



T. C.
SIVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİLİSYUM KARBÜR ESASLI İLERİ TEKNOLOJİ
SERAMİKLERİN DÖKÜMÜ, SİNERLENMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yusuf Alper AKINALP
(20169210006)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Levent Cenk KUMRUOĞLU

SIVAS
Mayıs, 2019

Yusuf Alper AKINALP'in hazırladığı ve “**SİLİSYUM KARBÜR ESASLI İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİN DÖKÜMÜ, SİNERLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı **Doç. Dr. L. Cenk KUMRUOĞLU**

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi **Doç. Dr. Ali ÖZER**

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi **Doç. Dr. Hüseyin ŞEVİK**

Mersin Üniversitesi

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İsmail ÇELİK
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu (Yönergesi)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından M711 Nolu proje kapsamında desteklenmiştir.



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Yusuf Alper AKINALP, 2019

ETİK

Cumhuriyet üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğini,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yağmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

20/05/2019

Yusuf Alper AKINALP

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Tezin tüm aşamaları boyunca her koşulda destek ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam sayın Doç.Dr. Levent Cenk KUMRUOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Tez çalışmasında kullanılan numunelerin hazırlanması, üretilmesi ve analizleri sürecinde bilgi ve desteklerini esirgemeyen, göstermiş oldukları yakın ilgi nedeni ile Dr. Araş. Gör. Kerim Emre ÖKSÜZ ve Dr. Araş. Gör. Kürşat Oğuz OSKAY'a çok teşekkür ederim.

Numunelerin SEM görüntülerinin çekilmesi ve analizleri boyunca yardımlarını ve bilgisini esirgemeyen sayın Doç.Dr. Ali ÖZER' e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışması boyunca zorlukları ve mutlulukları beraber yaşadığım arkadaşlarım Selim KORKMAZ, Onur KARASUNGUR ve Nida KURT'a destekleri için teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışması boyunca hoşgörü, destek ve tahammüllerini esirgemeyen ve bugünlere gelmemde büyük emekleri olan sevgili Anneme, Babama ve Kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

SİLİSYUM KARBÜR ESASLI İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİN DÖKÜMÜ, SİNERLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Yusuf Alper AKINALP

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Levent Cenk KUMRUOĞLU

2019, 95+xvii sayfa

Silisyum karbür, düşük kütle yoğunluğu, yüksek sertlik, yüksek ısı iletkenliği ve mükemmel termal şok ve korozyon direnci gibi üstün özellikleri nedeniyle önemli bir mühendislik seramik malzemesi olarak bilinmektedir. İleri teknoloji seramiklerin mühendislik malzemelere uygulanması, büyük ölçüde karmaşık şekilli parçaların kabul edilebilir bir maliyetle güvenilir bir şekilde seri üretim olasılığına bağlıdır.

İleri teknoloji seramiklerden olan silisyum karbür birçok seramik gibi ticari olarak toz formunda bulunur ve toz metalurjisi yöntemi ile üretilmektedir. Toz metalurjisi ve Slip döküm, seramiklerin üretimi aşamasında sıklıkla kullanılan yöntemler olup, üretim aşaması esnasında farklı şekillendirme teknikleri kullanılarak şekillendirilir akabinde sinterleme ile üretilirler.

Silisyum karbür, oksitli seramiklere göre sinterlenmesi ve üretimi oldukça güç bir malzemedir. Silisyum karbür, kovalent bağlı bir atomik bağ yapısına sahip olup sinterleme sürecinde ilave sinterleme ajanı eklentileri olmadan düşük sıcaklarda sinterlenmesi oldukça güçtür. Bu çalışmanın amacı, silisyum karbür esaslı seramiklerinin alçı kalıba slip döküm yöntemi kullanılarak pota/kroze formunda şekillendirilmesi ve tipik sinterleme sıcaklıklarından daha düşük sıcaklarda sinterlenerek üretiminin gerçekleştirilmesidir.

Bu çalışmada 4 farklı kompozisyonda hazırlanan silisyum karbür esaslı tozlar nihai hedef ürün şekli olan pota formunda slip döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1700 °C'de 8 saat süreyle ile sinterlenmiştir. Üretilen silisyum karbür esaslı potaların yoğunluk ölçümü, gözenek tayini, tane yapısı, tane şekli, elementel analizi, faz analizleri ve yüzey yapıları ve mikroyapısal analizleri gerçekleştirilmiştir.

Yapılan alışmalar sonucunda silisyum karbür tozlarına sinterleme ajanı olarak ilave edilen toz formundaki Al_2O_3 - Y_2O_3 - CaO oksitlerinin kullanıldığı pota formundaki ürünün sinterleme sonrasında en yüksek yoğunluk, en düşük gözeneklilik değerine ve en iyi mikroyapısal sinterleme yüzeyine sahip olduğu anlaşılmıştır. Diğer pota numunelerinin karakterizasyon değerlerinin daha düşük seviyelerde olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Toz Metalurjisi, Slip Döküm, Sinterleme, İleri Teknoloji Karbürler, Pota, Silisyum Karbür

ABSTRACT

SLIP CASTING, SINTERING AND CHARACTERISTICS OF SILICON CARBIDE BASED HIGH TECHNOLOGY CERAMICS

Yusuf Alper AKINALP

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Supervisor: Doç. Dr. Levent Cenk KUMRUOĞLU

2019, 95+xvii Pages

Silicon carbide is known as an important engineering ceramic material due to its outstanding properties such as low bulk density, high hardness, high thermal conductivity and excellent thermal shock and corrosion resistance. The application of high-tech ceramics to engineering materials depends on the possibility of reliably mass production of highly complex shaped parts at an acceptable cost.

Silicon carbide, which is made of high-tech ceramics, is commercially available in powder form like many ceramics and is produced by powder metallurgy. Powder metallurgy and Slip Casting are the most frequently used methods during the production of ceramics, they are formed by using different shaping techniques during the production phase and then they are produced by sintering.

Silicon carbide is a material that is very hard to sinter and is very difficult to manufacture. Silicon carbide has a covalently bonded atomic bond structure and is very difficult to sinter at low temperatures without additional sintering agent inserts during the sintering process. The aim of this study is to produce silicon carbide-based ceramics in the form of crucible by using slip casting method and to produce by sintering at temperatures lower than typical sintering temperatures.

