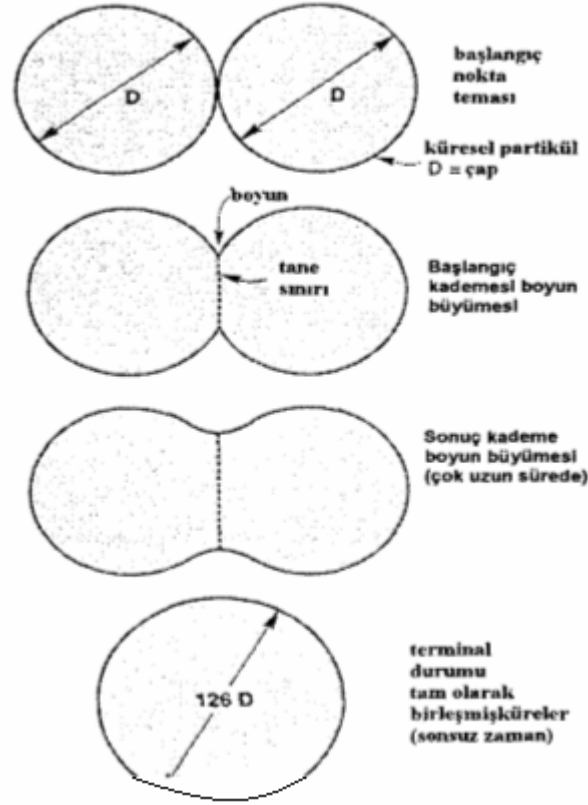
Sinterleme atmosferinin yoğunlaşma ve mikroyapı üzerine etkisi gaz çözünürlüğü, katkı ve toz ile reaksiyon ile ilgilidir. (Toplan,2009)

Sinterleme atmosferinin ilk etkisi seramiklerde veya metallerde gaz çözünürlüğü ile ilgilidir. Örneğin, Al_2O_3 sinterlenmesinde O veya H_2 kullanıldığında teorik yoğunluğa ulaşılırken N_2 , He ve Ar gazları kullanıldığında yoğunluk düşük kalmaktadır çünkü bu gazlar Al_2O_3 içerisinde sınırlı bir çözünürlüğe sahiptir. Eğer gazlar malzeme içinde çözünemezlerse kapalı porlar ile hapsolür ve yoğunlaşmayı engeller . Sinterleme atmosferi katkı maddeleri ile seçici olarak reaksiyona girebilir bu ise yoğunlaşma işlemi için çok önem taşımaktadır. (Toplan,2009)

5.3 Sinterleme Mekanizmaları

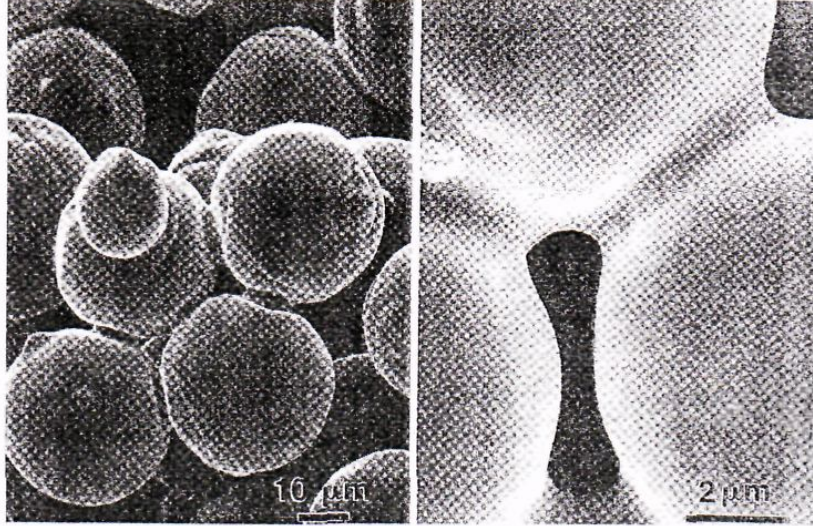
5.3.1 Katı Hal Sinterlemesi

Katı faz sinterlemesinde bütün prensip, yayılma esasına dayanmaktadır. Bu proses için gerekli olan güç, boyun bölgesi ile tozun yüzeyi arasında meydana gelen serbest enerji veya kimyasal potansiyel farkı sonucunda ortaya çıkmaktadır. Meydana gelen difüzyonun etkisiyle oluşumları ve değişimleri Şekil 5.4'te göstermektedir. Tozların birbirine difüzyonu sonucu oluşan boyun bölgesindeki buhar basıncı düşük olmakta ve bu bölgeye doğru yayılma hızlanmaktadır. (Öğünç,2006)



Şekil 5.4 Sinterleme sırasında partiküller arası bağ oluşumunun İki Küre Modeli ile açıklanması

Boyun oluşmaya başladıktan ve ilerledikten sonra yapı, Şekil 5.4'te görüldüğü gibi bağlardan oluşan bir ağ yapısına erişir ve mukavemet kazanır. Gerçekte her partikül üzerinde birçok temas noktası mevcuttur ve bu temas noktalarının tümü genişleyerek sonunda izole porları oluşturur. Kristalin bir malzeme için her temas noktasında bir tane sınırı büyüyerek daha önce orada varolan katı-buhar ara yüzeyinin yerini alır. İki Küre Teorisi için uzun süre devam eden sinterlemede tane sınırları ötelenir ve taneler birleşerek çapı orijinal çapın $2\frac{1}{3}$ katı olan bir küre meydana getirir. (Öğünç,2006)



Şekil 5.5 Sinterlemeye bağlı olarak oluşan boyun teşekkülüne ait SEM fotoğrafı
(Öğünç,2006)

Sinterlemeyi açıklamak için çeşitli adımlar ve kütle taşınım mekanizmaları ortaya konmuştur. Bu taşınım mekanizmaları kütle hareketinin izlediği yolu tayin eder. Katı hal sinterlemesi için izlenen yol; yüzey difüzyonu, hacim difüzyonu, tane sınırı difüzyonu, viskoz akış, plastik akış yada katı yüzeyinden buhar taşımını şeklinde olabilir. Bu olası yollardan herhangi biri kütle transferi ile bir araya geldiğinde sinterleme esnasında çeşitli geometrik kademeler ortaya çıkar. İlk kademe kohesif bağların zayıf olduğu, partiküllerin birbirleriyle temas etmesi sonucunda temas noktalarında meydana gelir. Sinterlemenin ilk kademesi genellikle ısıtma esnasında ortaya çıkar ve partiküller arası boyunun ani büyümesi ile karakterize edilir. Burada belirgin bir boyun büyümesi söz konusudur ancak oluşan boyunun hacmi küçüktür ve bir boyun oluşumu için gerekli kütle de azdır. Sinterlemenin bir sonraki aşamasında por yapısı daha düzgün bir hal alır ve birbirine bağlı, silindiriğe yakın bir biçim kazanır. Yüzey alanında ve eğrilikte meydana gelen azalma yavaş sinterlenmeye neden olur. Genel olarak tane büyümesi sinterlemenin ara kademesinin sonlarına doğru meydana gelir ve daha az tane ile daha büyük ortalama tane boyutu verir. (Öğünç,2006)

Porozite yaklaşık %8'e ulaştığında açık por ağı yapısı geometrik olarak dengesiz hale gelir. Buna neden olan olay porların büzülen bir çapa oranla daha uzun olmasıdır. Bu olay ince akmakta olan suyun aniden engellenmesiyle bağımsız damlacıklara dönüşmesine benzemektedir. Geometrideki bu değişim sonucunda silindirik porlar merceksi yada küresel

bir yapı halini alır ancak bu geometri tane büyümesini yavaşlatmada yeterince etkili değildir. İzole porların görünmesi sinterleme prosesinin sonuna gelindiğini ve yoğunlaşmanın yavaşladığını ifade eder. Porların içerisine hapsolan gazlar ulaşılacak en yüksek yoğunluğa ulaşmayı engelleyecektir, buna bağlı olarak vakum altında yapılan sinterleme işlemlerinde, malzeme içerisinde porları dolduracak buhar kalmayacağı için yüksek son yoğunluk değerleri elde edilebilir. (Öğünç,2006)

5.3.2 Sıvı Faz Sinterlemesi

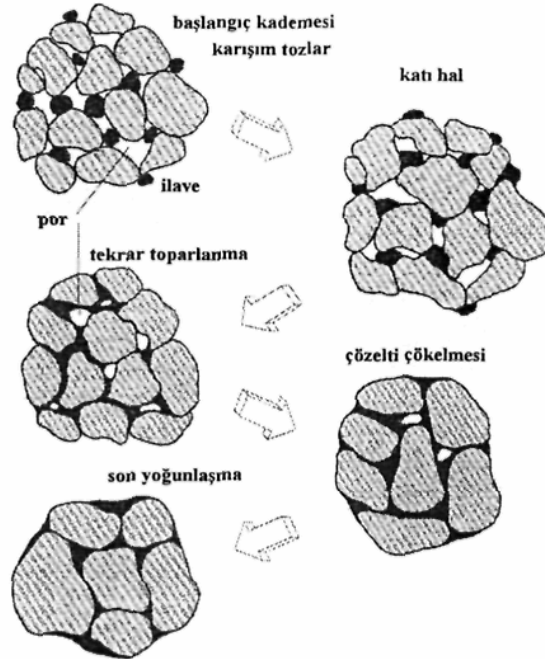
Bu proseste; karışımdaki fazlardan en az birisi sinterleme sıcaklığında sıvılaştığı için elde edilen malzemenin kullanım sıcaklığı sinterleme sıcaklığının altında olmak zorundadır. Sinterleme sıcaklığına erişince, sıvı faz, tozları ıslatır ve tozlar arasındaki ince kanallarda kapiler etkisi meydana gelerek tozların kolayca sinterlenmesi sağlanır. Teknik açıdan bakıldığında, hızlı sinterleme ve basınç gerektirmeden yoğunlaşmanın mümkün olması sebebiyle sıvı faz sinterlemesi oldukça tercih edilen bir sinterleme prosesidir. Oluşan sıvı faz, atomik difüzyonun gelişmesine elverişli olması nedeniyle sinterleme hızını genellikle artırır. Farklı birçok sıvı faz sinterleme biçiminin kullanımı, yaklaşık M.Ö.4000 tarihine, porselen ve çömlek üretiminin oldukça yaygın biçimde bu yöntemle sinterlenmesine kadar dayanır. Modern sıvı faz sinterleme uygulamalarının gelişimi ile sement karbürler, bronz yataklar ve manyetik alaşımlar 1920'lerde üretilebilmiş, 1930'larda tungsten ağır alaşımları üzerinde yoğunlaşan çalışmalar ile sıvı faz sinterlemesine dair önemli bir teorik temel oluşturulmuştur. Günümüzde porselen dişçilik malzemeleri, kesici takım uçları, otomotiv bağlantı elemanları ve refrakter seramikler gibi bir çok malzeme bu teknik ile üretilmektedir. (Öğünç,2006)

Bu yöntemin kullanımı, bileşenleri arasındaki kimyasal reaksiyonlar zayıf olan sistemler üzerinde yoğunlaşmıştır. Sıvı fazdan gelen yüzey gerilme kuvveti sinterleme hızını belirlemede önemli rol oynar. Bu gibi durumlar için üç temel kavram; sıvı içerisindeki katı çözünürlüğü, sıvının katı tanelerini ıslatması ve sıvı içerisindeki katı faz difüzyonudur. WC-Co sistemi incelendiğinde bu üç koşulun sağlandığı görülür. Sement karbürler için en yaygın kullanılan bağlayıcı metal kobalttır. Tungsten karbürü iyi ıslatması ve çözebilmesi bu seçimin başlıca nedenidir. Proseste ait önemli bir diğer karakteristik de düşük sıcaklıktır. Bu, sinterlenmesi çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilen hatta basınç uygulanması gerektiren malzemelerin, sisteme yapılacak modifikasyonlar ile oluşturulacak sıvı faz sayesinde düşük

sıcaklıklarda ekonomik ve daha zahmetsiz olarak sinterlenebilmesini sağlamaktadır. (Öğünç,2006)

Birçok durumda sıvının katıyı ıslattığı ve katı içinde çözünürlüğünün mevcut olduğu bilinmektedir. Katıyı ıslatan sıvının meydana getirdiği kapiler kuvvetler, katı partiküllere ait ara yüzey alanlarını indirgeyerek poroziteyi azaltır. Başka bir deyişle yüzey enerjisinin indirgenmesi yoğunlaşma için itici kuvveti teşkil eder. Sıvılardaki difüzyon hızlarının daha fazla olması nedeniyle, katı hal sinterlemesine kıyasla daha hızlı bir bağlanma ve yoğunlaşma söz konusudur. Ancak sıvılaştırmanın yüksek sıcaklıklarda olduğu durumlarda mikroyapıda kontrolsüz bir kabalaşma meydana gelebilmektedir. Sıvı faz sinterlemesi özellikle sinterleme sonucunda yoğunlaşma meydana gelen, W-Ni, WC-Co, $Si_3N_4 - Y_2O_3$, $Al_2O_3 - SiO_2$, TiC-Ni, ve Fe-Cu gibi sistemlerde oldukça geniş biçimde kullanılmaktadır. Katı ve sıvı çözünürlüklerinin düşük olduğu, W-Cu gibi sistemlerde ise katı hal sinterlemesi daha iyi sonuçlar vermektedir. (Öğünç,2006)

Sıvı faz sinterlemesinde, yüzey enerjilerinin baskın olduğu durumlarda, sinterleme sırasında meydana gelen yoğunlaşma Şekil 5.6'daki gibi meydana gelir.



Şekil 5.6 Klasik sıvı faz sinterlemesinin kademelerine ait şematik diyagram (Öğünç,2006)

Başlangıçta karışım tozları sıvının oluşacağı bir sıcaklığa ısıtılır. Isıtma sırasında, mikroyapıda mevcut olan kimyasal konsantrasyon gradyanının da etkisiyle, bir katı hal sinterlenmesi meydana gelir. Yine birçok sistemde katı hal difüzyonu, sıvının ilk oluştuğu ana kadar önemli miktarda yoğunlaşma meydana gelmesine neden olur. Yoğunlaşmanın daha fazla olması bir sonraki adıma yani meydana gelen sıvı miktarına bağlıdır.

Bağlayıcı metal sıvı faza geçtikten sonra, sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaşma üç temel kademedeyi meydana getirir:

1. Sıvı akışının başladığı ve partiküllerin tekrar düzenlendiği başlangıç kademesi,
2. Daha sık bir paketlenmeyi sağlayan çözelti çökmesinin geliştiği ara kademe
3. Yoğunlaşma hızının katı hal sinterlemesi ile eşitlenerek nihai birleşmenin meydana geldiği son kademe. Bu kademe anlayışı içinde sementte karbürlerde yoğunlaşmanın ilk iki kademedeyi meydana getirmektedir.

Bu kademeler değişen sıvı miktarına bağlı olarak Şekil 5.7'de görülmektedir. Kompaktlar ısıtma sırasında ham yoğunluklarından katı hal difüzyonu ile yoğunlaşır, sıvı oluşumu ile yeniden düzenlenir ve son olarak tane büyümesine maruz kalır. Sıvı miktarının yüksek olması durumunda yeniden toparlanma sırasında tam yoğunluğa ulaşılabilir. Sıvı miktarının az olduğu durumlarda ise yoğunlaşma katı iskelet tarafından, sıvı içerisinde katı taşınımı ile gerçekleştirilir ve kalıntı porozite de katı hal difüzyonu ile ortadan kaldırılır. Bunun gerçekleşmediği bir durum sistemde hiç sıvının oluşmaması ve tüm yoğunlaşmanın katı hal sinterlemesiyle gerçekleşmesi ile ortaya çıkar. (Öğünç,2006)



Şekil 5.7 Sıvı faz sinterlemesinde yoğunluk ile sıvı faz miktarı arasındaki değişim
(Öğünç,2006)

Sıvı oluşumu ile beraber, katı partiküller üzerinde meydana gelen kapiler kuvvetlerin etkisiyle yoğunlaşma miktarında ani bir artış olur. Katı sıvı içinde çözüldükçe tanelerde çekme meydana gelir ve hızlı bir biçimde, sıvının porları doldurmasına izin vererek daha yüksek bir yoğunluğa paketlenir. Islatma özelliği iyi olan sıvılar için katı-sıvı yüzey enerjisi, katı-buhar yüzey enerjisine göre daha düşüktür ve bu da düşük sistem enerjisi anlamına gelir. Tekrar düzenlenme sırasında taneler, kapiler etkiye karşılık olarak viskoz bir özellik gösterir. Porozitenin azalması da bu kompakt viskozitesini arttıran bir unsurdur. Buna bağlı olarak yoğunlaşma hızında belirgin ve ani bir düşüş meydana gelir. Diğer yandan, gerekli miktarda sıvı oluşması durumunda teorik yoğunluğa ulaşmak mümkündür. (Öğünç,2006)

5.3.3 Reaktif-Sıvı Sinterlemesi

Sıvı faz sinterlemesine benzerdir. Fakat, sıvı ya bileşimini değiştirir veya ayrılarak kaybolur. Bu proses, sinterleme sıcaklığında, katı fazın sıvı içerisinde sınırlı miktarlarda çözünebildiği sistemlere uygulanabilir.