In this study, the silicon carbide based powders prepared in 4 different compositions were poured into the final target product form in the form of a crucible by slip casting method and sintered at 1700 ° C for 8 hours. Density measurement, pore analysis, grain structure, grain shape, elemental analysis, phase analysis and surface structures and microstructural analysis of the silicon carbide-based crucibles were performed.

As a result of the studies carried out in the form of sintering agent silicon carbide powder in the form of Al₂O₃-Y₂O₃-CaO oxides used in the form of crucible after sintering the highest density, the lowest porosity and the best microstructural sintering surface has been found to have. The characterization values of the other crucible samples were determined to be lower.

Key Words: Powder Metallurgy, Slip Casting, Sintering, Advanced Technology Carbide, Crucible, Silicon Carbide

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| ÖZET | vii |
| ABSTRACT | ix |
| İÇİNDEKİLER | xi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xiii |
| TABLolar DİZİNİ | xvi |
| KISALTMALAR DİZİNİ | xvii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. SİLİSYUM KARBÜR | 3 |
| 2.1 Silisyum Karbürün Kristal Yapısı | 5 |
| 2.1.1 Alfa silisyum karbür ve politipleri | 9 |
| 2.1.2 Beta silisyum karbür | 12 |
| 2.1.3 Kararlılık ve politiplerin dönüşümleri..... | 13 |
| 2.2 Silisyum Karbür Üretimi..... | 17 |
| 2.3 Silisyum Karbürün Özellikleri | 22 |
| 2.4 Silisyum Karbürün Kullanım Alanları..... | 24 |
| 3. SİNERLEME | 26 |
| 3.1 Sinterleme Değişkenleri..... | 26 |
| 3.2 Sinterleme Aşamaları..... | 27 |
| 3.2.1 Başlangıç aşaması | 27 |
| 3.2.2 Ara aşama | 28 |
| 3.2.3 Son aşama..... | 29 |
| 3.3 Sinterleme Mekanizmaları | 29 |
| 3.3.1 Katı hal sinterlemesi..... | 32 |
| 3.3.2 Sıvı faz sinterlenmesi | 35 |
| 3.4 Basıncsız ve Basınc Yardımıyla Sinterleme | 38 |
| 4. LİTERATÜR TARAMASI | 39 |
| 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR | 41 |
| 5.1 Hammadde ve SiC Esaslı Seramiklerin Karakterizasyon Aşamaları | 41 |
| 5.1.1 Mikroskop analizleri (SEM-STEM) | 41 |
| 5.1.2 X-Işını floresans spektrometresi analizleri(XRF)..... | 41 |
| 5.1.3 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizleri (FT-IR) | 42 |
| 5.1.4 Faz analizleri ve latis parametresi-kristalin boyutları (XRD) | 42 |
| 5.1.5 Yoğunluk ve gözeneklilik ölçümleri..... | 43 |
| 5.2 Yöntem ve Çalışma Programı | 45 |
| 5.3 SiC Esaslı Seramik Malzemelerin Üretimi | 47 |

| | |
|---|-----------|
| 5.3.1 Silisyum karbür tozunun öğütme işlemi..... | 47 |
| 5.3.2 Silisyum karbürün HF ile etkileşim işlemi..... | 48 |
| 5.3.3 Alçı Kalıpların Hazırlanması..... | 50 |
| 5.3.4 Seramik döküm çamurunun hazırlanması, şekillendirilmesi ve sinterlenmesi..... | 51 |
| 5.3.4.1 Katkı tozlarının hazırlanması..... | 51 |
| 5.3.4.2 Döküm çamurunun hazırlanması..... | 52 |
| 5.3.4.3 Döküm numunelerinin oluşturulması, şekillendirilmesi ve sinterlenmesi..... | 53 |
| 5.4 Kullanılan Malzemelerin Analizleri ve Cihazlar..... | 56 |
| 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA | 64 |
| 6.1 Öğütülmüş SiC Tozunun SEM Görüntüleri..... | 64 |
| 6.2 Ön İşlem Uygulanmış ve Öğütülmüş SiC Tozunun SEM Görüntüleri..... | 67 |
| 6.3 Öğütülen SiC tozlarının X-Işını floresans Analizleri(XRF)..... | 70 |
| 6.4 Öğütülmüş SiC tozlarının X-Işınları Analizleri(XRD)..... | 70 |
| 6.5 SiC Esaslı Döküm Çamurunun pH ve Viskozite Analizleri..... | 71 |
| 6.6 Sinterlenen SiC Esaslı Seramiklerin ve SiC tozlarının FT-IR Analizleri..... | 74 |
| 6.7 Sinterlenen SiC Esaslı Seramiklerin Göreceli Yoğunluk ve Toplam Gözeneklilik Sonuçları..... | 76 |
| 6.8 Sinterlenen SiC Esaslı Seramiklerin SEM Fotoğrafları..... | 77 |
| 6.9 Sinterlenen SiC Esaslı Seramiklerin XRF Analizleri..... | 84 |
| 6.10 SiC Esaslı Döküm Çamurlarının ve SiC Esaslı Seramiklerin X-Işınları Analizleri..... | 85 |
| 7. GENEL SONUÇLAR | 88 |
| 8. KAYNAKLAR..... | 90 |

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1 β -SiC ve α -SiC yapılarının şematik gösterimi [8] | 4 |
| Şekil 2.2 Silisyum karbürün tetrahedron model yapısı [9] | 5 |
| Şekil 2.3 Silisyum karbür kristallerinin karakteristik tetrahedron yapısı [10]..... | 6 |
| Şekil 2.4 Politiplerin kristalografik yapıları: 3C, 2H, 4H, 6H, 15R [19]..... | 8 |
| Şekil 2.5 2H(α -SiC) politip yapısının şematik gösterimi [24] | 10 |
| Şekil 2.6 4H(α -SiC) kristal kafesini gösteren bir stereogram çifti[24]..... | 10 |
| Şekil 2.7 6H(α -SiC) kristal kafesini gösteren bir stereogram çifti[24]..... | 11 |
| Şekil 2.8 3C (β -SiC) kristal kafesini gösteren bir stereogram çifti[25]..... | 12 |
| Şekil 2.9 β -SiC yapısının ABCABC şeklindeki tabaka dizilimi[11] | 13 |
| Şekil 2.10 Silisyum karbür faz diyagramı[3] | 14 |
| Şekil 2.11 Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak SiC politiplerin kararlılık diyagramı[30] | 15 |
| Şekil 2.12 Acheson prosesi ile silisyum karbür üretimini gösteren akış diyagramı[48] | 18 |
| Şekil 2.13 Acheson fırını ve ham silisyum karbür ürünü[48]..... | 19 |
| Şekil 3.1 Gözenek yapısı değişimi[67] | 28 |
| Şekil 3.2 Sinterleme (katı faz) sırasında temas halindeki üç parçacık arasında boyun büyümesi ve değişik taşınım mekanizmaları [72] | 31 |
| Şekil 3.3 Laplace gerilmesi (a) boyun bölgesinde (a=partikül yarıçapı, x=sinterleme boyun yarıçapı, p=boyun dış kavis yarı çapı) ve (b) gözenekler çevresinde [73]..... | 33 |
| Şekil 3.4 Boyun çapı X olan iki küresel parçacık için sinterleme görüntüsü [76]..... | 33 |
| Şekil 3.5 Sinterlemede bir noktada temas ile başlayan partiküller arası bağ gelişiminde iki küreli sinterleme modeli [76]..... | 34 |
| Şekil 3.6 Sıvı faz sinterlemenin üç aşaması için şematik çekilme eğrisi [79] | 36 |
| Şekil 3.7 İki farklı toz karışımı için sıvı faz sinterleme aşamaları [79]..... | 37 |
| Şekil 3.8 Katı ve sıvı arasındaki ıslatma davranışı [79] | 38 |
| Şekil 5.1 SiC esaslı seramiklere ait deneysel çalışma programı | 46 |
| Şekil 5.2 Toz bilye karışımının durumu (a) toz : bilye oranı, (b) öğütme işleminde bilyeli değirmenin dönme prensibi | 47 |
| Şekil 5.3 SiC tozunun HF ile temizleme işlemleri a) %10 derişimli HF çözeltisi b) %10'luk HF çözeltisi + SiC tozu karışımı c)Yıkama işlemi d) Çöktürme işlemi sonucu oluşan empüritelere..... | 49 |
| Şekil 5.4 Ham SiC tozunun HF ile etkileşiminin şematik gösterimi..... | 50 |
| Şekil 5.5 Seramik döküm için hazırlanan alçı kalıplar | 51 |
| Şekil 5.6 Döküm çamurunun hazırlanması a) %0.3 derişimli CMC-Na çözeltisi b) CMC-Na çözeltisi ve SiC karışımı c)Kimyasalların eklentisinden sonraki görünümü d) Mekanik karıştırıcı ile döküm çamurunun oluşturulması..... | 53 |
| Şekil 5.7 Alçı kalıba slip döküm yönteminin şematik gösterimi | 54 |
| Şekil 5.8 Sinterleme işleminin şematik olarak gösterimi | 55 |
| Şekil 5.9 Ticari α -SiC tozunun XRF analizi değerleri | 56 |
| Şekil 5.10 Ticari α -SiC tozuna ait X-ışını analizi | 57 |

| | |
|---|----|
| Şekil 5.11 Ticari α -SiC tozuna ait SEM görüntüsü(X5000)..... | 57 |
| Şekil 5.12 Ticari Al_2O_3 tozuna ait SEM görüntüsü(X5000)..... | 58 |
| Şekil 5.13 Ticari CaO tozuna ait SEM görüntüsü(X5000)..... | 59 |
| Şekil 5.14 Ticari Y_2O_3 tozuna ait SEM görüntüsü(X5000)..... | 59 |
| Şekil 5.15 Ticari Al_2O_3 tozunun XRF analizi değerleri..... | 59 |
| Şekil 5.16 Ticari CaO tozunun XRF analizi değerleri..... | 60 |
| Şekil 5.17 Ticari Y_2O_3 tozunun XRF analizi değerleri..... | 60 |
| Şekil 5.18 Ticari Al_2O_3 tozuna ait X-ışını analizi..... | 60 |
| Şekil 5.19 Ticari CaO tozuna ait X-ışını analizi..... | 61 |
| Şekil 5.20 Ticari Y_2O_3 tozuna ait X-ışını analizi..... | 61 |
| Şekil 5.21 Analizlerde kullanılan Thermo Scientific-niton XL3t marka XRF cihazı..... | 62 |
| Şekil 5.22 Analizlerde kullanılan RIGAKU D/MAX/2200/PC marka XRD cihazı..... | 62 |
| Şekil 5.23 Analizlerde kullanılan Tescan Mira3 XMU marka SEM cihazı..... | 63 |
| Şekil 5.24 Öğütme İşlemlerinde kullanılan bilyalı değirmen cihazı..... | 63 |
| Şekil 6.1 6 saat süreyle öğütülen SiC tozunun görüntüsü..... | 64 |
| Şekil 6.2 12 saat süreyle öğütülen SiC tozunun görüntüsü..... | 64 |
| Şekil 6.3 24 saat süreyle öğütülen SiC tozunun görüntüsü..... | 65 |
| Şekil 6.4 48 saat süreyle öğütülen SiC tozunun görüntüsü..... | 65 |
| Şekil 6.5 72 saat süreyle öğütülen SiC tozunun görüntüsü..... | 65 |
| Şekil 6.6 96 saat süreyle öğütülen SiC tozunun görüntüsü..... | 66 |
| Şekil 6.7 120 saat süreyle öğütülen SiC tozunun görüntüsü..... | 66 |
| Şekil 6.8 144 saat süreyle öğütülen SiC tozunun görüntüsü..... | 66 |
| Şekil 6.9 Ön işlem uygulanmadan 144 saat boyunca öğütülmüş SiC tozu..... | 68 |
| Şekil 6.10 Ön işlem uygulanmış ve 144 saat boyunca öğütülmüş SiC tozu..... | 68 |
| Şekil 6.11 Ön işlem uygulanmış ve 144 saat boyunca öğütülmüş SiC tozunun STEM görüntüsü..... | 68 |
| Şekil 6.12 Öğütülmüş SiC tozlarının Tane boyutu grafiği..... | 69 |
| Şekil 6.13 X-Işınları analizleri (a)Ticari α -SiC tozu (b)144 saat öğütülen α -SiC tozu..... | 71 |
| Şekil 6.14 Döküm çamurunun vizkozite, pH değerlerinin karşılaştırılması..... | 73 |
| Şekil 6.15 Döküm çamurunun % bağlayıcı derişim oranları(%42 katı yükleme, pH: 10 değerlerine göre)..... | 73 |
| Şekil 6.16 Döküm çamurunun viskozitesinin % katı yükleme oranına göre değişimi(%0.3 CMC-Na içeriğine ve pH: 10 değerine göre)..... | 74 |
| Şekil 6.17 Ticari SiC tozu, öğütülmüş SiC tozu, SiC döküm çamuru ve sinterlenen SiC krozenin FT-IR analizleri..... | 75 |
| Şekil 6.18 Ticari SiC tozu, öğütülmüş SiC tozu, SiC döküm çamuru ve sinterlenen SiC krozenin detaylı bant aralıklarını gösteren FT-IR analizleri..... | 75 |
| Şekil 6.19 Sinterlenen SiC esaslı seramiklerin göreceli yoğunluk-toplam gözeneklilik grafikleri..... | 77 |
| Şekil 6.20 1700°C'de sinterlenen SiC-S numunesinin normal yüzeyinin SEM görüntüleri (a)X1000 (b)X2000 (c)X5000 (d)X10000..... | 80 |
| Şekil 6.21 1700°C'de sinterlenen SiC-S numunesinin kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri (a)X1000 (b)X2000 (c)X5000 (d)X10000..... | 81 |
| Şekil 6.22 1700°C'de sinterlenen SiC-A numunesinin normal yüzeyinin SEM görüntüleri (a)X1000 (b)X2000 (c)X5000 (d)X10000..... | 81 |
| Şekil 6.23 1700°C'de sinterlenen SiC-A numunesinin kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri (a)X1000 (b)X2000 (c)X5000 (d)X10000..... | 82 |