5.3.4 Basınç Yardımı ile Sinterleme

Yoğunlaşma ve düzgün geometri sinterlenen bir malzemede işlem bittikten sonra beklenen özelliklerdir. Amaç, partiküllerin bir araya gelip sağlam bir yapıya kavuşmalarından sonra kütle kaybını azaltmaktır. Yüksek özellikli malzemelerin üretiminde, özellikle kuvvetli bileşik ve alaşımların sinterlenmelerinde sinterleme esnasında gerilim uygulamak gerekir. Bu olay kaba taneli yapılar, düşük sinterleme sıcaklıkları ve kompozit malzemeler için kısmen doğrudur. Eğer kompakt kütlesi şekillendirme kademesinde iyi hesaplanıp ayarlanırsa ve sinterleme sonucunda tam yoğunluğa ulaşırsa, son boyutlar ve istenen özellikler beklendiği gibi olur. Küçük tane boyutuna sahip tozlar, dışarıdan basınç uygulanmasına gerek kalmadan sinterleme sonucunda yoğunlaşmaya elverişlidir. Özellikle sıvı faz sinterlemesi uygulamalarında kaba tozlar dahi yüksek sinterleme yoğunlukları verir. Diğer yandan katı hal sinterlemesinde porozitenin ortadan kaldırılması bir sorundur. Sinterleme süresinin fazla olduğu uygulamalarda porlar kararlı hale gelir ve özellikle içlerinde gaz kalmış ise difüzyon ile yok edilmeleri çok zor olur. Sinterleme kuvveti porozite ortadan kaldırıldıktan sonra sıfıra iner ve kompozit malzemeler için yardımcı faz yoğunlaşmaya engel teşkil eder. Tam yoğunluğa ulaşmayı engelleyici bu durum sinterlenen kompakta basınç uygulanarak ortadan kaldırılabilir. Uygulanan basınç sinterleme ile ilgili bazı sorunlara da çözüm getirir; kaba tanelerin kullanımı, düşük sıcaklıkta sinterleme ve düşük sinterleme süreleri ile yüksek yoğunlukta malzeme üretimi mümkün olur. Özetlenecek olursa basınç yardımı ile sinterleme yüksek performans beklenen sistemlerin sinterlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. (Öğünç,2006)

Kullanım alanlarına baktığımızda, ilk örneklerini nükleer yakıt olarak kullanılan uranyum dioksit üzerine zirkon alaşımları kaplanması, metal-seramik (cermet) kompozitlerinin üretimi ve kesici uçlarda kalıntı porozitenin giderilmesi işlemlerinde görürüz. Günümüzde uygulama alanları, hafif kompozitler, manyetik kayıt başları, aşınmaya dirençli malzemeler, optik seramikler, titanyum havacılık yapıları, yüksek performans manyetikleri, yarı iletken kaplama hedef malzemeleri, yapay implantlar, zırh delici malzemeler gibi örneklerle genişlemiştir. Başka bir deyişle sinterleme ile üretilen her malzeme basınç yardımı ile sinterleme porsesi ile üretilebilir niteliktedir. Verilen bu örneklerde, basınç yardımı ile sinterleme sayesinde malzemelerin son özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenirken bazı malzemeler ise sadece sinterleme esnasında basınç kullanılarak üretilebilir. Bu malzemeler karbon-karbon, elmas-metal, seramik-metal, intermetalik-seramik ve seramik-seramik kombinasyonundaki kompozitlerdir. (Öğünç,2006)

5.3.5 Gaz Basıncı ile Sinterleme

Sinterleme ile ilgili temel kavramlara bakılacak olursa, kapalı porların mevcut olduğu duruma, birçok malzemenin sinterlenmesinde yüksek sıcaklıklara çıkılarak ulaşılır. Pratikte sorun tam yoğunluğa çıkabilmektir. Kısıtlayıcı etkenler porların ortadan kalkmasıyla yoğunlaşmada meydana gelen gerileme ve tanelerin zamanla büyümesidir. Bu sorun için bir çözüm fırın atmosferini basınçlı bir gaz ile doldurularak porların ortadan kalkmasına yardımcı olmaktır. Başlangıçta sinterleme vakum altında devam eder ve porların içerisine hapsolan gazlar alınarak kapalı por durumu oluşturulur. Porların kapanması meydana geldikten sonra fırın atmosferinde basınç oluşturularak geriye kalan porlar ortadan kaldırılır. Bu iki kademe iki ayrı fırında yapılabileceği gibi tek fırında yapmak ideal olanıdır. (Öğünç,2006)

5.4 Si₃N₄ Sinterlemesi ve α-β Dönüşümü

Yapısal ve fonksiyonel uygulamalara Si₃N₄ üretmek için çeşitli işleme teknikleri geliştirilmiştir. Si₃N₄ seramikleri farklı yöntemlerle üretilebilirler. Poroz bir şekilde üretilmiş Si₃N₄ seramikleri içindeki iğnemsî yapıda bulunan β - Si₃N₄ partikülleri yüksek mukavemet, yüksek termal şok dayanımı, yüksek gerilme toleransı gibi mekanik özellikler içerir. Bu nedenle sinterleme esnasında α- β dönüşümü ile çok az yada hiç yoğunlaşma istenmez. Yoğunlaşma parçacıkların yeniden yerleşmesi ile sıvı faz formasyonu sıcaklığı ve bundan sonra da α-β dönüşümü ile başlar. Partiküllerin yeniden yerleşmesi ile yoğunlaşma faz değişiminden önce başlar ve α-β dönüşümü yoğunlaşmayı hızlandırır. % 50'den fazla porozite içeren seramiklerin α-β dönüşümünün tamamlanması çok zordur. Katkı maddeleriyle porozite yoğunluğu ve dağılımı ayarlanabilir. Ancak katkı maddelerinin büyük partiküller olması dolayısıyla toz karışımının şekil alma özellikleri olumsuz etkilenebilir. Düzgün şekilli ve homojen porozite dağılımı, şekillendirilebilirlik özelliği ve sinterlenebilirlik kabiliyeti poroz seramiklerin üretiminde çözülmesi çok önemli olan 3 ana unsurdur.(Jian-Fang Young,vd.,2002)

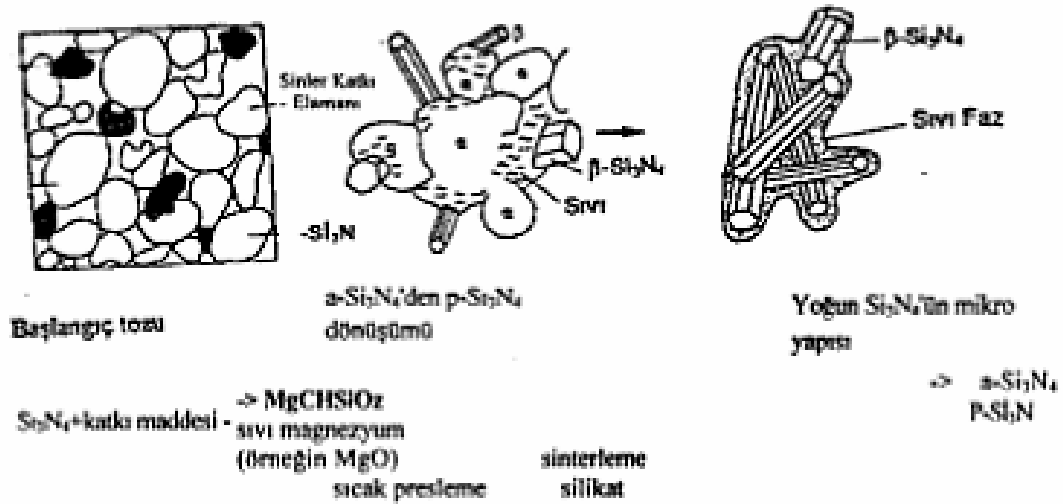
5.4.1 Si₃N₄ Sinterlemesinde Katkı Maddelerinin Yoğunlaşmaya Etkisi

Sinterleme katkısının türü ve miktarı yoğunlaşma sıcaklığı ve oranını belirlemektedir. Aynı zamanda β- Si₃N₄ tanelerinin morfolojisini ve fazın karakteristiklerini belirler. Tane sınırı fazı seramik malzemenin yüksek sıcaklıklardaki özelliklerini kontrol eder. Aynı zamanda katkı SiO₂ bileşiminin yumuşama sıcaklığı, sinterleme sıcaklığındaki sıvı fazın vizkozitesi ve

miktarı, azotun çözünebilirliği ve Si_3N_4 'ün sıvı faz tarafından ıslatılabilirliği üzerinde de etkilidir. Sıvı faz sinterleme ile yoğunluğu yüksek Si_3N_4 seramik üretiminde kullanılabilen katkı elemanları iki gruba ayrılmaktadır.

Si_3N_4 ile katı ergiyik oluşturmayan MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , Sc_2O_3 , ZrO_2 , Li_2O , SrO , $MgAl_2O_4$, $ZrSiO_4$ gibi oksit karışımlarıdır. Pek çok ticari malzemede MgO , Y_2O_3 veya ($Y_2O_3 + AlO_3$) karışımları kullanılmaktadır. Bu oksitler esas olarak toz yüzeyindeki SiO_2 ile reaksiyona girer ve soğutma sonunda amorf veya kısmen kristalize olmuş tane sınırı fazı olarak kalan bir sıvı faz oluşturur.

Si_3N_4 ile katı ergiyik oluşturan BeO , $Al_2O_3 + AlN$, $AlN + Y_2O_3$, $BeSiN_2$ gibi oksit veya oksit olmayan yada bunların karışımı durumundaki katkı elemanlarıdır. Bu katkı elemanları kullanıldığında katkı elemanı ile Si_3N_4 toz yüzeyindeki SiO_2 'nin reaksiyonu ile bir sıvı faz oluşur. Si_3N_4 sıvı faz içinde çözünür ve belli miktarda katkı maddesi içeren Si_3N_4 katı ergiyiği çökler. Böylece sıvı fazın bileşimi derece derece değişir. Teorik olarak taneler arası amorf faz içermeyen bir malzemeye ulaşılabilir.



Şekil 5.8 Si_3N_4 için sıvı faz sinterlemede ergiyik çökelti modeli

5.5 SiC Sinterlenmesi ve α - β Dönüşümü

Silisyum Karbür, erimeden kimyasal bozunmaya uğradığı ve kovalent bağa sahip olduğu için, basınçsız ve katkısız konvansiyonel metotlarla sinterlenmesi oldukça güç bir seramik malzemedir. Procheska düşük oksijen içerikli mikronaltı β -Silisyum Karbürü, %0,5 bor ve %1 karbon katkılarıyla 1950-2100°C'de vakum ve inert atmosferde, %96-99 yoğunluğa sinterlemiştir. Silisyum Karbürün yaygın olarak kullanılanları, silikonize Silisyum Karbür (SiSiC) ve basınçsız sinterlenmiş Silisyum Karbürdür. Silisyum Karbür seramikleri genel olarak dört ana grupta sınıflandırılırlar.(Öğünç,2006)

Bunlar;(Öğünç,2006)

- 1.Reaksiyonla sinterlenmiş (Silikonize) SiC,
- 2.Sıcak preslenmiş SiC,
- 3.Sıcak izostatik preslenmiş SiC,
- 4.Basınçsız sinterlenmiş SiC' dir.

Silikonize SiC üretiminde; SiC ve karbon karışımından numune hazırlanır. Karbon içeren bünyeye sinterleme sıcaklığında silikon emdirilir. Numune bünyesinde serbest olarak bulunan karbon, "Si" ile tepkimeye girerek, Silisyum Karbür'ü oluşturur. Silisyum Karbür'ün basınçla sinterlenmesinde; mikronaltı SiC tozları, %1'lik katkı maddeleri (Al+karbon veya bor+karbon) ile, inert atmosferde % 95-99'luk yoğunluğa sinterleşmektedir. (Jian-Fang Young,vd.,2002)

Silisyum Karbür'ün basınçla sinterlenmesinde; küçük taneli toz kullanımı ve tozun başlangıçtaki kimyasal yapısı önemli bir unsurdur. Bünyeye bor ilavesi ise; hacimsel difüzyonu hızlandırır. Yapıdaki düzensiz karbon dağılımı ve düzensiz tane büyümesinden kaçınılması gerekmektedir. Kullanılan tozun β -SiC kristal yapıda olması halinde, sinterleme sonucunda bazı kristallerin α -SiC'ye dönüştüğü tespit edilmiştir. (Öğünç,2006)

Ticari Silisyum Karbür ürünleri farklı kullanım koşullarına göre üç farklı şekilde şekillendirilirler. Birinci yöntemde Silisyum Karbür tozu reçine, cam, Silisyum Nitrür veya metal gibi bir ikinci malzemeyle karıştırılır. Daha sonra bu kompozit malzeme ikinci fazın yeni bir bağ oluşturması için işleme tabi tutulur. (Turan,2004)

1960'lı yılların başlarında çok ince Silisyum Karbür tozların ($\lt; \mu\text{m}$) bor karbür katkısıyla yoğunlaştırılıp sinterlenebileceği bulunmuştu. 1970'li yılların ortalarında ise Prochaska ve arkadaşları prosesi optimize ederek yüksek yoğunluklu sinterlenmiş Silisyum Karbür elde etmişlerdir. Her iki işlemde de avantajlar olduğu kadar sınırlamalar da bulunmaktadır. İkinci fazla meydana gelen bağlar birçok aşındırıcı veya çoğu refrakter uygulamalar için standarttır. Bağ fazlarının özelliklerine rağmen ürünler uygulamalarda sınırlı kalmışlardır. Buna rağmen bu tür ürünler en ekonomik olanlardır. (Topan,2009)

Kendinden bağlı Silisyum Karbür genellikle boşluklarında bir miktar serbest reaksiyona girmemiş silisyum metali içerir. Bu metal silisyumun ergime noktasının (1400°C) üzerindeki sıcaklıklarda erir. Reaksiyon bağı oluştuktan sonra vakum ortamında tekrar sinterlenerek veya karbon fazlası ortamda giderilebilir. Kendinden bağlı Silisyum Karbür sinterlenmiş malzemeye oranla daha iyi oksidasyon direnci sergiler. Sinterlenmiş Silisyum Karbür, özellikle tane büyüme olayını ve diğer mukavemet sınırlayıcı özelliklerini önlemek için özenle hazırlanmış hali, oksidasyonun sınırlayıcı faktör olmadığı durumlarda mekaniksel özellikler için bir seçenektir. Sinterlenmiş Silisyum Karbür, bor ve serbest karbon içeriğinden dolayı reaksiyona bağlı malzemedeki düşük oksidasyon direncine sahiptir. Serbest karbon bünyede oksidasyona ve gözeneklerin gelişmesine yol açar. Oksidasyon sırasında bor, borik asit üretir ve bu da koruyucu silika katmanının akışkanlığını artırır ve dolayısıyla oksidasyon direnci düşer. (Turan,2004)

6. YAŞ YOĞUNLUĞUN (GREEN DENSITY) SİNERLEME ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

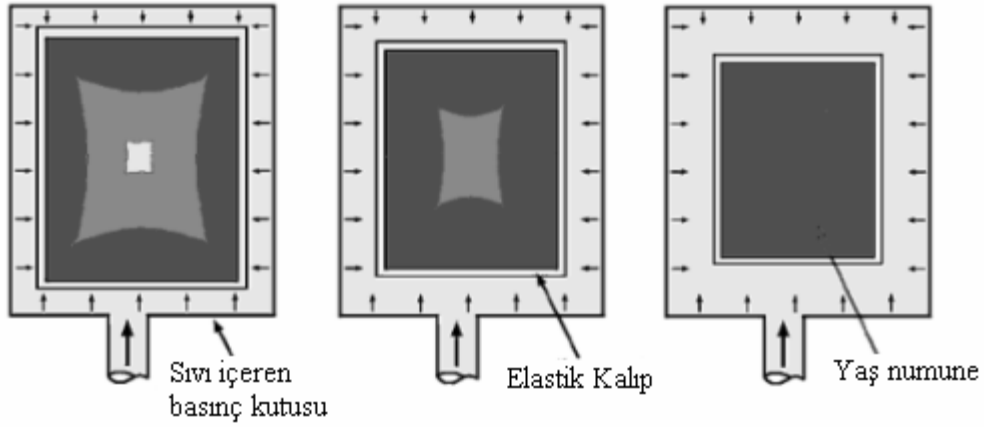
Yaş yoğunluk üzerine sistematik çok fazla çalışma yapılmamıştır. Daha yüksek bir yaş yoğunluk genel olarak malzemenin sinter sonrası yoğunluğunu direkt olarak etkilemektedir. Bu sebeple sinterleme öncesinde numunelere farklı yoğunlaştırma teknikleri uygulanarak başlangıç yoğunlukları arttırılabilir. CIP (Cold İstostatic Press) kullanımı genel anlamda bu ifadeyi doğrulayıcı niteliktedir. CP'ye göre çok yönlü bir basınç uygulanması, basınç değerlerinin daha yüksek olması ve homojen bir yoğunlaştırma tekniği olması sebebiyle CIP (Cold İstostatic Press) kullanımı yaygınlaşmaktadır.

Yaş yoğunluk toz özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Güçlü aglomera oluşumları toz içerisinde sinterleme esnasında yoğunlaşmaya karşı koyabilir. Aglomeraların düzensiz şekilli olması düşük yaş yoğunluğa sebep olabilir.

Teorik yoğunluk değerlerine ulaşabilmek için aynı numunelerde sinter sonrası yapılan ölçümlerde CP'ye göre CIP (Cold İstostatic Press) yapılmış numunelerde çok daha yüksek relatif yoğunluğa ulaşılmıştır. Kompozit ileri teknoloji seramik malzeme üretiminde bu sebeple 150MPa-250MPa basınçları arasında değişen değerlerde CIP (Cold İstostatic Press) kullanımı uygun olabilir.

6.1 İzostatik Presleme ve Tarihsel Gelişimi

Toz metalurjisi parçalarının üretilmesinde önemli bir yer tutan izostatik preslemenin temelleri Fransız bilim adamı Blaise Pascal (1623-1662) tarafından atılmış olup, bir esnek torba veya zarf içinde tozun her yönden aynı basınçla sıkıştırılarak yoğunlaştırılması esasına dayanmaktadır.(Ünlü, vd.,1997)



Şekil 6.1 İzostatik Presle şekillendirme yönteminin şematik gösterimi

İzostatik presleme terimi basınç iletim ortamı olarak sıvı ve gazların kullanımını içermektedir. Hidrostatik preslemede basınç iletimi yalnızca sıvıların kullanımı ile sağlanmaktadır. Oda sıcaklığında basınç uygulanması soğuk izostatik presleme (CIP), yüksek sıcaklıkta basınç uygulanması sıcak izostatik presleme (HIP) adını almıştır. Pascal kanununun kullanıldığı ilk girişim Madden tarafından 1913'de izostatik presleme tekniğinin patentlenmesiyle gerçekleşmiştir. 1913 ve bunu takip eden yıllarda elektrik lambaları için refrakter metal filamanlara olan ihtiyaç artmıştır, ince tozların geleneksel basınç altında pekiştirilmesiyle (die compaction) toz metalurjisi teknikleri; et kaldırma (swaging) ve tel çekme (wire-drawing) için uygun küçük biletlerin imalatı zorunlu olmuştur. Madden süreci volfram ve molibden gibi ince ve sünek olmayan tozların basınç altında pekiştirilmesinde karşılaşılan çatlaklar, laminasyonlar, uniform olmayan özellikler, yeterli yaş mukavemet (yaş strength) eksikliği gibi birçok zorluğun çözülmesi için tasarlanmıştır. 1915'de McNeil, 1917'de Coolidge ve 1919'da Pfanstiehl bu prosese ilişkin patentler çıkartmışlardır. 1928'de Fehse, volfram tüplerin preslenmesi için bir izostatik pres tanımlamıştır. 1930'ların başlarında Jeffrey'in çalışması seramik buji izolatörleri ve tüplerin üretimiyle ilgili olmuştur. 1930'lardan sonra izostatik presleme üzerinde birçok çalışma yapılmıştır ve 1940'lann başlarında II. Dünya Savaşı esnasında bu konuda özel metaller, patlayıcılar ve diğer malzemelere olan ihtiyaçla teşvik sağlanmış ve gelişme laboratuardan büyük ölçekli üretime doğru olmuştur. (Ünlü, vd., 1997)

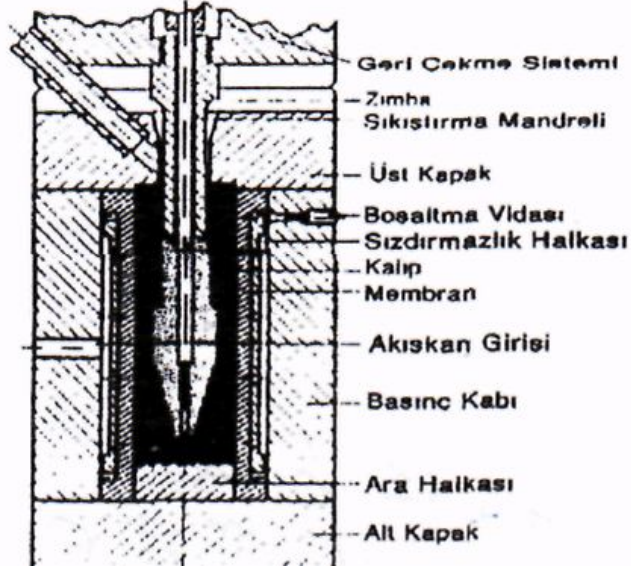
Sıcak izostatik preslemenin tarihsel gelişimi de benzer şekilde olmuştur. Sıcak izostatik presleme için tasarlanmış ilk uygulama, A.B.D.'de Columbus Laboratuvarlarında Batelle patenti olarak 1956'da geliştirilmiştir. Başlangıçta sıcak izostatik presleme nükleer yakıt

elementlerinin kaplanması (cladding nuclear fuel elements) faydalı olmuştur. Deneysel yakıt elementlerinin birçoğu toz ürünlerden meydana gelmiş olduğundan tozların sıcak izostatik presleme ile pekiştirilmesi nükleer malzemelerin üretiminin doğal bir sonucudur. Metal tozlarından yapısal parçaların üretimi için bir teknik olarak sıcak izostatik presleme prosesinden ilk kez berilyum'un pekiştirilmesi uygulamasında yararlanılmıştır. 1960'ların ortalarından itibaren ileriye doğru sıcak izostatik presleme çeşitli metal dökümlerdeki mikro-hatalar ve bünyedeki gözenekliliğin iyileştirilmesinde yardımcı olmuştur. (Ünlü, vd., 1997)

6.1.1 Soğuk İzostatik Presleme

Soğuk izostatik presleme (CIP), bir toz parçasını ortam sıcaklığında önceden belirlenmiş bir şekilde kompaktlamak için yüksek akışkan basıncının uygulandığı bir malzeme üretim tekniğidir. Genellikle su veya yağ basınç ortamı olarak kullanılmaktadır. Kompaktlamada kullanılan basınç aralığı 210-410 MPa olup, 1400 MPa'ya çıkabilmektedir. Soğuk izostatik presleme sırasında tozlar, teorik yoğunluklarının %60-80'i arasında yoğunlaşırlar, iki tip soğuk izostatik presleme tekniği vardır. Her iki teknikte de pres içinde kompaktlanmış tozu tutmak için önşekillendirilmiş bir elastomerik kalıp kullanılır. Elastomerik kalıp, basınç kamarasına sabitlenmişse teknik kuru torba (dry-bag) izostatik presleme, basınç kamarasından uzaklaştırılabiliyorsa ıslak torba (wet-bag) izostatik presleme adını almaktadır. Şekil 6.3'de ıslak ve kuru torba izostatik presleme teknikleri verilmektedir. (Ünlü, vd., 1997)

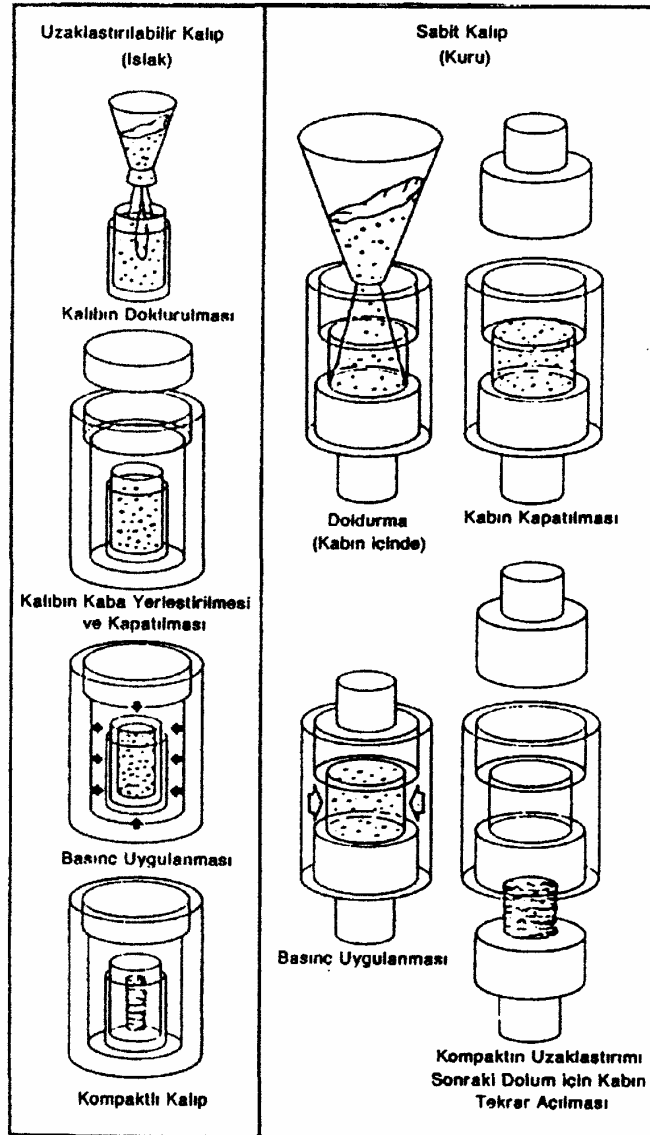
Kuru izostatik preslemede elastomerik kalıp toz ile doldurulduktan sonra, sabit kalıp ve kamara duvarları arasında yağ girişi ile basınç uygulanmaktadır. En gelişmiş kuru torba izostatik (CIP) presleme makinesi buji izolatörlerin preslenmesi için kullanılan olup tam otomatiktir ve pres dakikada 30-60 parça üretim hızına sahiptir. Şekil 6.2'de buji izolatörlerinin kuru torba dizaynı gösterilmektedir. İzostatik preslemede kullanılan akışkan sıvı kamarada sızdırmaz hale getirilirken kesiksiz ve seri alet değişiminin sağlanması için çift torba sistemi kullanılır. İç torbanın hasarı sonucunda çok aşındırıcı toz ile akışkanın kirlenmesini bu iki-torba sistemi önlemektedir. Dış torba veya sızdırmazlık membranı, akışkanın torba etrafında dağılmasını ve torbanın merkezi olarak yerleşmesini sağlayan bir sızdırmazlık halkası içine yerleştirilmektedir. (Ünlü, vd., 1997)



Şekil 6.2 Buji izolatörleri için kuru torba izostatik presleme dizaynı

Islak torba izostatik preslemede kalıp doldurulmakta ve basınç kamarasının dış tarafından sızdırmazlığı sağlanmaktadır. Basınç ortamı genellikle su içeren yağlayıcı ve korozyonu önleyici katkıları (Mobil Met C250 gibi) şeklindedir. Presleme koşulunda parçalar 'yaş' veya 'sinterlenmemiş' durumda olarak ifade edilmektedir. Soğuk izostatik preslemeden sonra parçalar; yoğunluk arttırımı ve mekanik özelliklerin geliştirilmesi amacıyla sinterlenmektedir. Eğer daha fazla deformasyon gerekiyorsa, parça dövme veya haddeleme ile tam olarak yoğunlaştırılmaktadır. (Ünlü, vd., 1997)

Soğuk izostatik presleme, tek eksenli presleme ile elde edilenden daha uniform bir yoğunluk sağlamaktadır. Kompaktlama ve sinterleme esnasında uniform çekilme elde edilmesine ve kompleks şekiller için sıkı toleranslara imkan vermektedir. Kalıp duvar sürtünmesi olmadığından kompakt malzemede kalıntı gerilmeler meydana gelmemektedir, işleme tarzı için uygun malzeme mukavemetleri yaş durumda elde edilmektedir. Bağlayıcıların veya yağlayıcıların toza ilavesine gerek duyulmamaktadır. (Ünlü, vd., 1997)

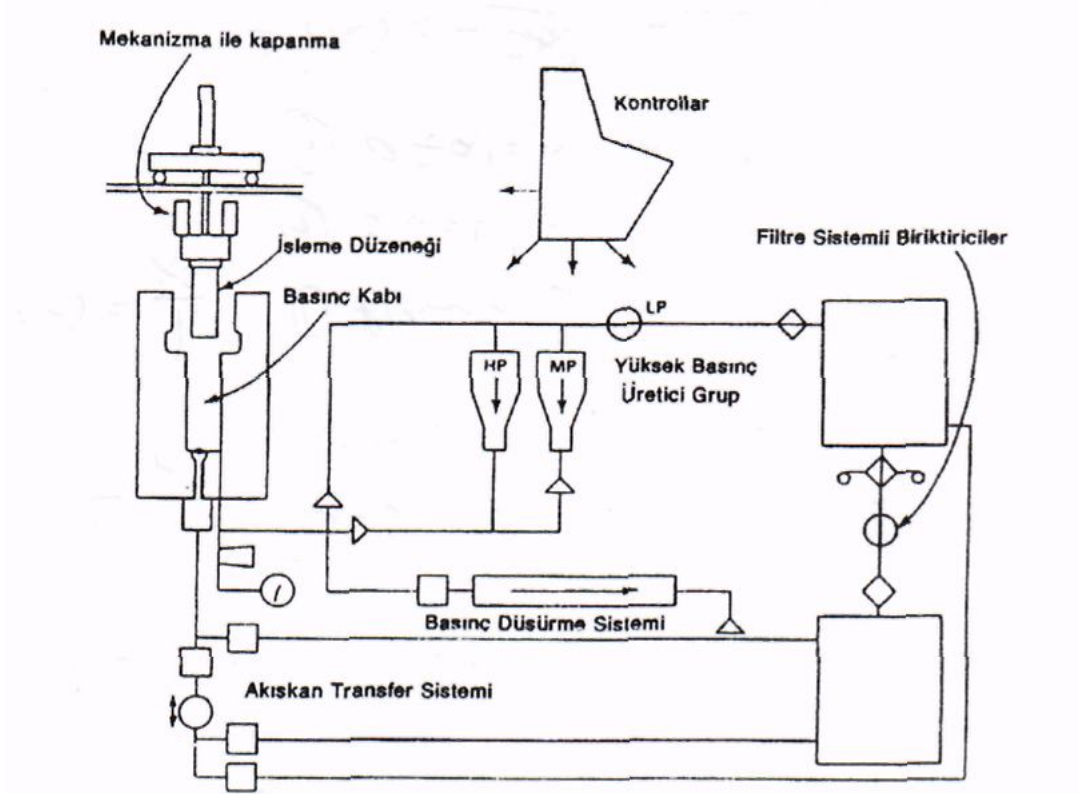


Şekil 6.3 Islak(Wet-Bag) ve kuru (Ory-Bag) torba izostatik presleme işlemleri

Soğuk İzostatik Presleme ile nihai ürün şekline yakın parça eldesi sonucu ara şekillendirme işlemleri ortadan kalkmakta ve gerek duyulan kalıp sayısı azalmaktadır. (Ünlü, vd., 1997)

6.1.1.1 İşlem Donanımı

Hem kuru torba hem de ıslak torba soğuk izostatik presleme yöntemleri için kullanılan donanım; basınç kamarası, basınç üretici, kontrol sistemi, basınç boşaltım ekipmanı ve işleme düzeneğinden oluşmaktadır. Tipik bir Soğuk İzostatik Presleme ünitesi Şekil 6.4'de şematik olarak görülmektedir. (Ünlü, vd., 1997)

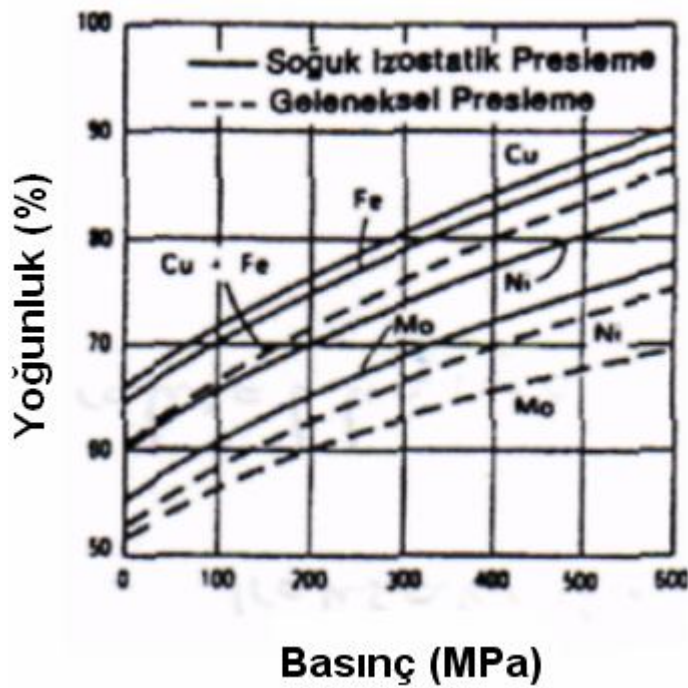


Şekil 6.4 Tipik bir Soğuk İzostatik Presleme ünitesi

Sıcak İzostatik ve Soğuk İzostatik Presleme basınç kamaraları tasarım ve konstrüksiyon olarak eşdeğerdirler. Basınç üreticisi havalı pompalar tipik olarak küçük preslerle ve düşük kompaktlama hızlarında kullanılmaktadır. Hidrolik pompalar büyük preslerle kullanılmakta ve hızlı kompaktlama yeteneğine sahiptirler. Kuru Torba İzostatik Presleme için basınç ortamı tipik olarak yağdır. Su içeren katkı maddeleri (pas inhibitörleri veya su çözünebilir yağ) ıslak torba izostatik presleme prosesleri için kullanılmaktadır. Basınç üretim ekipmanını toz parçacığı bulaşımından korumak için tüm sistemler bir filtre sistemi içermelidir. Soğuk İzostatik Preslemede kalıp malzemesinin seçiminde toz ile veya basınç ortamı ile tepkimeye girmemesi, aşınmaya karşı dayanıklı olması göz önünde bulundurulmalıdır. Kullanılan kalıp malzemeleri; doğal kauçuk, neopren, üretan, bütül, nitril ve silikon'dur. (Ünlü, vd., 1997)

Bir parçanın tasarım şartları bilindikten sonra, toz uygun koşullarda hazırlanmakta ve işlem parametreleri belirlenebilmektedir. Kalıp doldurulduktan sonra kalıpta sıkışan gazın boşaltımı gerekmektedir. Basınç boşaltımı esnasında sıkışan gazın genişmesi kompaktı çatlatılmakta

veya kompaktta gazın sıkışarak kalması, nihai parçada gözeneklilik olarak ortaya çıkmakta ve malzeme özelliklerini ters yönde etkileyebilmektedir. İzostatik kompaktlama için geleneksel toz presleme metotlarından daha düşük basınca gereksinim duyulmaktadır. Şekil 6.5'de basıncın bir fonksiyonu olarak yoğunluğun değişimi izostatik olarak ve geleneksel olarak preslenmiş toz malzemeler için verilmektedir. Basınç koşulları toz malzeme karakteristikleriyle değişmektedir. Metal tozları pekiştirmek için tipik olarak 200MPa üstü basınçlara gerek duyulmaktadır. (Ünlü, vd., 1997)



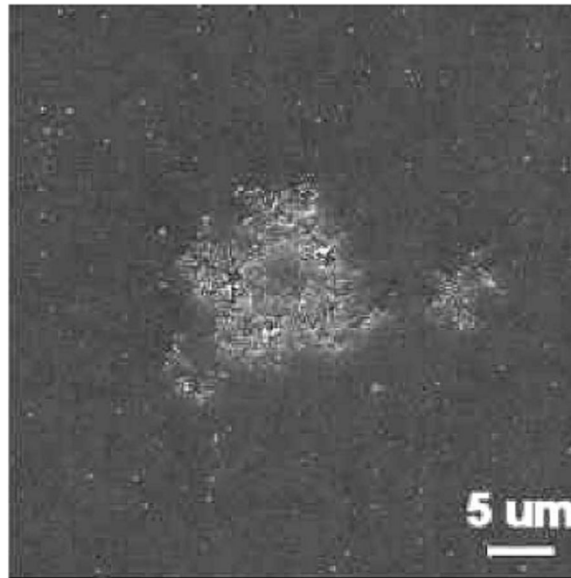
Şekil 6.5 İzostatik ve geleneksel olarak preslenmiş toz malzemelerde basıncın fonksiyonu olarak yoğunluğun değişimi.

7. C İLAVESİ İLE Si_3N_4/SiC KOMPOZİT ÜRETİMİ

Bu uygulamada ana amaç Si_3N_4 matriksi içerisinde direkt C karası ilavesi ile veya C kaynağı ilaveleri ile SiC üretimidir. Üretim yöntemine örnekler aşağıda verilmiştir.