| | |
|--|----|
| Şekil 6.24 1700°C’de sinterlenen SiC-AY numunesinin normal yüzeyinin SEM görüntüleri (a)X5000 (b)X10000 (c)X20000 (d)X50000 | 82 |
| Şekil 6.25 1700°C’de sinterleme işlemi uygulanan SiC-AY numunesinin kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri (a)X1000 (b)X2000 (c)X5000 (d)X10000 | 83 |
| Şekil 6.26 1700°C’de sinterlenen SiC-AYC numunesinin normal yüzeyinin SEM görüntüleri (a)X5000 (b)X10000 (c)X20000 (d)X50000 | 83 |
| Şekil 6.27 1700°C’de sinterlenen SiC-AYC numunesinin kırılma yüzeylerinin SEM görüntüleri (a)X2000 (b)X5000 (c)X10000 (d)X20000 | 84 |
| Şekil 6.28 SiC esaslı döküm çamurlarının X-Işınları analizleri a)SiC-Sd b)SiC-Ad c)SiC-AYd d)SiC-AYCd..... | 87 |
| Şekil 6.29 Sinterlenen SiC esaslı seramiklerin X-Işınları analizleri a)SiC-S b) SiC-A c)SiC-AY d)SiC-AYC..... | 87 |
| Şekil 6.30 Sinterlenen SiC-AYC seramik potaların görüntüsü..... | 89 |



TABLULAR DİZİNİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Tablo 2.1 Silisyum karbürün politipleri [3]..... | 9 |
| Tablo 2.2 25 °C'deki silisyum karbür yapıları ile ilgili veriler[3]..... | 13 |
| Tablo 2.3 Silisyum karbürün özellikleri [3] | 23 |
| Tablo 3.1 Sinterlenebilirliğe ve mikroyapıya etki eden değişkenler [65] | 27 |
| Tablo 5.1 Ticari olarak alınan α -SiC tozunun özellikleri..... | 56 |
| Tablo 5.2 Kullanılan tozların cinsi ve özellikleri..... | 58 |
| Tablo 6.1 Ön işlemsiz öğütülmüş SiC tozunun lineer intercept methodu ile belirlenmiş tane boyutu analizi..... | 69 |
| Tablo 6.2 Ön işlem uygulanarak öğütülmüş SiC tozunun lineer intercept methodu ile belirlenmiş tane boyutu analizi..... | 69 |
| Tablo 6.3 144 saat boyunca öğütülen SiC tozunun XRF analizleri..... | 70 |
| Tablo 6.4 Sinterlenen SiC esaslı Seramiklerin XRF değerleri sonuçları | 85 |

KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|------------------------------------|---|
| SiC | Silisyum Karbür |
| Al₂O₃ | Alüminyum Oksit |
| Y₂O₃ | Yitriyum Oksit |
| CaO | Kalsiyum Oksit |
| CO₂ | Karbondioksit |
| CO | Karbonmonoksit |
| O₂ | Oksijen |
| dk | Dakika |
| dv | Devir |
| CmC-Na | karboksimetil selüloz-sodyum tuzu |
| g | Gram |
| HNO₃ | Nitrik Asit |
| NH₃ | Amonyak |
| MoSi₂ | Molibden disilisit |
| L | Litre |
| mm | Milimetre |
| µm | Mikrometre |
| nm | Nanometre |
| XRF | X ışını floresans |
| SEM | Taramalı elektron mikroskopu |
| XRD | X Işını Kristalografisi |
| STEM | Taramalı transmisyon elektron mikroskopu |
| FT-IR | Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi |

1. GİRİŞ

Gelişmiş seramik malzemelere olan ihtiyaç, medeniyetin ilk günlerinden beri var olmuştur ve bu malzemelere olan talep, teknolojideki hızlı gelişme nedeniyle artmaktadır. Seramik malzemelerin dikkat çekmesinin ana nedenleri, ısı direnci ve aşınma direncidir. Bununla birlikte, seramik malzemeler, metallerin kullanımının mümkün olmadığı yüksek sıcaklık uygulamalarında mukavemetini ve yapısal kararlılığını koruyabilmektedir. Son yıllarda geleneksel seramiklerin ötesinde, özellikle yüksek sıcaklık dayanımı ve elektriksel iletkenlik gerekliliği, aşınma direnci gibi konularda ileri teknoloji seramikleri kullanılmaya başlanmıştır. Bu seramikler karbür, nitrür veya oksid-karbür, oksid-nitrür gibi farklı katkıları ile üretilen Si_3N_4 , SiC, vb. gibi kovalent bağ yapısına sahip ileri teknoloji seramik malzemelerdir.