7.1 Si_3N_4 -SiC Kompozitlerinin Si_3N_4 Matriksi İçerisindeki Silikanın İn-Situ Karbotermal İndirgenmesiyle Düşük Maliyette Hazırlanması

Hnatko, M., Galusek, D., Sajgalik, P yaptıkları çalışmalarda silikanın karbonlu indirgenmesiyle %5 SiC oluşturmak amacıyla %5,96 SiO_2 ve %3,62 C içeren hammadde kullanmışlardır. Si_3N_4/SiC kompozitleri, silikanın in-situ karbotermal indirgenmesiyle hazırlanmıştır. Reaksiyon sonucu ortaya çıkan CO (g) porozitelerin kapalı halde oluşumuna sebebiyet vermiştir. Buna karşılık olarak 1540 ile 1650 °C arasında yavaş ısınma CO ve N_2 için ortamı terk etme şansı vermiştir. Bu uygulama için sistemde reaksiyona girmemiş serbest karbonun olduğu bilgisini vermişlerdir.(Hnatko, vd.,2004)



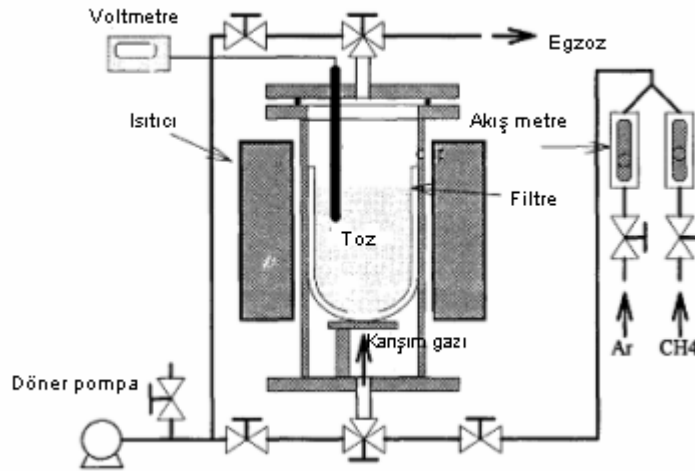
Şekil 7.1 Si_3N_4 -SiC mikro/nano kompozitdeki karbonca zengin küme.(Hnatko, vd.,2004)

Elde edilen ürünün kırılma dayanıklılığı, tek parça Si_3N_4 referans malzemesininkinden düşük olduğu ve kırılma kaynakları gibi davranan karbonca zengin bölgelerin oluşmasından dolayı eğme mukavemetinde önemli miktarda azalma olduğunu saptamışlardır.(Hnatko, vd.,2004)

Karbotermal reaksiyon ile CO gazı giderilmesi ve artık porozitenin %2'den az olması yöntemin avantajlarından. Elde edilen yapı içinde karbon kümelerinin oluşumu dayanıklılığı düşürmüştür.(Hnatko, vd.,2004)

7.2 Si_3N_4/SiC Kompozitinin Karbon Kaplama Prosesi ile Üretimi

Kinemuchi, Y., Yanai, T., Ishizaki, K yaptıkları çalışmalarda Si_3N_4 yüzeyini CH_4 gazından termal olarak ayrılmış karbon ile kaplamışlardır.(Kinemuchi, vd.,1997)



Şekil 7.2 Karbon kaplama fırınının şematik gösterimi. (Kinemuchi, vd.,1997)

Şekil 7.2'de gösterilen düzenekte hava fırından döner pompa ile boşaltıldıktan sonra, argon gazı ısı dirençli filtreye yerleştirilerek örnek toz ile karşılaştırılmıştır. Fırının sıcaklığı 900°C'ye ulaştığında, fırının içine CH_4 -Argon gaz karışımı verilmiş ve CH_4 gazı termal olarak karbon ve H_2 'ye ayrılmıştır. Ayrılmış karbon Si_3N_4 tozunun yüzeyini kaplamıştır.(Kinemuchi, vd.,1997)

Kaplanmış karbonun miktarı işlem süresi ile kontrol edilmiştir. Si_3N_4 tozunun yüzeyi SiO_2 katmanı ile kaplanmıştır ve bu katman kaplanmış karbon ile sinterleme sırasında reaksiyona girerek SiC partikülleri oluşturmuştur. Bu yöntemin uygulaması kolay ve maliyeti düşüktür. Çapı 50 nm'den küçük çok ince SiC partikülleri elde edilmiştir. SiC ve Si_3N_4 taneleri arasında tanecik sınırları içerisinde camsı faz oluşmadan direkt bağlanma gözlemlenmiştir. (Kinemuchi, vd., 1997)

7.3 Ticari Bir Polimer Kullanarak Si_3N_4/SiC Kompozitlerin İn-Situ Üretimi

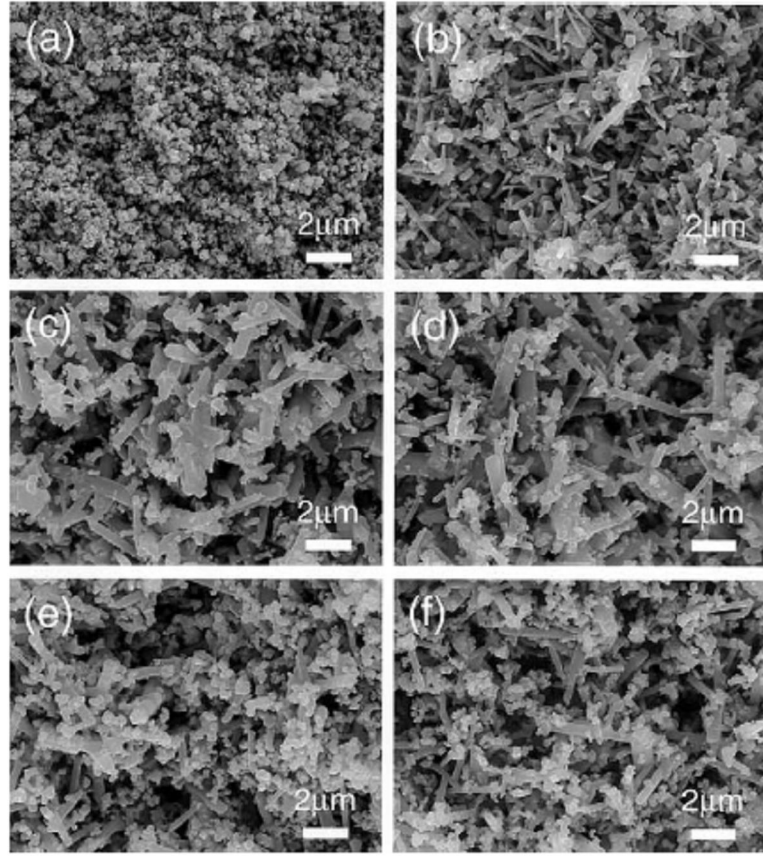
Chang-Sam Kim, Yoon-Suk Oh, Woo-Seok Cho, Dae-Soon Lim, Deock-Soo Cheong yaptıkları çalışmalarda Si_3N_4/SiC kompozitini, ticari polimer olan fenolik reçine ve Si_3N_4 tozu arasındaki kimyasal reaksiyon kullanılarak hazırlamışlardır. Polimer ve bir miktar SiO_2 içeren Si_3N_4 tozlarından oluşan karışımda, SiC nano parçacıkları, karbon ve Si_3N_4/SiO_2 arasındaki direkt reaksiyonu tarafından oluştuğu göz önüne alınmıştır. (Chang Sam Kim, vd., 1998)

Yöntemin avantajları arasında; SiC parçacıklarının matris içinde homojen bir şekilde dağılması, düşük üretim maliyetleri, % 50 oranında 70 nm boyutunda SiC tane büyüklüğü eldesi gösterilmiştir. (Chang Sam Kim, vd., 1998)

7.4 Poroz Yapıdaki Si_3N_4/SiC Kompozitlerinin Sentezlenmesi Ve Özellikleri

Jian-Feng Yang, Guo-Jun Zhang, Naoki Kondo, Tatsuki Ohji yaptıkları çalışmalarda değişik oranlarda C ilaveleriyle değişik sıcaklıklarda sinterleme yaparak yapıları incelemiştir. Başlangıç numunelerinde %89,63 ve %89,46 Si_3N_4 ve %5,37 ile %11,54 karbon karası kullanmışlardır. Böylece değişik sıcaklıklarda 2 farklı karışımdaki numuneleri sinterleyerek karşılaştırma yapmışlardır. (Jian-Fang Young, vd., 2002)

Şekil 7.3 'de görüldüğü gibi C oranının artması ile yapıdaki porozite artmıştır. İğnesel yapıdaki $\beta-Si_3N_4$ tozu gözlemlenmiştir. SiC oluşumu ise daha açık renk olarak $\beta-Si_3N_4$ tozu çevresindedir. (Jian-Fang Young, vd., 2002)



Şekil 7.3 (a) Sinter öncesi görüntüsü, (b) %20SiC 1750°C’de sinterlenmiş, (c)%20 SiC 1850°C’de sinterlenmiş, (d)%20 SiC 1900°C’de sinterlenmiş, (e) %50 SiC için 1850°C’de sinterlenmiş, (f) %50 SiC için 1900°C’de sinterlenmiş

Yükselen sıcaklık ile iğnesel yapıda β - Si_3N_4 artışı mikroyapılardan gözlemlenmiştir. SiC partikülleri β - Si_3N_4 taneleri etrafında oluşmuştur ve yapı oldukça yüksek bir porozite içermiştir.(Jian-Fang Young, vd.,2002)

Başlangıç yoğunluğu ve C oranının ayarlanmasıyla kontrol edilebilir bir porozite elde edilebilmiştir. Oldukça küçük sinterleme büzülmeleri sebebiyle sinterleme sonrası yoğunluklar başlangıç yoğunluklarının da altında olmuştur ve %50 - %70 oranında porozite elde edilmiştir. Mikroyapılarda lifli Si_3N_4 taneleri, SiC partikülleri homojen ve düzgün porozite dağılımı ve yüksek geçirgenlik gözlemlenmiştir.(Jian-Fang Young, vd.,2002)

8. Si₃N₄ ve C ARASINDAKİ REAKSİYONLARIN TERMODİNAMİK AÇIDAN İNCELENMESİ

Oksit içermeyen kovalent bağlı seramikler sıcaklık kabiliyetleri ve yıpranmaya karşı dayanımları sebebiyle geniş çalışmalara konu olmuştur. Si₃N₄'ün kısmi karbotermal reaksiyonu ile Si₃N₄ ve SiC'nin aynı sistemde olabileceğini biliyoruz. Uygun koşullar altında SiC parçacıkları Si₃N₄ matrisi içerisinde oluşabilir. Kimyasal karıştırma prosesi ile SiC takviyeli Si₃N₄ matrisli kompozit elde edilebilir.

İn-situ reaksiyonlar sonucu SiC'nin sentezlenmesi için Si₃N₄ ve C arasındaki ilişkinin irdelendiği birçok çalışma yapılmıştır. Termodinamik olarak Si₃N₄ ile C arasındaki reaksiyon 2 aşamalıdır. İlk aşamada 1130°C' de C ve SiO₂ arasında reaksiyon başlar.



2. aşama 1280°C' de başlar. Bu sıcaklık Si₃N₄'ün parçalanmaya başladığı ve artan silikonun C ile tepkimeye girdiği noktadır.



İlk reaksiyon 2 aşamaya bölünebilir.



Reaksiyon SiO ve C' nin difüzyonu ile SiC oluşturmaya dayanır.

Termokimyasal çalışmalar SiC partiküllerinin büyük ölçüde ikinci aşamada elde edildiğini göstermektedir. Bu aşamadaki sıcaklıklar Avrami Denklemi'nin gelişi güzel çekirdeklenme ve büyüme modeli ile uyum sağlamaktadır. Si_3N_4 'ün yüzey alanı karbon karasının 10 katı kadar büyük olması sebebiyle matriksi oluşturan Si_3N_4 'ün tane sınırları C ile kaplanır. Si_3N_4 'ün yüzeyindeki C ile reaksiyona girmesiyle SiC partikülleri gelişir ve büyür.(Wang,1994)

Reaksiyonun ikinci basamağı yüksek bir sıcaklıkta olmasına rağmen aktivasyon enerjisi birinci basamaktan daha düşüktür. 2 basamağın aktivasyon enerjileri kesinlikle karşılaştırılmaz.(Wang,1994)

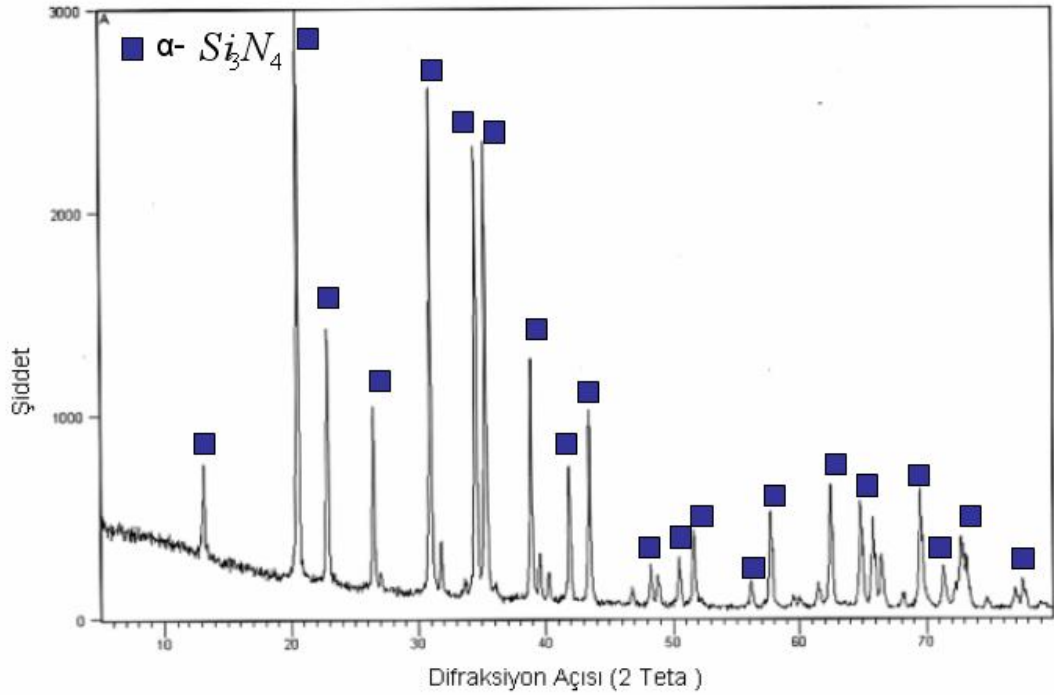
İzotermal kinetik göstermektedir ki; Si_3N_4 ve C arasındaki reaksiyonun ilk basamağının aktivasyon enerjisi 599kj/mol'dür. İkinci aşamadaki Si_3N_4 'ün bozunumu ve SiO_2 ile C arasındaki reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken aktivasyon enerjisi 489kj/mol'dür. Aktivasyon enerjileri arasındaki fark 8.1 ve 8.2 no'lu reaksiyonlardaki entalpi değişimleriyle doğru orantılıdır. Bu iki reaksiyonun da farklı fizikogeometrik mekanizmalar ve exponensiyel faktörler içermesinden dolayı aktivasyon enerjileri için direkt bir karşılaştırma yapmak mümkün değildir. (Wang,1994)

9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

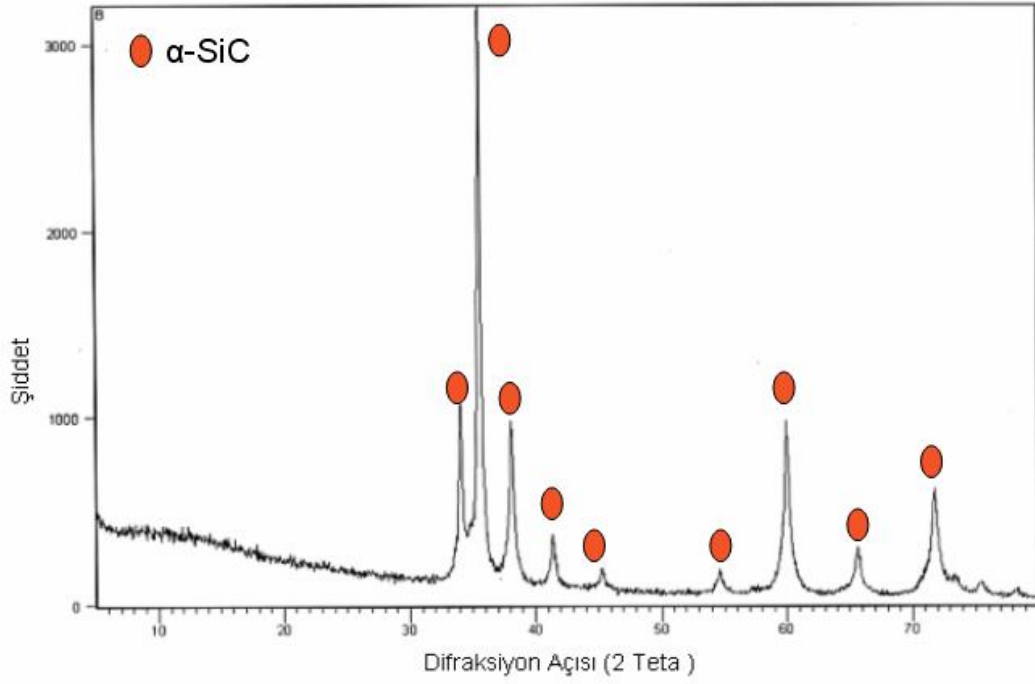
9.1 Deneyselerde Kullanılan Hammaddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler Si_3N_4 tozu (matriks), C karası, SiC tozu, sinterleme katkı malzemesi olarak AlN, Y_2O_3 , yağ karıştırma için etanol ve bağlayıcı olarak kullanılan PVA (Poli Vinil Alkol)'dir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan Si_3N_4 ve SiC tozlarının X-ışınları difraksiyonları Şekil 9.1 ve 9.2 'de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 9.1 Deneyde kullanılan α - Si_3N_4 tozunun X-Işını analizi



Şekil 9.2 Deneyde kullanılan α -SiC tozunun X-Işını analizi

Deneylerde kullanılan karbon karasının özellikleri Çizelge 9.1’de verilmiştir.

Çizelge 9.1 Deneylerde Kullanılan Karbon Karasının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

	%C	BET(m ² /g)	A.K.(% Ağ.)
Elftex 125	>98	27	<0,1

9.2 Deneylerde Kullanılan Alet ve Teçhizatlar

Şekillendirme öncesinde hammadde ve katkı tozlarının homojen bir şekilde karıştırılması amacıyla Şekil 9.3’te gösterilen karıştırma cihazı kullanılmıştır.



Şekil 9.3 Karıştırma cihazı

Sinterleme öncesi numunelerin preslenmesi amacıyla Şekil 9.4’te görülen tek yönlü soğuk pres kullanılmıştır.



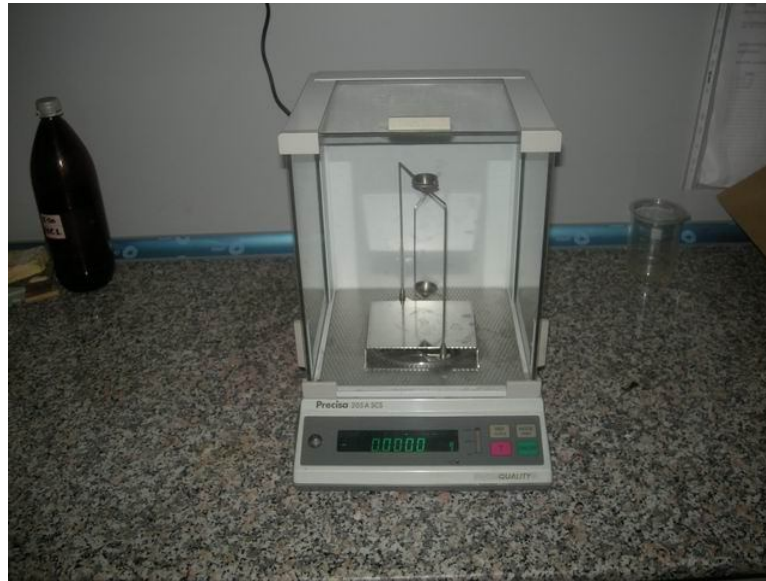
Şekil 9.4 Tek yönlü soğuk pres

Yaş yoğunluğun artırılması amacıyla Şekil 9.5'te görülen soğuk izostatik presleme cihazı kullanılmıştır.



Şekil 9.5 Soğuk izostatik presleme cihazı

Sinterlenmiş ürünün yoğunluk ölçümü Şekil 9.6'da verilen yoğunluk ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 9.6 Yoğunluk ölçüm cihazı

Sinterleme işlemi grafit dirençli ve azot atmosferi altında çalışan Şekil 9.7 ve Şekil 9.8'de gösterilen iki ayrı fırında yapılmıştır.



Şekil 9.7 1700°C'de sinterlemenin yapıldığı atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık fırını



Şekil 9.8 1850 °C'de sinterlemenin yapıldığı atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık fırını

Başlangıç tozlarının ve sinterleme sonunda elde edilen ürünün faz içeriklerini saptamak amacıyla x-ışınları cihazı kullanılmıştır. Numunelerin morfolojik incelenmesi amacıyla SEM mikroskobu kullanılmıştır. Ayrıca SEM cihazına bağlı olarak EDX analizi uygulanmıştır.

9.3 Deneyin Yapılışı

Çizelge 9.2’de verildiği gibi 10gr’lık karışımlar hazırlanmıştır. Karışım %90 oranında Si_3N_4 içermektedirler. C karası ise SiC oluşumunu sağlamak amacıyla değişen oranlarda karışıma ilave edilmiştir. Aynı değişen oranlarda toz SiC katkılı numunelerde hazırlanmıştır. Sinterleme öncesinde mukavemeti sağlamak amacıyla karışıma %1 oranında bağlayıcı ilave edilmiştir (PVA). Sinter katkıları olarakta %5 AlN ve %5 Y_2O_3 ilave edilmiştir.

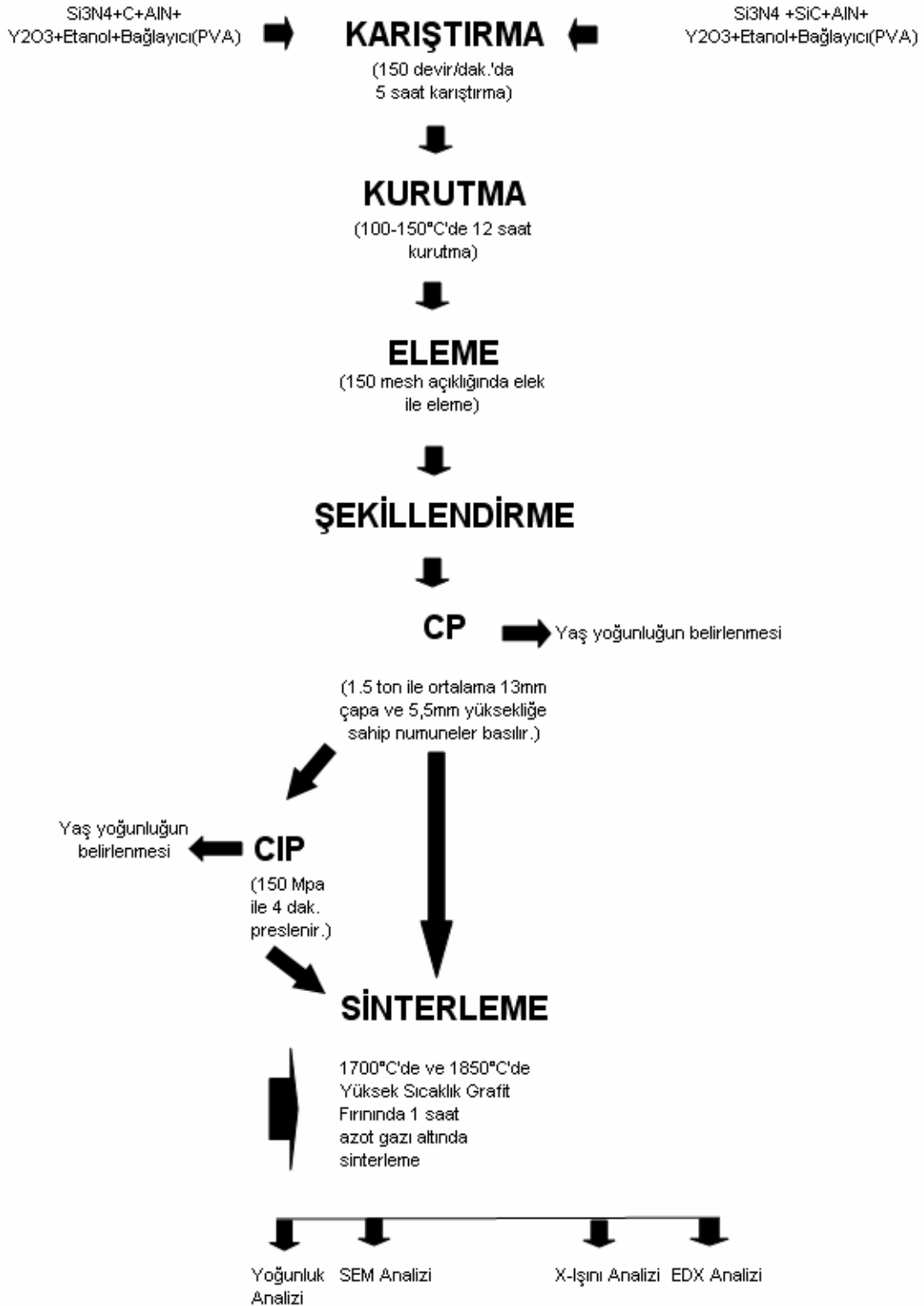
Çizelge 9.2 Deneyde kullanılan tozların ağırlıkça yüzdesi

Si_3N_4	9 gr
C veya SiC	0.5gr-1gr-2gr-3gr
AlN	0.5gr
Y_2O_3	0.5gr
Bağlayıcı (PVA)	1gr

Hazırlanan karışım zirkon bilyalı değirmende etanol içerisinde 150devir/dak da 5 saat karıştırılmıştır. Karıştırmadan çıkan karışım behere alınarak etüvde yaklaşık 100-150°C aralığında 12 saat bekletilerek kurutulmuştur. Kurutulan karışım 150Mesh elekten geçirilmiştir. Elde edilen karışımın rengi karbon oranının arttırılmasıyla beyazdan siyaha doğru giden renklindedir. Genelde grimsi renkteki karışım yüksek karbon değerlerinde siyaha yakındır. 10 gr’lık karışımdan yaklaşık 1gr’lık numuneler kalıp yardımı ile tek yönlü soğuk preste şekillendirilmiştir. CP’de şekillendirilen ortalama 13mm çap ve 5,5mm yüksekliğe sahip numunelerin boyut-ağırlık ilişkisinden yola çıkılarak yoğunlukları hesaplanmıştır. Numuneler iki gruba ayrılmıştır. İlk grup numuneler tek yönlü olarak preslenmiş (CP), diğer grup numunelere ise CP uygulandıktan sonra yaş yoğunluğunu arttırmak amacıyla soğuk izostatik pres (CIP) uygulanmıştır. Ayrıca numuneler kendi içlerinde C ilaveli olanlar ve direkt SiC katkılı olanlar şeklinde tekrar gruplanmıştır. İzostatik presleme işlemi sırasında

numuneler vakuma alınıp haznede 4 dakika boyunca 150MPa basınç altında bekletilmişlerdir. Numunelere yağ sızmasına yükleme ve boşaltma esnasında dikkat edilmesi önemlidir.

Çizelge 9.3 Deneysel çalışmalar iş akışı



CIP sonrasında numunelerin yaş yoğunlukları ölçülmüştür ve ilk veriler ile sonraki veriler arasındaki fark ortaya çıkartılmıştır.



Şekil 9.9 Yüksek sıcaklık grafit fırını, yükleme tertibatı ve grafit potası

Şekil 9.9'da Grafit fırını yükleme tertibatı görülmektedir. Fırın içerisine Azot gazı 300°C seviyeleri geçildikten sonra 2litre/dk debi ve 1 atm basınç ile üflenmiştir. Böylece hammaddedeki C'un yanması ve Si_3N_4 'ün yüksek sıcaklıkta parçalanması önlenmiştir.

Sinterlenen numunelerde sinterlenme oranını belirleyebilmek için yoğunluk ölçümü, oluşan yapının belirlenmesi için X-Işını analizi ve morfolojisinin incelenmesi için ise SEM analizleri yapılmıştır.

10. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

10.1. Yoğunluk Hesapları

10.1.1 Si₃N₄ /C Karışımlarında Teorik Yoğunlukların Hesaplanması

Teorik yoğunlukların hesaplanmasında sinter katkılarının oldukça düşük olması ve ana yapıya çokta fazla etki etmemesi sebebiyle sinter katkıları hesaba alınmamıştır.

$$T_d = \frac{a.da + b.db + c.dc}{a + b + c} \quad (10.1)$$

T_d : yoğunluk

a,b,c: bileşen yüzdesi

da,db,dc: bileşen yoğunlukları

Numunelerimizde Si₃N₄ ve C içeriği üzerine karışımın teorik yoğunluk hesabı (10.1) no'lu formül kullanılarak yapılmıştır. Si₃N₄'ün teorik yoğunluğu 3,22g/cm³, C'un teorik yoğunluğu 2,26 g/cm³, SiC'ün teorik yoğunluğu ise 3,1 g/cm³ olarak alınmıştır.

%5 C 'lu numune için teorik yoğunluk hesaplama örneği;

$$T_d = \frac{(90 \times 3,22) + (5 \times 2,26)}{95} = 3,169 \text{g/cm}^3$$

Farklı %C ve %SiC değerlerine göre hesaplanan teorik yoğunluklar Çizelge 10.1'de verilmiştir.

Çizelge 10.1 Hazırlanan Si_3N_4/C ve Si_3N_4/SiC karışımlarının teorik yoğunlukları

% Katkı	Hesaplanan Teorik Yoğunluk(gr/cm^3) (% C)	Hesaplanan Teorik Yoğunluk(gr/cm^3) (% SiC)
5	3.169	3.213
10	3.124	3.208
20	3.045	3.198
30	2.980	3.190

Artan karbon oranına göre elde edilen teorik yoğunlukların düştüğü Çizelge 10.1’de görülmektedir. Düşen bu yoğunluk C katkısının daha fazla olduğu numunelerde daha yüksektir. Bununla ters orantılı olarak artan Si_3N_4 oranı ile de numunelerin yoğunluklarında artış vardır.

10.1.2. Soğuk Pres (CP) ile Ön Şekillendirilmiş Numunelerde Yaş Yoğunluk Ölçümleri

%5, %10, %20, %30 C katkılı Si_3N_4 matrisli numuneler Şekil 9.4 ‘teki soğuk pres kullanılarak yaklaşık 13mm çapında 5,5mm yüksekliğinde peletler halinde şekillendirme işlemine tabi tutulmuşlardır. Ön şekillendirilmiş numunelerde yaş yoğunluk ölçümü geometrik yöntem esas alınarak 10.2 no’lu bağıntı kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Yaş Yoğunluk} = \frac{m(gr)}{\pi r^2 h(cm^3)} \quad (10.2)$$

Hacim ve ağırlık ölçümleri yapılarak elde edilen yaş yoğunluk değerleri Çizelge 10.2’de verilmiştir.

Çizelge 10.2 Tek yönlü soğuk pres ile şekillendirilmiş numunelerde ölçülen yaş yoğunluk değerleri

% C	Numune No	CP Uygulanmış Numunelerdeki Yaş Yoğunluk (gr/cm ³)	CP Uygulanmış Numunelerde % Teorik Yoğunluk (Relatif Yoğunluk)
5	1	1.381	43.590
	2	1.460	46.070
	3	1.353	42.720
	4	1.465	46.250
	5	1.334	42.100
10	1	1.369	43.830
	2	1.389	44.470
	3	1.426	45.670
	4	1.375	44.030
	5	1.380	44.200
20	1	1.351	44.380
	2	1.369	44.970
	3	1.361	44.710
	4	1.365	44.830
	5	1.340	44.010
30	1	1.348	45.260
	2	1.317	44.210
	3	1.319	44.290
	4	1.346	45.180
	5	1.321	44.340

Çizelge 10.2'den de görülebileceği gibi tek yönlü soğuk pres ile ön şekillendirilmiş numunelerde ortalama % 44,45 teorik yoğunluk elde edilmiştir. C oranının artmasıyla elde edilen bu yaş yoğunlukta çok az bir artma görülmüştür. Bunun nedeninin, karbon karasının tane boyutunun mikron altı olması ve mikron altı tozların daha iyi paketlenilebilir özelliğinden ileri geldiği düşünülmüştür.

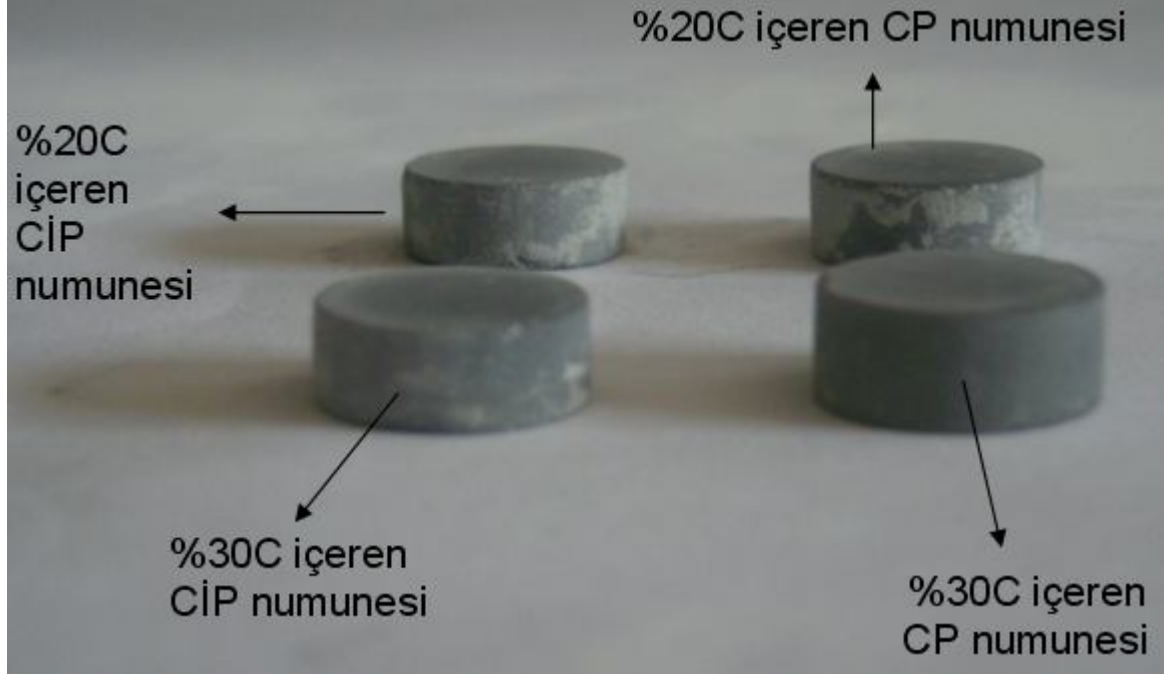
10.1.3 Soğuk İzostatik Pres (CIP) Uygulanmış Numunelerde Yaş Yoğunluk Ölçümleri

CP ile ön şekillendirilmiş ve teorik yoğunluğun %44,45'i kadar yoğunluğa ulaşmış numuneler Şekil 9.5'te gösterilen soğuk izostatik preste 150 MPa basınç altında 4 dakika süre ile preslendikten sonra elde edilen yaş yoğunluklar Çizelge 10.3'de verilmiştir.