Silisyum karbür seramiklerin son 20 yıldaki gelişimi, kaydedilen ilerlemeye bir örnektir. SiC kompaktlarının (tozdan pres veya döküm v.b. ile şekil verilmiş ürün) yapısal malzemeler olarak uygulanması genel olarak iki kategoriye ayrılabilir:

- aşınmaya ve korozyona dayanıklı bileşenler,
- ısıya dayanıklı bileşenler

Sinterlenmiş silisyum karbür ürünlerin, yüksek sıcaklıklarda üstün dayanıma sahip olduğu ve yüksek seviyelerdeki sıcaklıklara dayanıklı karbür esaslı ileri teknoloji seramik malzemeler olarak bilinmektedir. Silisyum karbür yüksek termal iletkenliğe, düşük termal genişleme katsayısı, yüksek termal şok dayanımına, aşınma ve sürünme direncine, yüksek sertliğe ve korozyon direncine sahiptir. Bu özellikler silisyum karbürün yüksek sıcaklık fırın bileşenleri (ısıtma elemanları, çekirdek borular, refrakter tuğlalar vb.) gibi yapısal bileşenler için ana malzeme olmasını sağlar [1]. Bununla birlikte, bu uygulamalar, yüksek yoğunluklu sinterlenmiş gövdeler gerektirmez. SiC kompaktlarının yüksek yoğunluklu yapısal bileşenler olarak gelişmesi gaz türbini motorlarına uygulama amacı ile başlamıştır. Gelişen teknoloji ve ihtiyaçlar doğrultusunda, bahsedilen kullanım alanlarının dışında ise seramik kaplamalarda, aşınma bileşenlerinde, kaplanmış aşındırıcılarda, seramik pompalarda, seramik ve metal matriks kompozitlerde, seramik contalarda, halkalarda ve hafıza disklerinde kullanılmaktadır.

Si-C bağları yüksek derecede kovalentliğe (%87) sahiptir[2,3]. İçerdiği yüksek orandaki kovalent bağlı yapısından ve Si-C atomlarının 2300 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda bile düşük difüzyon oranına sahip olmasından dolayı katkısız olarak yüksek yoğunluklara sinterlenebilmesi oldukça güçtür. Bunlara ek olarak düşük kırılma tokluğu, yapısal bir malzeme olarak uygulamada zorluklar ortaya çıkarmaktadır. Bu durumda silisyum karbürün yüksek yoğunluk oranlarında sinterlenebilmesi için ek katkı malzemelerine gerek duyulmaktadır[1].

Uygun sinterleme katkı maddelerinin eklenmesi yoğun, ince taneli mikro yapılara ve dolayısıyla sinterlenmiş gövdenin yüksek mukavemetine yol açar. SiC'ün sinterlenmesi, sinterleme ajanı ilavesi ile sıcak presleme, basınçsız sinterleme, gaz basıncı ile sinterleme ve reaksiyon sinterleme adı verilen teknolojiler ile gerçekleştirilmektedir. Bu teknikler arasında, basınçsız sinterleme endüstriyel açıdan en önemli yöntemlerden biri olarak kabul edilir. Çünkü büyük veya karmaşık şekilli parçaların üretilmesine izin verir, kütleli üretkenlik-düşük maliyet sunar ve üstün performansa sahip ürünler üretebilir. Geleneksel katı hal sinterlemenin yanı sıra, basınçsız sinterleme yöntemi ile yüksek yoğunluklu (>% 95 teorik yoğunluk) SiC seramikleri elde etmek için sıklıkla uygulanan yöntem sıvı faz sinterlemedir[1].

Bu çalışmada öncelikle, kovalent bağ yapısı nedeni ile yüksek yoğunluklara sinterlenmesi oldukça güç olan silisyum karbür tozunun içerisine belirli miktarlarda eklenen bazı oksit ve katkı maddeleri sayesinde silisyum karbürün dökülebilirliği ve sinterlenmesi amaçlanmıştır. SiC'ün sinterlenmesi ve üretimi esnasında mekanik özellikleri geliştirmek için Al_2O_3 , $Al_2O_3-Y_2O_3$, $Al_2O_3-Y_2O_3-CaO$ gibi çeşitli katkı maddeleri veya bunların kombinasyonları araştırılmıştır. Silisyum karbürün çok yüksek sıcaklıkta olan konvansiyonel sinterlenme sıcaklığınının düşürülmesi ile daha ekonomik şartlarda üretimin gerçekleştirilmesi sağlanmıştır. Sinterleme prosesinin uygulandığı numunelerin karakterizasyon incelemeleri XRD, XRF, SEM, STEM, Arşimet yoğunluk tayini gibi analiz teknikleri ile incelenmiştir.

2. SİLİSYUM KARBÜR

Silisyum karbür tarihte ilk defa Edward Acheson tarafından 1891 yılında üretilmiştir. Acheson, yüksek bir elektrik akımına sahip fırın içerisinde petrol koku-kil karışımına uyguladığı elektrik akımı sayesinde sentezlemiştir. Edward Acheson sentezini gerçekleştirdiği malzeme için karbon-alüminyum oksit (corundum) karışımı olduğunu belirterek “carborundum” adıyla ticari olarak markalaştırmıştır. Bu olaydan kısa bir süre sonra Acheson aslında Silisyum karbür ürettiğini belirlemiş ve malzemeye aşındırıcı olarak ticari bir başarı kazandırmıştır[2,3].