Çizelge 10.3 Soğuk izostatik pres uygulanmış numunelerin ölçülen yaş yoğunluk değerleri

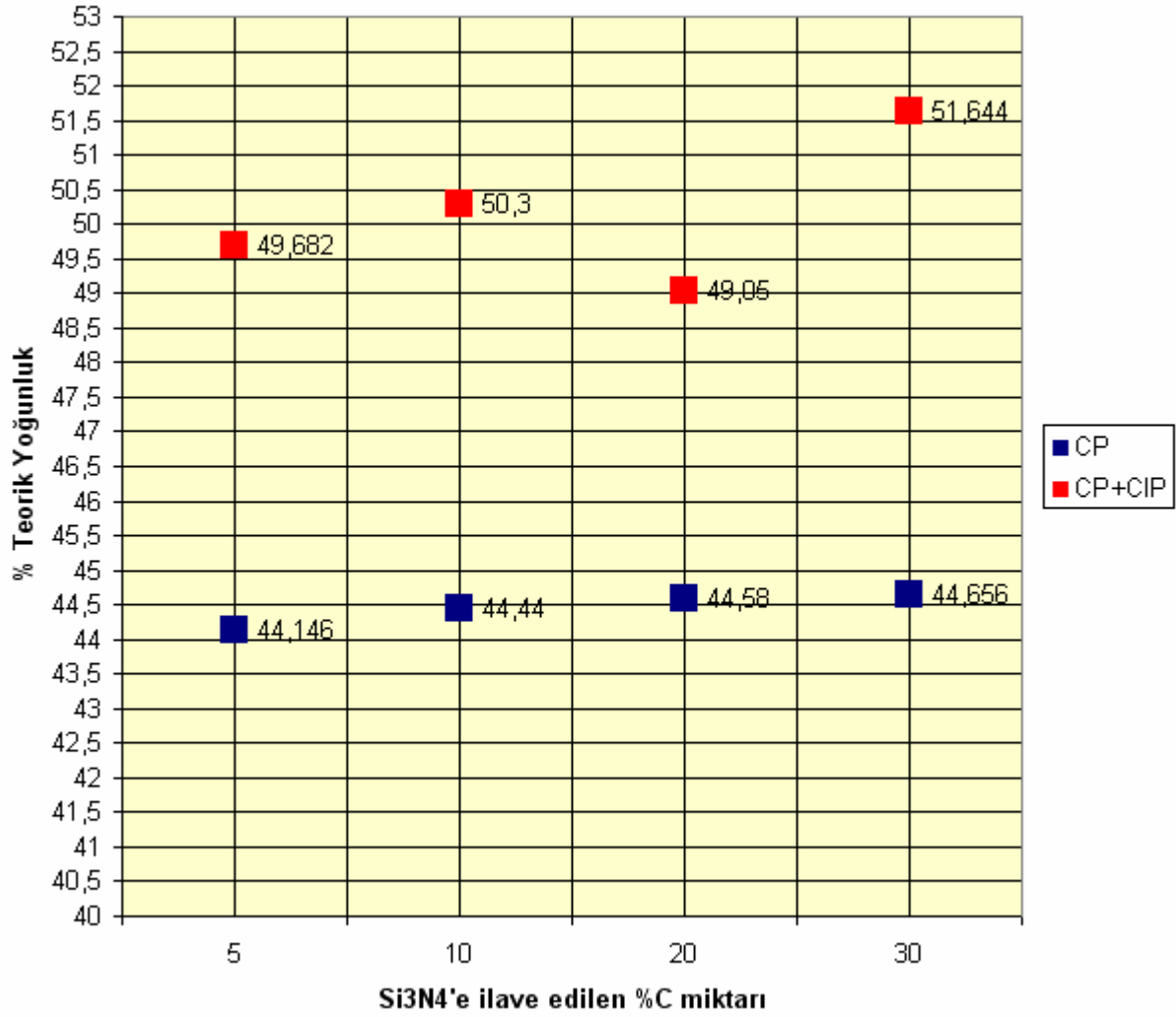
%C	Numune No	CP + CIP Uygulanmış Numunelerde Yaş Yoğunluk (gr/cm ³)	CP + CIP Uygulanmış Numunelerde % Teorik Yoğunluk (Relatif Yoğunluk)
5	1	1.586	50.060
	2	1.581	49.910
	3	1.560	49.230
	4	1.576	49.740
	5	1.567	49.470
10	1	1.559	49.930
	2	1.577	50.500
	3	1.562	50.020
	4	1.566	50.140
	5	1.590	50.910
20	1	1.504	49.410
	2	1.495	49.120
	3	1.486	48.810
	4	1.502	49.350
	5	1.478	48.560
30	1	1.551	52.060
	2	1.544	51.840
	3	1.532	51.440
	4	1.549	52.000
	5	1.516	50.880

Şekil 10.1’de CP ve CP + CIP uygulanmış numunelerin makro fotoğrafları verilmiştir. Bu şekilden de görülebileceği gibi numunelerin çap ve yükseklik değerlerinde küçülme olmuştur. CIP yapılmış numunelerin yaş yoğunluk değerleri, sadece CP yapılmış numunelere oranla ortalama %13,5 daha fazladır. CP uygulanan numunelerin yaş yoğunluk değerlerinde olduğu gibi CIP uygulanan numunelerde de % C oranı arttıkça elde edilen yaş yoğunluk değerleri artmıştır.



Şekil 10.1 % 30 ve % 20 C içeren Si_3N_4/C karışımının CP ve CP+CIP ile ön şekillendirme yapılmış numunelerin makro görüntüsü

Şekil 10.2’den de görülebileceği gibi CP ve CIP uygulanmış numunelerde %C miktarı arttıkça yaş yoğunlukta artma olmuştur. Numunelere uygulanan izostatik presleme sonrasında numunelerin yaş yoğunluğunda önemli oranda artış sağlanmıştır. Bunun en büyük nedeni izostatik presleme ile numunelere her yönde basıncın eşit olarak verilebilmesi ve bunun sonucu olarakta ön şekillendirilmiş numunelerden daha yüksek bir yaş yoğunluk eldesidir.



Şekil 10.2 % C değişimine bağlı olarak ön şekillendirilmiş numunelerde CP ve CIP uygulamasının % teorik yoğunluk ile ilişkisi

10.1.4 Farklı Sıcaklıklarda Sinterlenmiş C Katkılı Si₃N₄'ün Yoğunluk Ölçümleri

1700°C'de ve 1850°C'de azot atmosferi altında 1 saat süreyle sinterlenmiş numunelerde yoğunluk ölçümleri Şekil 9.6'da gösterilen yoğunluk ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 10.4'de 1700°C'de ve 1850°C'de değişik C katkısı ile azot atmosferi altında sinterlenmiş ürünlerin yoğunlukları verilmiştir. Bu Çizelgeden de görülebileceği gibi % C ilavesi arttıkça sinterlenmiş ürünün yoğunluğunda bir azalma görülmüştür.

Çizelge 10.4 Değişik C katkısı ile 1700°C’de ve 1850°C’de sinterlenmiş ürünlerin % teorik yoğunlukları

% C	% Teorik yoğunluk (1700°C)	% Teorik yoğunluk (1850°C)
10	50.500	93.470
20	48.810	75.530
30	44.290	72.840

Ayrıca sinterleme sıcaklığının ürün yoğunluğu üzerinde çok büyük etkisinin olduğu gözlemlenmiştir. %10 C katkılı numunede 1700°C’de % 50,50 teorik yoğunluk değerine ulaşılırken aynı bileşimde 1850°C’de %93,47 teorik yoğunluk değerine ulaşılmıştır.

Çizelge 10.5’te (CP) ve (CP+CIP) ile şekillendirilmiş numunelerin 1700°C’de sinterlenmesi sonucu yoğunluk değişimleri verilmiştir.

Çizelge 10.5 (CP) ve (CP+CIP) ile şekillendirilmiş 1700°C’de 1 saat sinterlenmiş numunelerin CP ve CIP ile yoğunluk değişimleri

%C	Presleme Şekli	Yaş Yoğunluk (gr/cm ³)	Sinterlenmiş Ürün Yoğunluğu (gr/cm ³)	% Teorik Yoğunluk
10	CP	1.389	1.450	44.470
	CIP	1.577	1.940	50.500
20	CP	1.361	1.830	44.710
	CIP	1.486	2.120	48.810
30	CP	1.319	1.330	44.290
	CIP	1.532	1.910	51.440

Çizelge 10.5’ ten de görülebileceği gibi izostatik pres uygulanmış numuneler bütün % C oranlarında tek yönlü preslenmiş numunelere göre aynı sinterleme koşullarında daha yüksek yoğunluklara ulaşmıştır. Bu da yaş yoğunluğun son ürünün yoğunluğu üzerinde önemli bir etkisinin olduğunu göstermektedir.

10.1.5. 1850°C’de Sinterlenmiş Farklı Oranlarda Toz SiC Katkılı Si_3N_4/SiC Kompozitin Yoğunluk Ölçümleri

% 10-20-30 SiC toz ilaveli numunelerin 1850°C’de 1 saat sinterlenmesi sonucu edilen yoğunluk ölçümleri Çizelge 10.6’da verilmiştir.

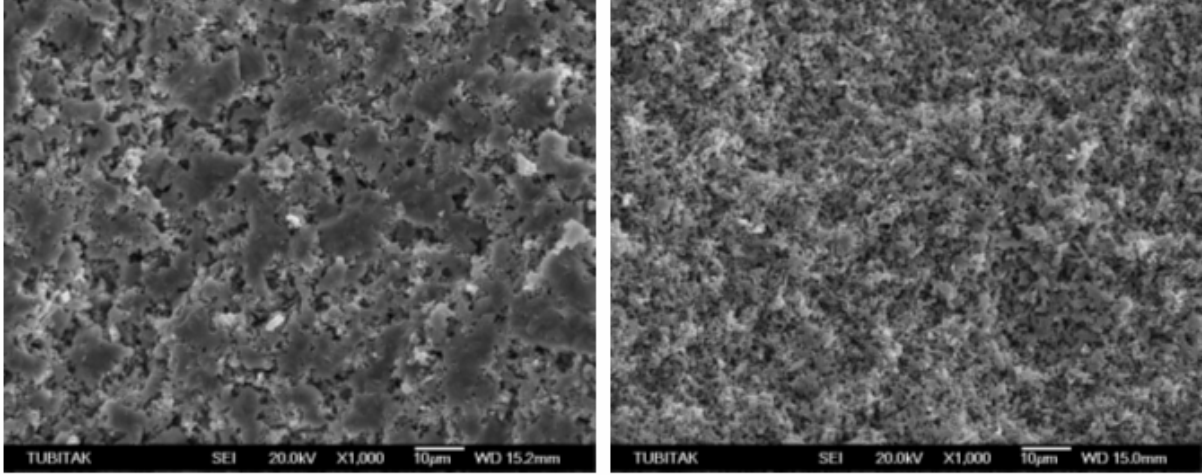
Çizelge 10.6 Farklı oranlarda SiC içeren 1850°C’de sinterlenmiş Si_3N_4/SiC kompoziti % teorik yoğunluk değerleri

% SiC	Sin. num. Yoğunluğu (gr/cm ³)	%Teorik Yoğunluk
10	2.700	84.160
20	2.690	84.120
30	2.530	79.310

Çizelge 10.6 ‘dan görüleceği gibi % SiC miktarının artmasıyla ulaşılan % teorik yoğunluk değerleri C ilavesinde olduğu gibi bir düşüş göstermemiştir.

10.2 Sinterlenmiş Ürünlerin Morfolojik İncelenmesi

10.2.1 C İlavesi İle Üretilen $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Kompozitlerin SEM Görüntüleri



a.

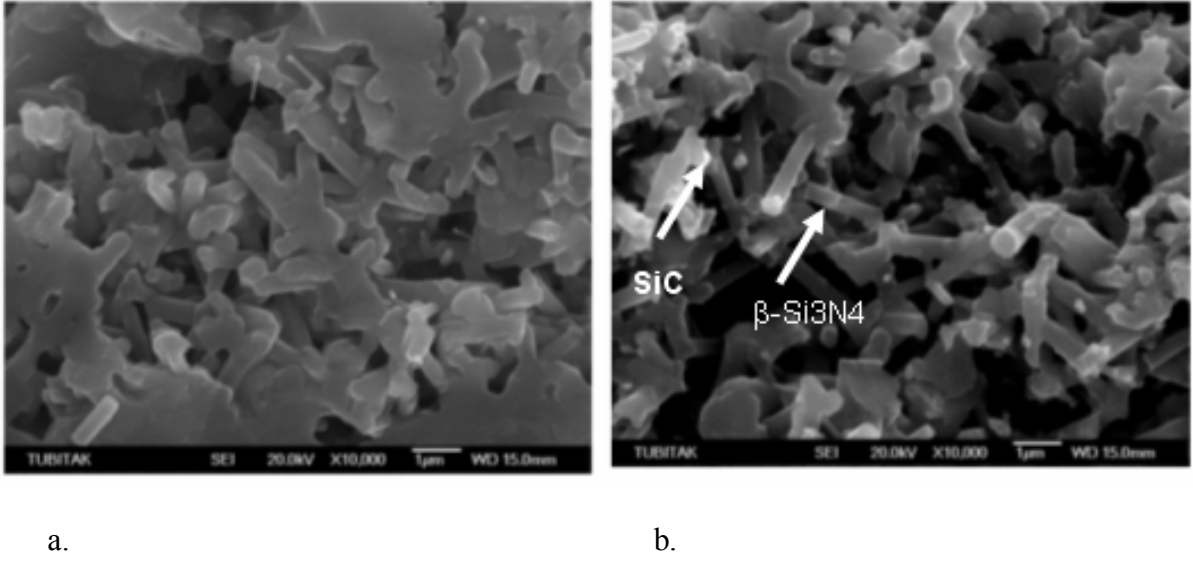
b.

Şekil 10.3 1850°C’de 1 saat azot atmosferi altında sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri

a : %20 C içeren numune mikroyapısı

b : %30 C içeren numune mikroyapısı

Şekil 10.3’de 1850°C’de 1 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir.%20 C içeren numune görüntüsü olan Şekil 10.3a’da porozitenin yapıda homojen dağılmadığı gözlemlenmiştir.%30 C içeren Şekil 10.3b’de ise porozite yapıda homojen dağılmıştır. Yapıda oluşan SiC kontrast olarak daha açık renkte ve parlak bir şekilde gözükmektedir. Artan C oranı ile SiC’ün yapıda arttığı gözlenmiştir..



Şekil 10.4 1850°C’de 1 saat azot atmosferi altında sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri

a : %20 C içeren numune mikroyapısı

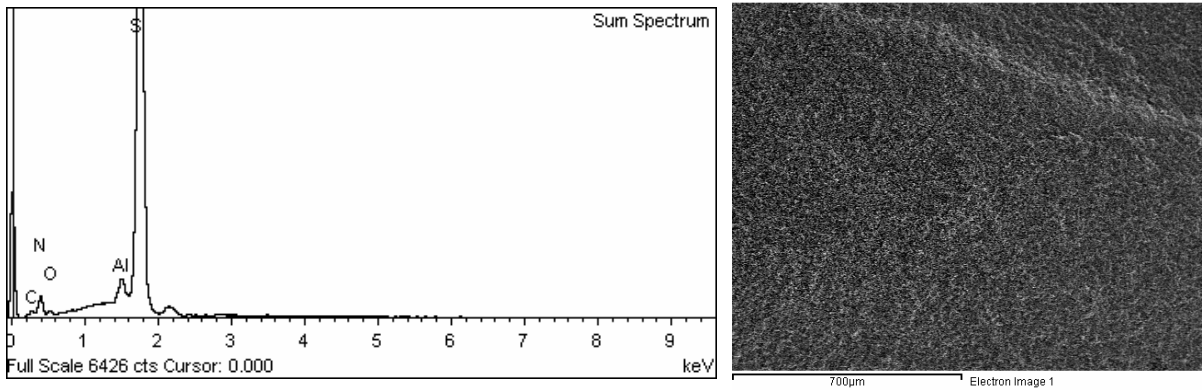
b : %30 C içeren numune mikroyapısı

Şekil 10.4’te 1850°C’de 1 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. %30 C içeren Şekil 10.4 b’de ince uzun yapıdaki β - Si_3N_4 tanelerinin oluşumları gözlenmiştir. SiC oluşumları β - Si_3N_4 ’lerin yanında çok daha parlak yapılar olarak dikkat çekmektedir. C oranının artması ile sinterlenmiş numunede porozitenin arttığı gözlenmiştir.

Karışımda % 30 C içeren numunenin 1850°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen yapının EDX analizi sonuçları Çizelge 10.7 ve Şekil 10.5’te verilmiştir.

Çizelge 10.7 %30 C içeren numunenin 1850°C'de 1 saat sinterlenmesi sonucu EDX analizi

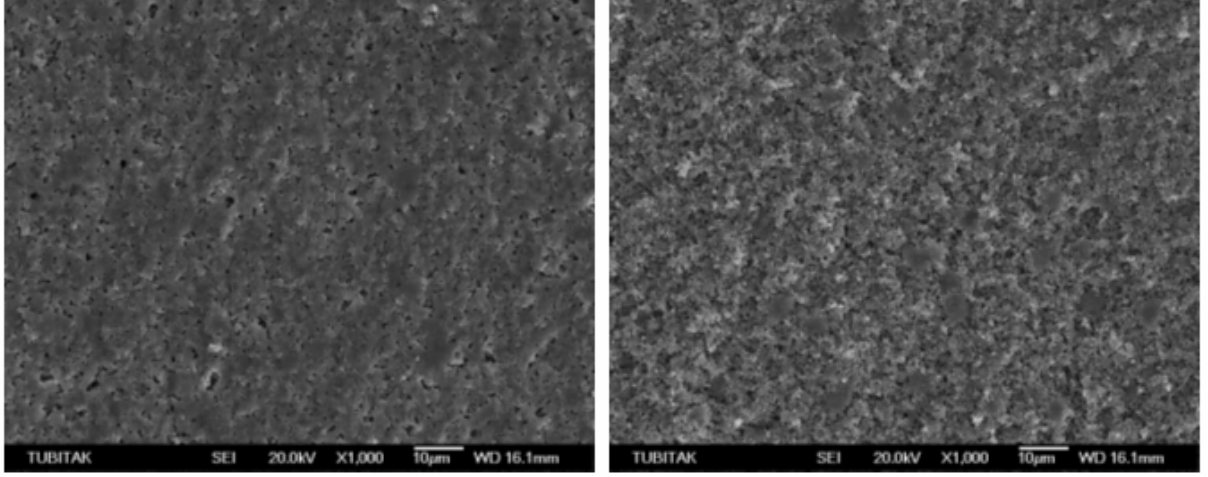
Toz	Ağırlıkça %	Atom Ağırlığı %
C K	8.230	13.040
N K	33.810	45.940
O K	3.270	3.890
Al K	1.900	1.340
Si K	52.790	35.780
Toplam	100.00	



Şekil 10.5 %30 C içeren numunenin 1850°C'de 1 saat sinterlenmesi sonucu EDX verileri

Çizelge 10.7'den görülebileceği gibi sinterlenmiş yapıda ağırlıkça % 8,23 C bulunması SiC oluşumunu göstermektedir. Ancak %3,27 oranında oksijenin bulunması SiO₂ ve C arasındaki reaksiyonun tam tamamlanamadığını numunede SiO₂ veya oksinitrürlerin bulunduğunu göstermektedir.

10.2.2 SiC Toz İlavesiyle Si₃N₄/SiC Kompozit Üretimi



a.

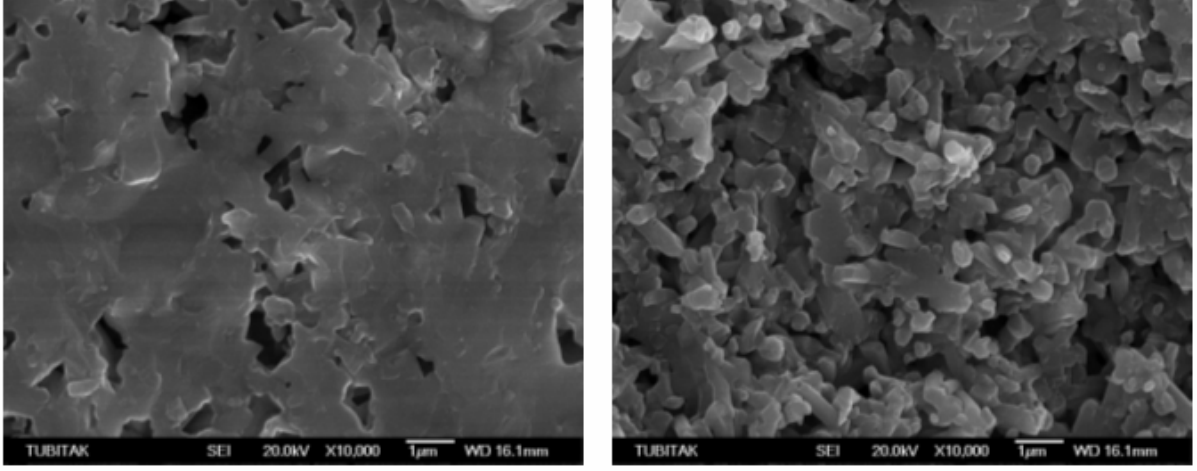
b.