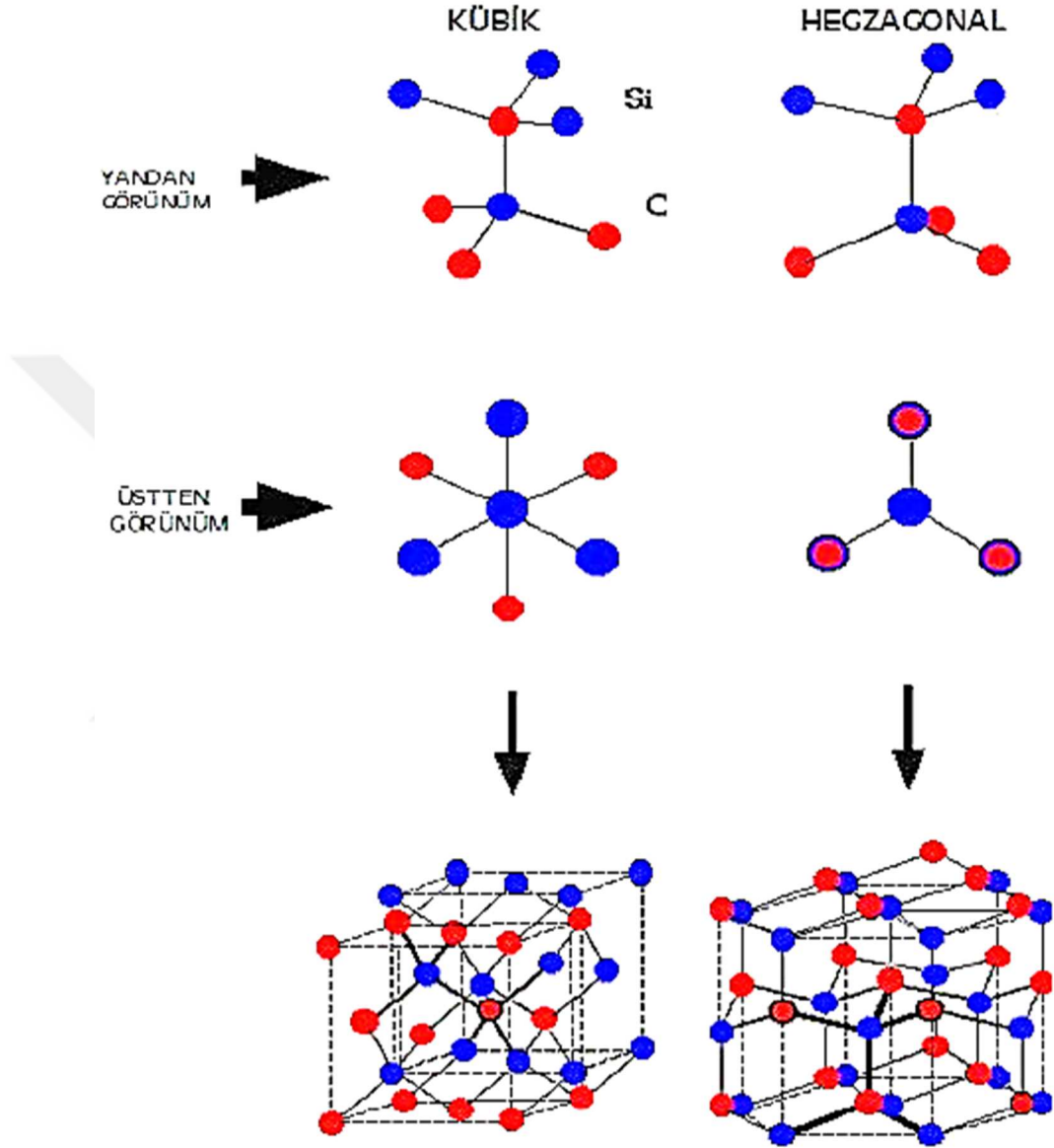
Yapısal seramiklerden biri olan Silisyum karbür kullanım alanları ve kullanım özellikleri bakımından oldukça çeşitlilik gösteren bir malzemedir. Silisyum karbür, 1970’li yıllardan günümüze kadar birçok yeni mühendislik uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Bu uygulamalardan birisi de Silisyum karbürün sahip olduğu aşınmaya karşı yüksek direnci sayesinde, karmaşık mühendislik uygulamalarında tungsten karbürün yerine kullanılmasıdır. Ayrıca Silisyum karbürün üretimi, silisyum nitrürle kıyaslandığı zaman kullanılan hammaddeler karşılaştırıldığında daha ucuz bir yöntemdir. Diğer oksit olmayan seramik malzemelerle karşılaştırıldığında, silisyum karbürün üretim maliyetleri daha düşük olduğu için birçok alanda kullanımı ve rekabet edebilme özelliği artmaktadır[4,5].

Silisyum karbür kristal yapısı ve özellikleri bakımından izotropik olan bir malzemedir. İzotropik malzemelerin mekanik özelliklerinin bütün doğrultularda aynı olduğu bilinmektedir. Bu izotropik özelliklerinden dolayı silisyum karbür diğer birçok farklı malzemeye göre açıklanması ve incelenmesi daha kolay bir malzemedir.

Silisyum karbürün genel kristal yapısına bakıldığında, temel birim hücrelerinde her bir atom diğer bir elemente ait dört atomlu tetrahedron tarafından sarılmıştır ve her bir element bir diğeriyle bir çift elektronu paylaşmaktadır. (Karbonun dört $2sp^3$ orbitali ile silisyumun dört sp^3 orbitali) (Şekil 2.1).

Silisyum karbürün, mekanik özelliklerinin istenilen iyi seviyelerde olması için yüksek yoğunluk oranlarında sinterlenmesi gerekmektedir. Yüksek kovalent bağ özellikleri ve yüksek ergime sıcaklığına sahip olan silisyum karbürün katkısız olarak sinterlenmesi oldukça zordur[1,3,4]. Bahsedilen özelliklerinden dolayı silisyum karbürün sinterlenmesi esnasında yüksek oranda yoğun bir yapı eldesi için sıvı-katı faz

sinterleme mekanizmalarını hızlandırması için katkı malzemeleri(Al_2O_3 , Y_2O_3 , CaO) eklenmeli ve yüksek sıcaklıklarda çalışılması gerekmektedir[3,6,7,8].