Şekil 10.6 1850°C’de 1 saat azot atmosferi altında sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri

a : %20 SiC içeren numune mikroyapısı

b : %30 SiC içeren numune mikroyapısı

Şekil 10.6’da 1850°C’de 1 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. En düşük porozite oranı beklendiği üzere %20 SiC içerikli Şekil 10.6a’da gözlenmiştir.



a.

b.

Şekil 10.7 1850°C'de 1 saat azot atmosferi altında sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri

a : %20 SiC içeren numune mikroyapısı

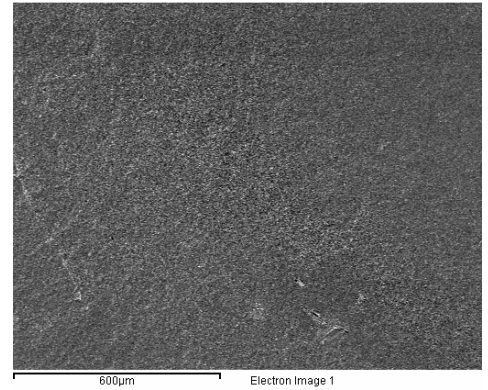
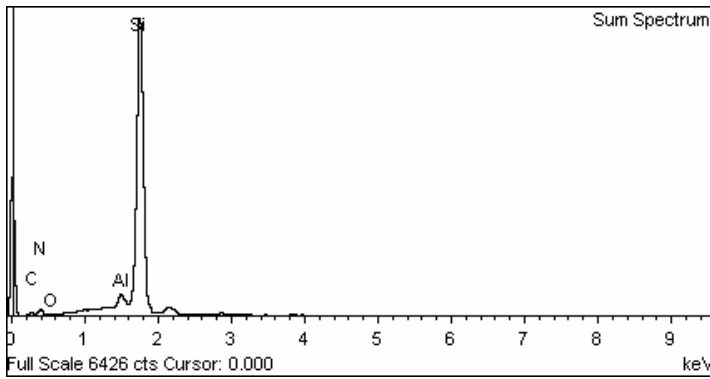
b : %30 SiC içeren numune mikroyapısı

Şekil 10.7'de 1850°C'de 1 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 10.4b ve Şekil 10.7b'den de görülebileceği gibi %30 C içeren numunenin sinterlenmesi sonucunda elde edilen mikroyapı %30 SiC katkılı numunenin aynı sinterleme koşullarında sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapıya göre daha poroz bir yapı oluşturmaktadır.

Çizelge 10.8 ve Şekil 10.8’de %30 SiC içeren numunenin sinterleme sonrası EDX analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 10.8 %30 SiC içeren numunenin 1850°C’de 1 saat sinterlenmesi sonucu EDX analizi

Toz	Ağırlıkça %	Atom Ağırlığı %
C K	10.130	16.990
N K	24.320	34.960
O K	1.870	2.350
Al K	2.200	1.640
Si K	61.480	44.070
Toplam	100.00	



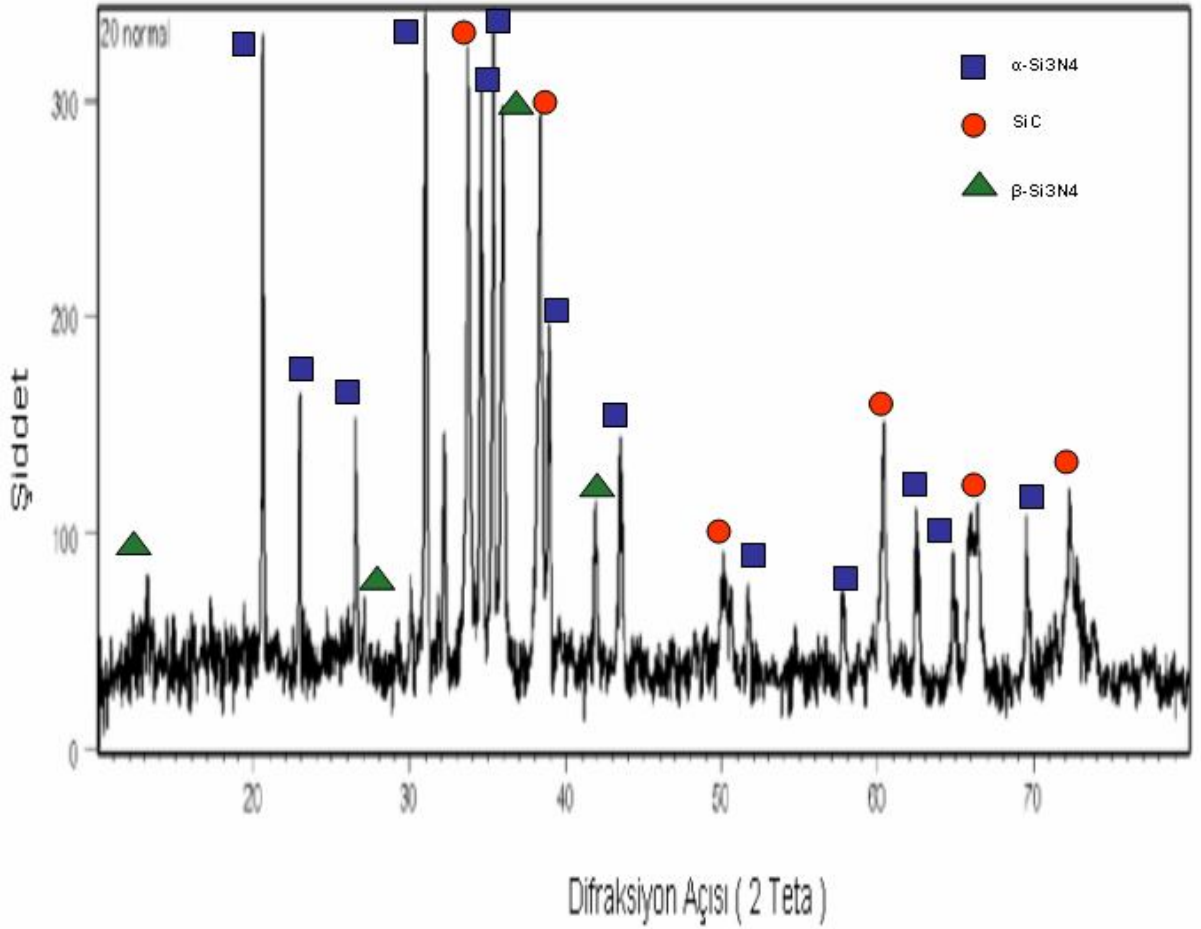
Şekil 10.8 %30 SiC içeren numunenin 1850°C’de 1 saat sinterlenmesi sonucu EDX verileri

% 30 C içeren numunenin EDX analiz sonuçları ile (Çizelge 10.7 ve Şekil 10.7) karşılaştırıldığında yapıda daha fazla SiC fazının olduğu % C ve % Si miktarının artmasından anlaşılmaktadır. Ağırlıkça % C miktarı % 10,13’e, % Si miktarı da %61,48’e çıktığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra % O miktarında %3,27’den %1,87’ye düşüş olmuştur.

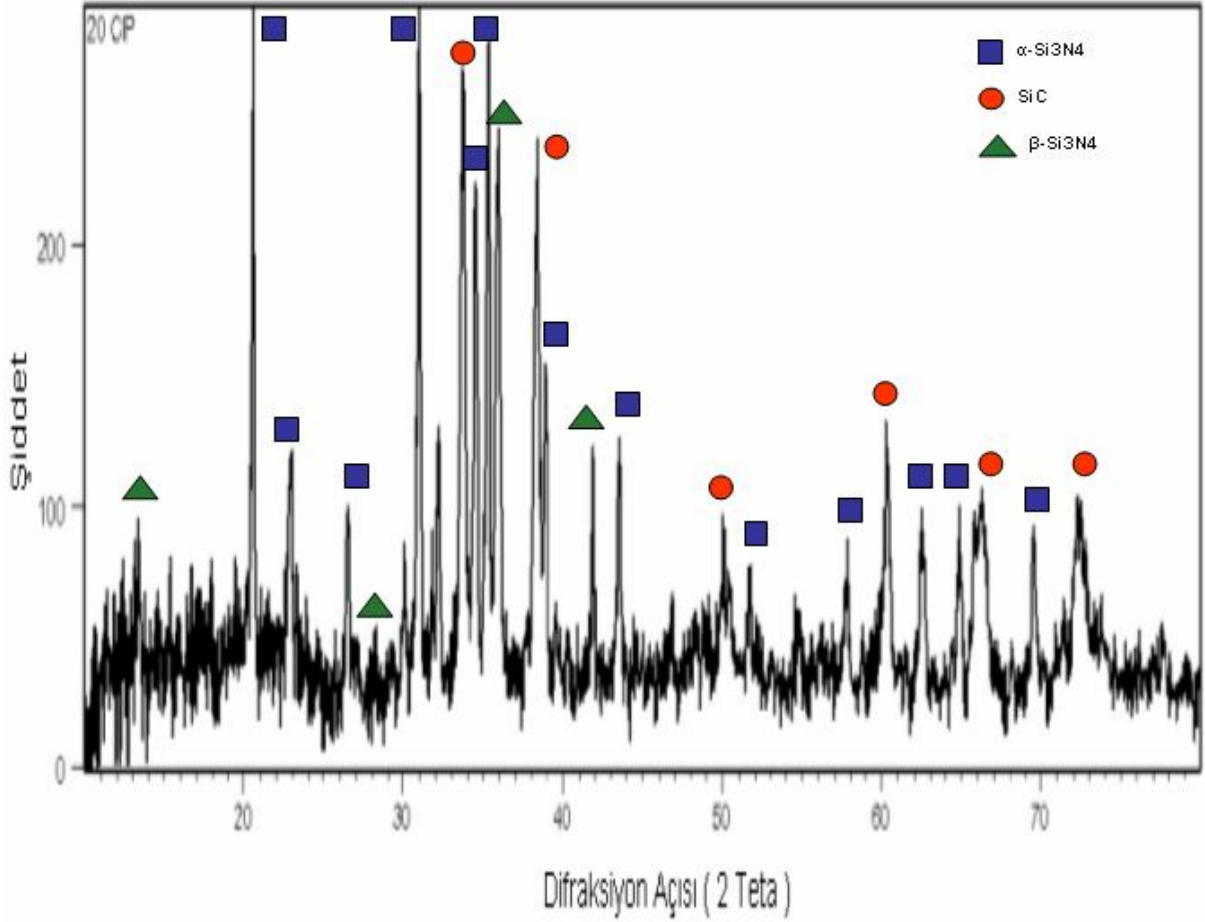
10.3 X-Işını Analizleri

10.3.1 C İlavesi İle Üretilen $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Kompozitlerin X-Işını Analizleri

Şekil 10.9 ve Şekil 10.10'da Si_3N_4 matriks içine %20 C ilavesi ile elde edilen numunelerin CP veya CIP ile şekillendirildikten sonra 1700°C 'de argon atmosferi altında 1 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen numunelerin X ışınları analizleri verilmiştir.



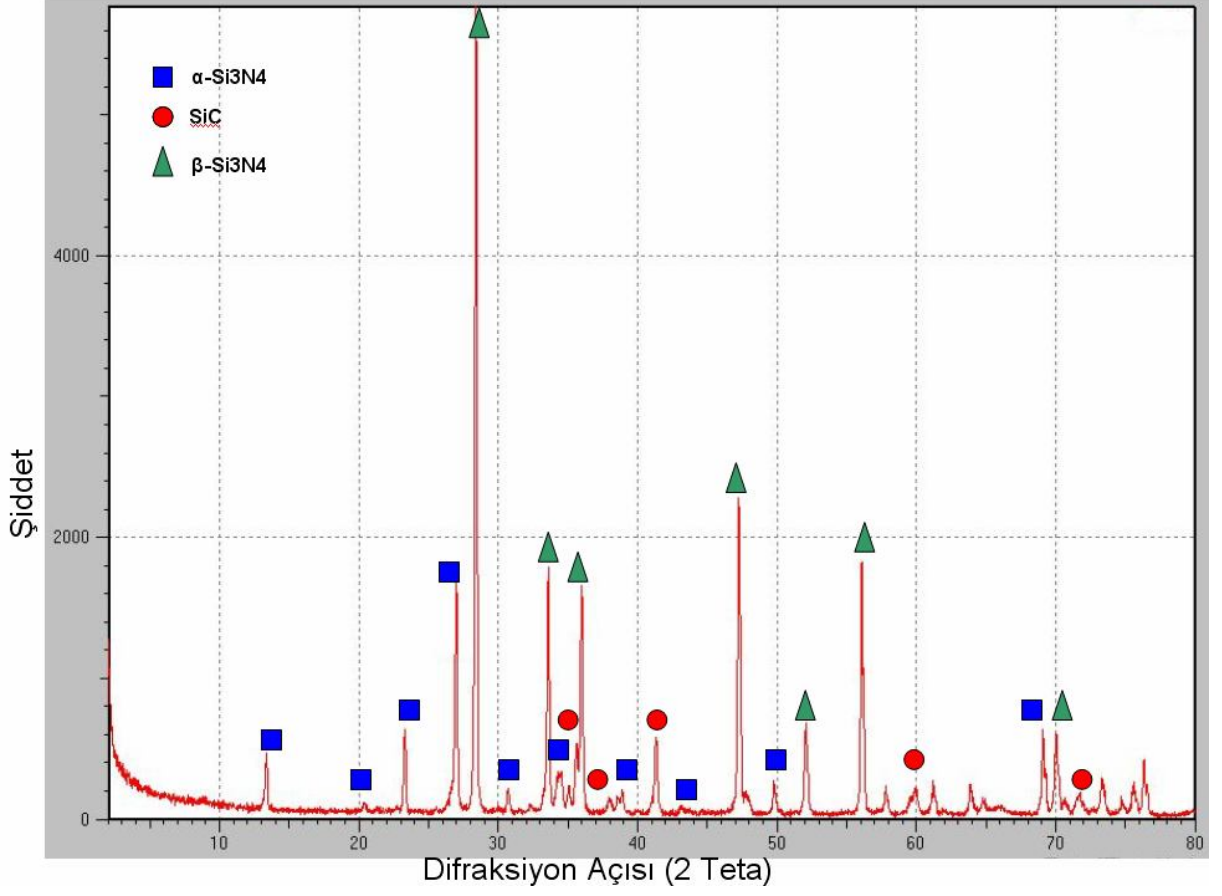
Şekil 10.9 Tek yönlü pres (CP) ile şekillendirilmiş ve 1700°C 'de 1 saat azot atmosferi altında sinterlenmiş numunenin X-ışınları analizi



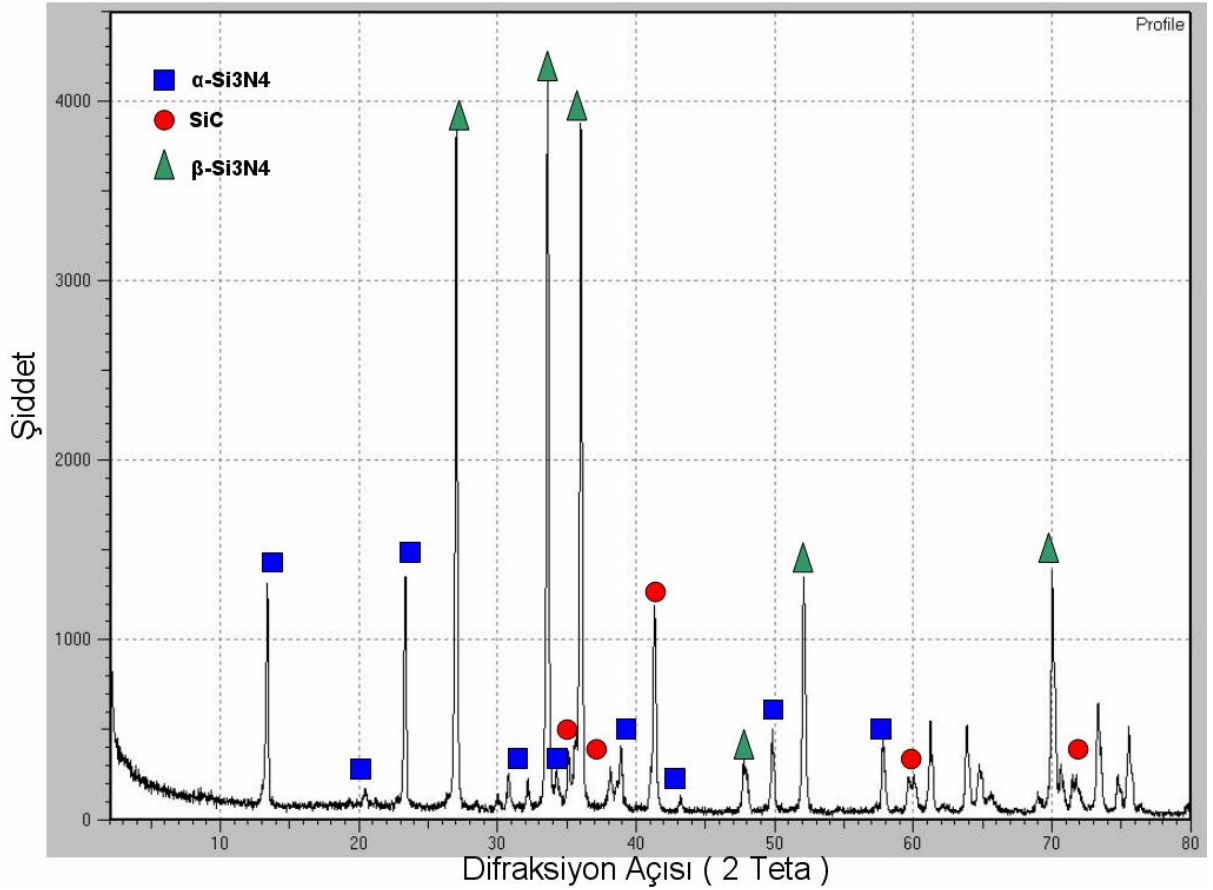
Şekil 10.10 Soğuk izostatik pres (CIP) ile şekillendirilmiş ve 1700°C’de 1 saat azot atmosferi altında sinterlenmiş numunenin X-ışınları analizi

Şekil 10.9 ve Şekil 10.10’da incelendiğinde de görülebileceği gibi numunelerin farklı sinterleme koşulları altında sinterlenmesi, (CP ve CIP ile elde edilen) son üründe oluşan fazlar açısından bir farklılığa sebep olmamıştır. Her iki şekilden de görülebileceği gibi 1700°C’de azot atmosferi altında 1 saat sinterleme sonucu SiC fazının oluştuğu saptanmıştır. Ayrıca sinterleme süresi ve sıcaklığı yeterli olmadığı için α -Si₃N₄ β -Si₃N₄ dönüşümünün tamamlanmadığı ve yapıda büyük oranda α - Si₃N₄ fazına rastlandığı gözlemlenmiştir.