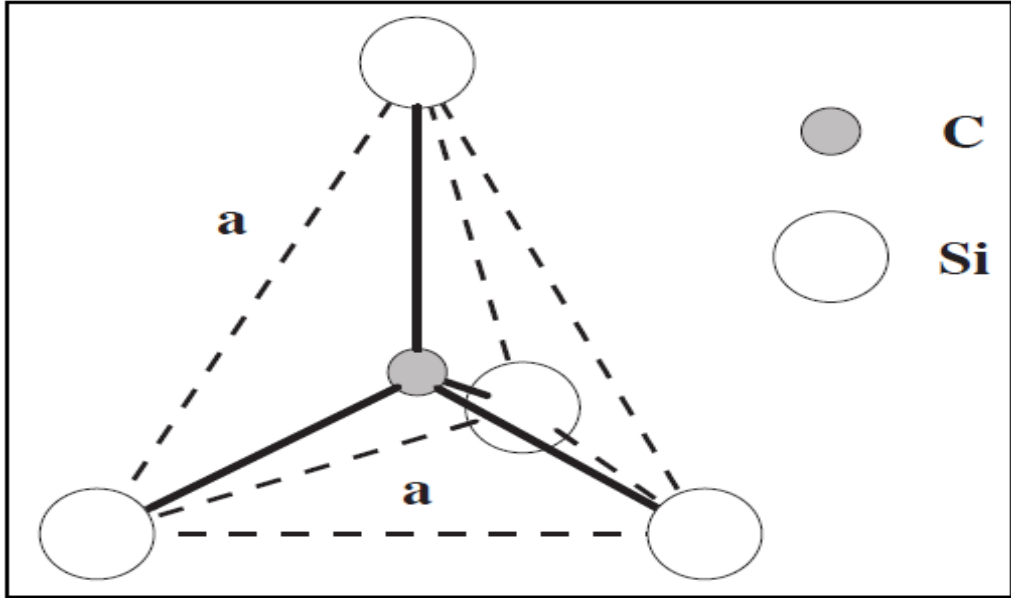


Şekil 2.1 β -SiC ve α -SiC yapılarının şematik gösterimi [8]

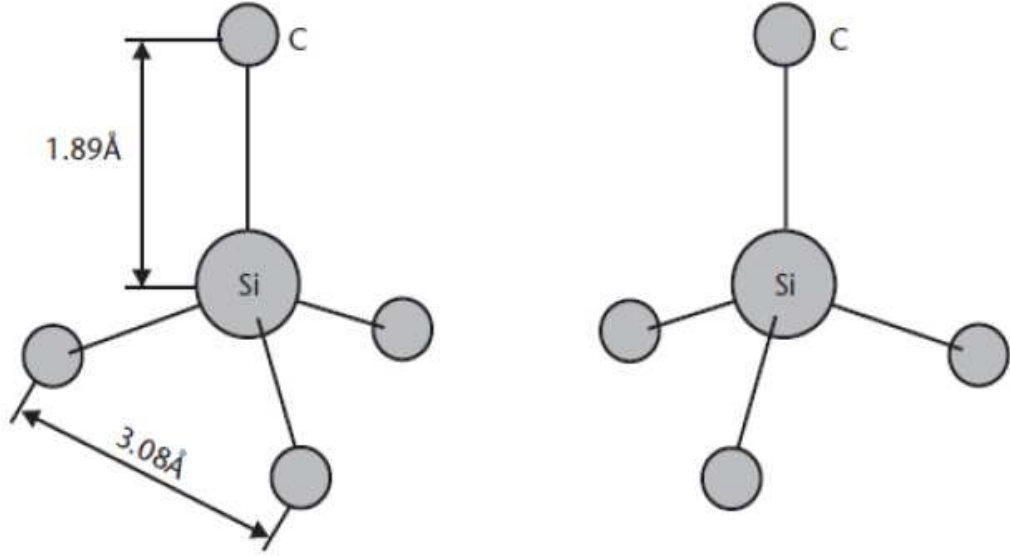
2.1 Silisyum Karbürün Kristal Yapısı

Silisyum karbür, silisyum ve karbon atomlarından oluşan güçlü bir kovalent bağa sahip bir yarı iletkenidir. Kristal formda, silisyum atomunun merkezde yer aldığı ve 4 karbon atomunun bağlanarak bir tetrahedron oluşturması ile ana kristal yapısı meydana gelmektedir(Şekil 2.2) [9].

Silisyum karbür kristalinde iki tip tetrahedron vardır. İlk tip, bir tetrahedronun c-ekseni boyunca 180° döndürülmesiyle elde edilir ve c-ekseni aynaya paralel olduğunda ilk tip olan tetrahedron diğerinin ayna görüntüsüdür[10]. Silisyum karbürün kristal yapısında, karbon ve silisyum atomları arasındaki mesafe 1.89 \AA , karbon atomları arasındaki mesafe 3.08 \AA 'tur (Şekil 2.3) [11].



Şekil 2.2 Silisyum karbürün tetrahedron model yapısı [9]



Şekil 2.3 Silisyum karbür kristallerinin karakteristik tetrahedron yapısı [10]

Silisyum karbür birçok farklı kristal yapı göstermektedir Bunların hepsi, belirli bir atomun her zaman dört heteroatomla tetrahedral olarak bağlanmış olması ile karakterize edilir. Tüm yapılar farklı şekilde paketlenmiş atom katmanlarından oluşan politipler olarak düşünülebilir [12].Yapılan çalışmalar ve araştırmalar sonucunda bu politiplerin notasyonu, birim hücre ile ilişkili tabakaların sayısını (A, B veya C-tabakası) ve kristal sistemini gösteren harflerin yardımıyla kübik (C), hegzagonal (H) veya rombohedral (R) olarak sınıflandırılmıştır [13].