Sinterleme sıcaklığının 1850°C’de çıkartılarak azot atmosferi altında 1 saat süre ile yapılan sinterleme deneylerinin %20 C ve %30 C içeren X ışınları analiz sonuçları Şekil 10.11 ve Şekil 10.12’de verilmiştir.



Şekil 10.11 1850°C'de 1 saat süreyle azot atmosferi altında sinterlenmiş %20 C içeren numunenin X-Işını Analizi



Şekil 10.12 1850°C'de 1 saat süreyle azot atmosferi altında sinterlenmiş %30 C içeren numunenin X-Işını analizi

Matriks Si_3N_4 'e ilave edilen C'un Si_3N_4 'ün yüzeyindeki SiO_2 tabakasıyla reaksiyona girerek SiC fazının Si_3N_4 ana matriks içinde üretilebildiği Şekil 10.4 a ve b'deki SEM mikroyapı fotoğrafları ve Şekil 10.11 ve Şekil 10.12'de verilen X ışınları sonuçları incelendiğinde belirlenmiştir.

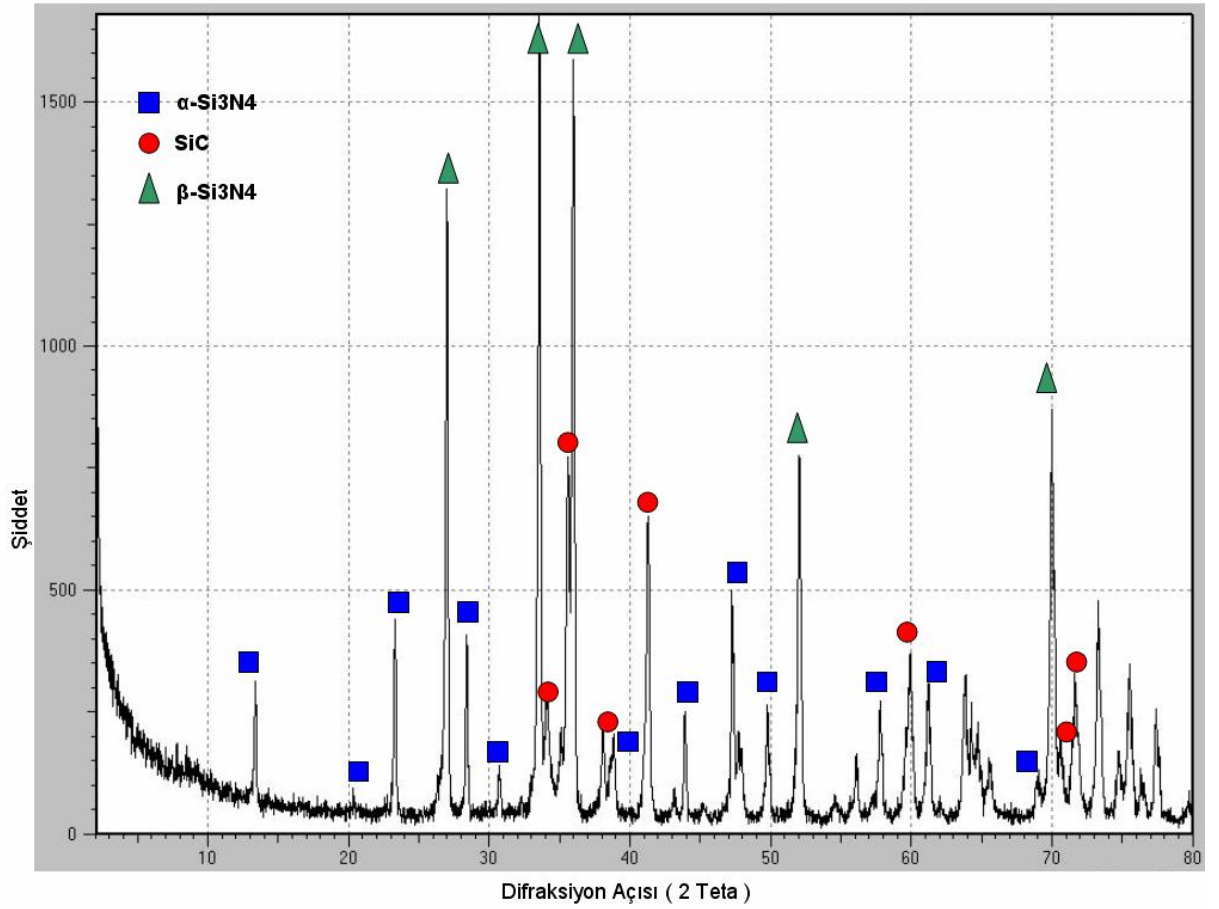
Aynı SEM fotoğrafları ve X ışınları pikleri incelendiğinde matriks içindeki % C miktarının artmasıyla yapıda oluşan SiC fazının miktarının arttığı söylenebilir.

1850°C'de sinterlenen numunelerin X ışınları pikleri incelendiğinde (Şekil 10.11 ve Şekil 10.12) sinterlenen yapıda α - Si_3N_4 β - Si_3N_4 dönüşümünün tam olarak gerçekleşmediği bu

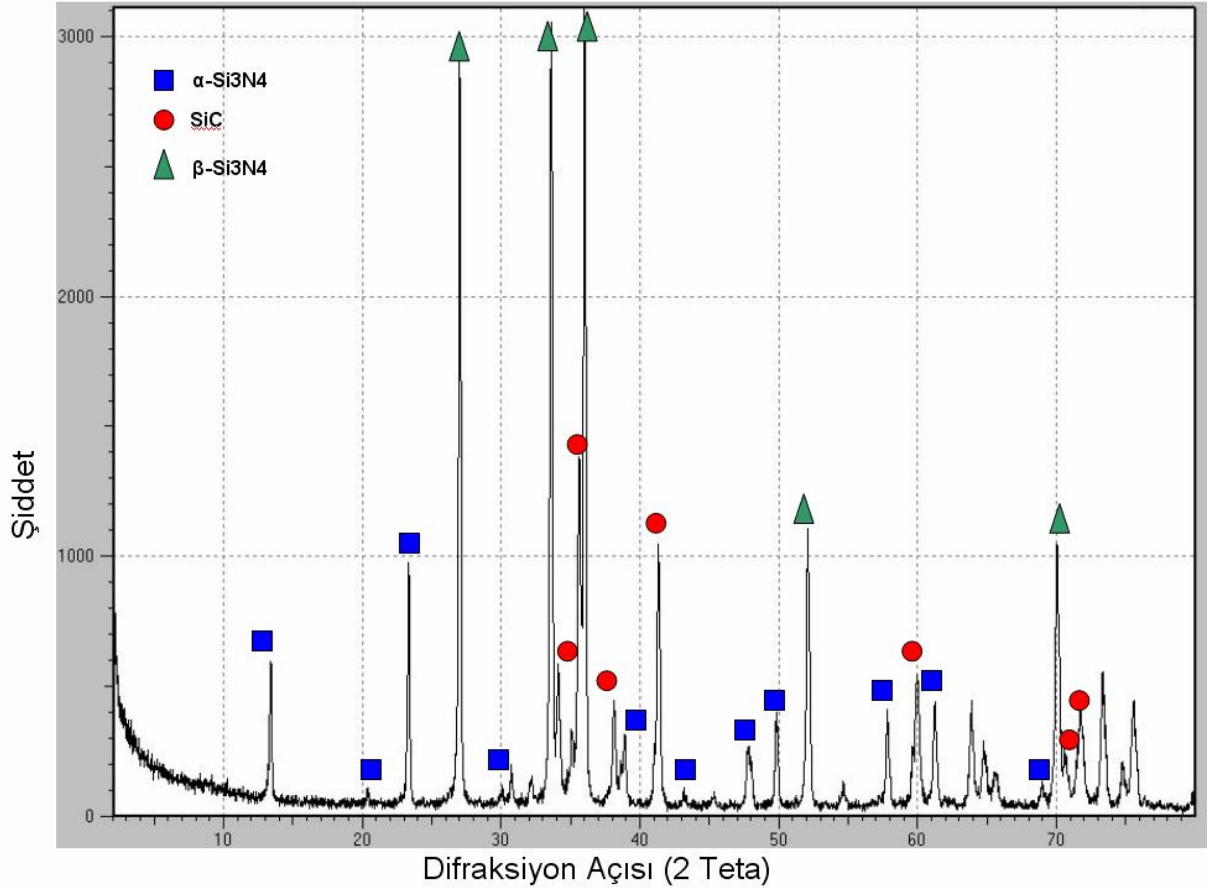
nedenle sinterleme süresinin ve/veya sinterleme sıcaklığının artırılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

10.3.2 SiC Toz İlavesiyle üretilen $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Kompozitlerin X-Işını Analizi

Şekil 10.13 ve Şekil 10.14'te sırasıyla %20 SiC ve % 30 SiC içeren numunelerin 1850°C'de 1 saat süreyle azot atmosferi altında sinterlenmesi sonucu oluşan X ışınları analizleri verilmiştir.



Şekil 10.13 1850°C'de 1 saat süreyle azot atmosferi altında sinterlenmiş %20 SiC içeren numunenin X-Işını analizi



Şekil 10.14 1850°C’de 1 saat süreyle azot atmosferi altında sinterlenmiş %30 SiC içeren numunenin X-Işını analizi

X-Işını analizinde de görülebileceği gibi % SiC oranı arttıkça SiC piklerinin şiddeti artmaktadır. Si₃N₄/C karışımının sinterlenmesinde olduğu gibi Si₃N₄/SiC kompozitinin 1850°C’de 1 saat sinterlenmesi sırasında α - β dönüşümünün olduğu görülmüştür. Ancak sinterleme süresinin kısalığı ve/veya sinterleme sıcaklığının düşük olması nedeniyle dönüşümün tam olarak tamamlanmadığı Şekil 10.13 ve Şekil 10.14’te verilen X-Işınları analiz sonuçlarıyla gösterilmiştir.

11. SONUÇLAR

1. Si_3N_4 / SiC kompoziti üretmek amacıyla Si_3N_4 matrikse C veya SiC ilavesi yapılarak 1850°C 'de 1 saat sinterleme deneyleri sonucunda elde edilen kompozitin ulaşılabilen maksimum teorik yoğunluğu % 93,47 minimum teorik yoğunluk ise % 72,84 olarak bulunmuştur.
2. CP ile şekillendirilen numunelerde yaş yoğunluk ortalama % 44,45 (% TD) civarında iken CP+CIP uygulanmış numunelerde bu değer ortalama %50,40 (%TD)'a ulaşmıştır. İzostatik pres uygulaması numunenin yaş yoğunluğunda %13,5 oranında artma sağlamıştır.
3. 1700°C ve 1850°C sinterleme sıcaklıklarında karışımdaki karbonun SiO_2 ile reaksiyona girerek yapıda SiC fazını oluşturduğu saptanmıştır.
4. Si_3N_4 matriksli kompozitin sinterlenmesi sırasında α - Si_3N_4 'ün β - Si_3N_4 fazına dönüştüğü saptanmıştır. Ancak sinterleme süresi ve sıcaklığı dönüşümün tamamlanması için yeterli olmamıştır.
5. Karışıma eklenen %C miktarının artmasıyla sinterleme sonunda porozitesi yüksek bir ürün elde edildiği saptanmıştır. Üretilen bu numunelerin mikro porozite istenen yerlerde kullanılabileceği ve porozitenin katılan C miktarı ile kontrol edilebileceği düşünülmektedir.
6. Si_3N_4 matrikse toz ilave edilerek sinterlenen numunelerin porozitelerinin C ilaveli sinterlenmiş numunelere göre daha düşük olduğu gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

Saygıner, A.S.,(1995), ‘Pirinç Kabuklarından Karbotermik Redüksiyon ve Nitrürleme Yöntemiyle SiC- Si_3N_4 Seramik Kompozit Tozu Sentezi’, İTÜ, 7-16,32-45.

Öğünç, H.,(2006), ‘Sıcak Presleme ile Sinterlenmiş α -SiC Matriksli B4C Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi’, İTÜ, 1-11, 23-32.

Turan, E.,(2004), ‘Bor Karbür-Silisyum Karbür Kompozitlerinin Sıcak Presleme ile Elde Edilmesi’, İTÜ, 7-20.

Chang-Sam Kim, Yoon-Suk Oh, Woo-Seok Cho,Dae-Soon Lim, Deock-Soo Cheong.,(1998),‘ In Situ fabrication of Si_3N_4 /SiC nanocomposite using a commercial polymer’ , Journal of Alloys and Compounds ,274:229-233.

Kinemuchi, Y.,Yanai, T., Ishizaki,K.,(1997),’In-Situ Formation of Si_3N_4 -Nano SiC Composite’, Nagaoka University of Technology’, 940: 23-32.

Ünlü,N.,Öveçoğlu,Lütfi.,(1997), ‘Toz Metalurjisi’nde İzostatik Presleme ve Uygulamaları’, Metal Dünyası , 55: 56-61.

Sevinç, E.,(2008), ‘ Si_3N_4 /SiC Kompozitlerinin Üretimine İn-situ Yöntemiyle Üretimine Araştırılması’ , YTÜ , 23-33.

Hnatko, M., Galusek, D., Sajgalik, P., (2004), ‘Low-Cost preparaiton of Si_3N_4 -SiC micro/nano composites by in-situ carbothermal reduction of silica in silicon nitride matrix’ , Journal of the European Ceramic Society, 24:189-195.

Jiming Gao, Hanning Xiao, Haiqing Du., (2003), ‘Effect of Y_2O_3 addition on ammono sol-gel synthesis and sintering of Si_3N_4 -SiC nanocomposite powder’, Ceramics International , 29:655-661.

Yoon-Suk Oh, Chang-Sam Kim, Dae-Soon Lim, Deock-Soo Cheong., (2000), ‘Fracture Strengths and Microstructures of Si_3N_4 /SiC Nanocomposites Fabricated by İn-situ Process’ , Scripta Materialia , 44:2079-2081.

Raming P.T.,(2000), ‘The Synthesis of Nano-Nano Dual Phase Ceramic Composites’ University of Twente.8-9.

William G. Fahrenholtz, (2004), ‘Ceramic Engineering 111 Sintering’, Ceramic Engineering Department University of Missouri-Rolla , 1-19.

Külahoğlu,E., ‘Hibrid Rulmanlar’ , Kocaeli Üniversitesi, www.mmo.org.tr/dergi 25

Zhang, W., Wang, H., Jin, Z., (2005), ‘Gel Casting and properties of porous silicon carbide/silicon nitride composite ceramics’, *Materials Letters*, 59:250-256.

Lou fa Zhu dongmei, Su xiaolie, Zhou wancheng, (2007), ‘Properties of hot-pressed of SiC/ Si_3N_4 nanocomposites’, *Materials Science and Engineering, A* 458:7-10.

Weimer, A.W., Bordia, R.K., (1999), ‘Processing and properties of nanophase SiC/ Si_3N_4 composites’ , University of Washington, Seattle, *Composites, B* 30:647-655.

Toplan, H.Ö., (2009), ‘ İleri Teknoloji Seramik Malzemeler’, http://web.sakarya.edu.tr/toplano/Seramik_ders_notu_7pdf, Sakarya Üniversitesi, 14

www.robot.metu.edu.tr/betul/Dokumanlar/Karisik/Kompozit_Malzemeler.pdf (2009)

<http://web.sakarya.edu.tr/~toplano/Seramik-2.pdf> (2009)

Ergün, N.,(2006), ‘Borkarbür-Silisyumkarbür Kompozitlerinin Reaktif Sıcak Presleme ile Üretilmesi’, İTÜ, 8-19.

Jian-Feng Yang, Guo-Jun Zhang, Naoki Kondo, Tatsuki Ohji.,(2002), ‘Synthesis and properties of porous Si_3N_4 /SiC nanocomposites by carbothermal reaction between Si_3N_4 and carbon’, *Acta Materialia*, 4831- 4840.

H.Wang, G.S.Fischman., (1994), ‘Kinetic Studies of The Reactions Between Silicon Nitride and Carbon’, *Journal of Thermal Analysis*, Vol 41 ,135-146.

Ahmet Akbulut, Zafer Tatlı, Fatih Çalışkan., (2009), ‘ Si_3N_4 Seramiklerinin Al_2O_3 ,MgO Katkıları Kullanılarak Basıncısız Sinterlenmesi’ Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu.

Ünal, İ. (2007), “Seramik-Metal Soğuk Birleştirmeler ve Performanslarının incelenmesi” , Sakarya Üni, 11-14.

Kuşhan, Ş.R.(2000), “ Si_3N_4 Başlangıç Tozlarının α -SiALON Seramiklerinin Mikroyapısına Etkisi” , Anadolu Üniversitesi,1-41

Silan, M.(1993), : “Pressureless Sintering of Silicon Nitride With Yttrium Oxide and Aluminum Oxide As Sintering Additives”, Middle East Technical University, 5-8

Arık, H.(1996), “Sepiyolitten Karbo-Termal İndirgeme ve Nitrürleme Yoluyla Silisyum Nitrür (Si_3N_4) Seramik Tozu Üretimi Parametrelerinin Araştırılması”, Gazi Üniversitesi, 3-36

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 13.05.1983

Doğum yeri İstanbul

Ortaokul 1994 – 1998 Bilfen Koleji

Lise 1998 – 2002 Kadıköy Anadolu Lisesi

Lisans 2002 – 2006 Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Yüksek Lisans 2006 – 2009 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri
Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Müh.
Ana Bilim Dalı Üretim Programı

Çalıştığı Kurumlar

2006 - 2007 Schiedel Baca Sistemleri San. Tic. Ltd. Şti.

2007 – 2009 BC Şömine Baca Sistemleri San. Tic. Ltd. Şti