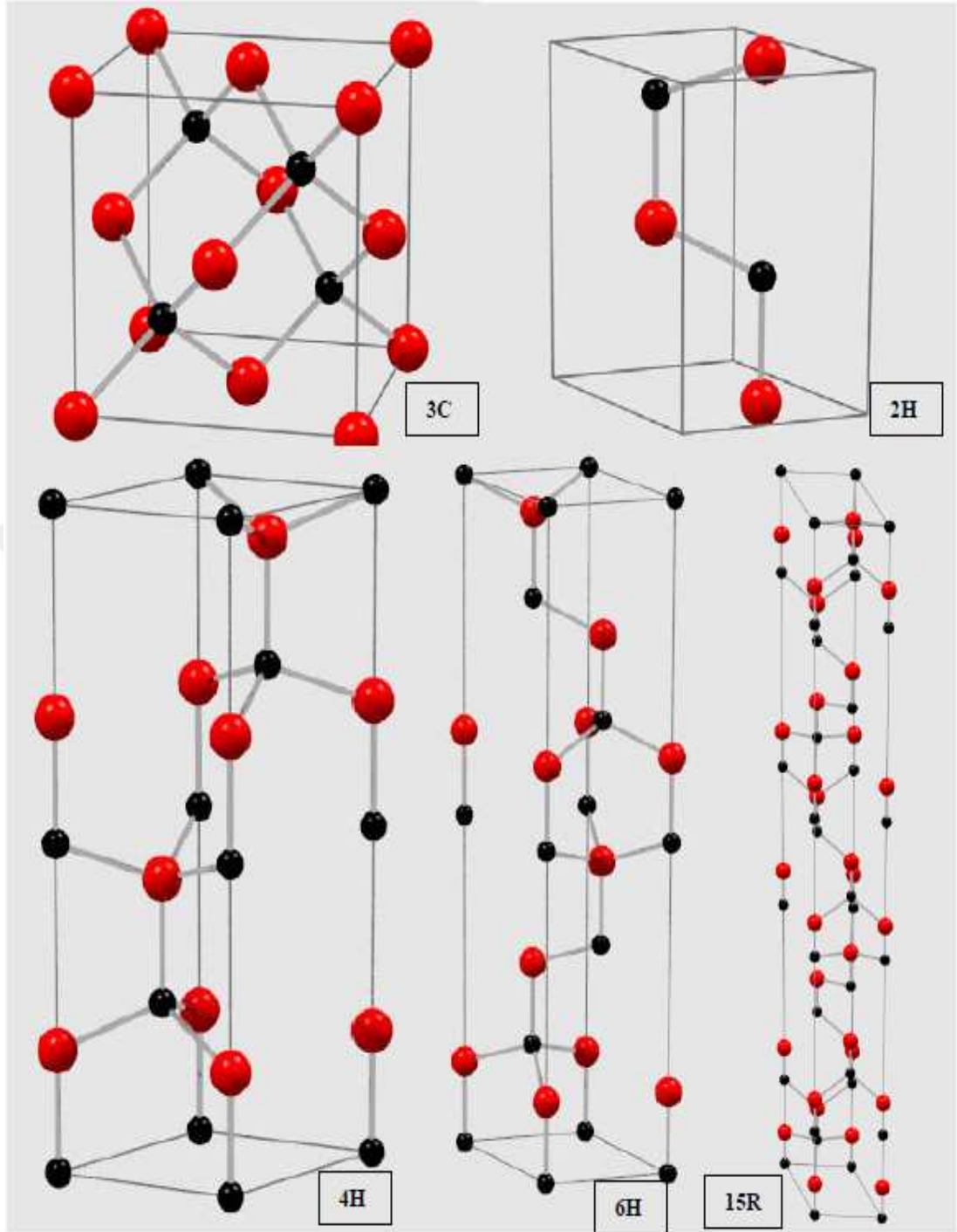
Silisyum karbür temel olarak iki farklı kristal yapıya sahiptir. Bu kristal yapıların birincisi; “ β -SiC” olarak adlandırılan kübik yapı, diğeri ise; “ α -SiC” olarak adlandırılan çeşitli hegzagonal ve rombohedral yapılara sahip iki değişik kristal yapıya sahiptir [14]. Bu 2 farklı formda adlandırılan kristal yapılar Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

Bu kristal formdaki yapılarda görülmekte olan farklılıklar kümeleşmede görülen dizilmelerden kaynaklanmaktadır. Silisyum karbürün bütün yapıları hegzagonal çift katmanlardan oluşmuştur ve hegzagonal düzlemde bulunmakta olan bir katman karbon atomları diğeri bir katmanda bulunmakta olan hegzagonal silisyum atomlarının üzerine yerleşmişlerdir. Bu durumdaki silisyum karbür yapısındaki her bir karbon atomu 4 silisyum atomu tarafından tetrahedral biçimde çevrelenmiş ve her silisyum atomu ise 4 karbon atomu tarafından yine tetrahedral biçimde çevrelenmiştir [14,15,16].

Hegzagonal katmanlardaki farklı dizilmeleri bir sonucu olarak kristal simetrideki farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Kübik silisyum karbür için ise her çift katman diğer alt katmandakiyle değişerek dizilmektedir.

Silisyum karbürü oluşturan, Si ve C atomlarının valans seviyelerinin yarı dolu olmasından dolayı güçlü bir kovalent bağ yapısı oluşmaktadır. Her iki element için de hibrit durumuna ve sp^3 hibritlerine geçmek oldukça kolaydır, (her ikisinin de yarı dolu olduğu için) bu yüzden üç boyutlu kovalent bağ oluşturmaktadırlar. Silisyum karbürün karakteristik yapı elementi bir düzgün dörtyüzlüdür. Her elementin her bir atomu, diğer elementin dört atomuyla çevrilmiştir. Dörtyüzlü her üç Si ve üç C atomu (111) ve (0001)'e paralel katmanlar şeklinde duran açılanmış altıgenler oluşturacak şekilde düzenlenmiştir. Si ve C atomları birbirini takip eder ve katmanlar en yoğun atom dizilişinin kübik ya da hegzagonal oluşuna göre ABC veya AB katmansal yapılarda tekrarlanabilirler. Kristal şekline bağlı olarak kübik elmas yapısı ve hegzagonal yapıları meydana gelir. SiC'ün α formu hegzagonal vurtzit yapıdadır. β formu kübik ham sfalerit yapısındadır [17,19-21].

Silisyum karbür, Si-C sisteminde, hem kübik hem de altıgen formda çok sayıda politipler ile kristalleşen tek katı ara maddedir. Bugüne kadar 250'den fazla silisyum karbür politip formları tanımlanmıştır, bunları tanımlamada Ramsdell notasyonu kullanılmaktadır [16,17,18]. Bu kristalin formlardan en yaygın olarak kullanılanları 2H, 3C, 4H, 6H ve 15R'dir (Şekil2.4). Diğer politipler ise bu kristalin formların kombinasyonundan oluşmaktadır.[19].



Şekil 2.4 Politiplerin kristalografik yapıları: 3C, 2H, 4H, 6H, 15R [19]

2.1.1 Alfa silisyum karbür ve politipleri

Silisyum karbür, iki farklı form olarak adlandırılmıştır. Bu formlar ; β -SiC ve α -SiC olarak bilinmektedir. Bu formlardan ; β -SiC kübik yapıya sahipken, α -SiC ise çeşitli hegzagonal ve rombohedral kristal yapılarına sahiptir [17].

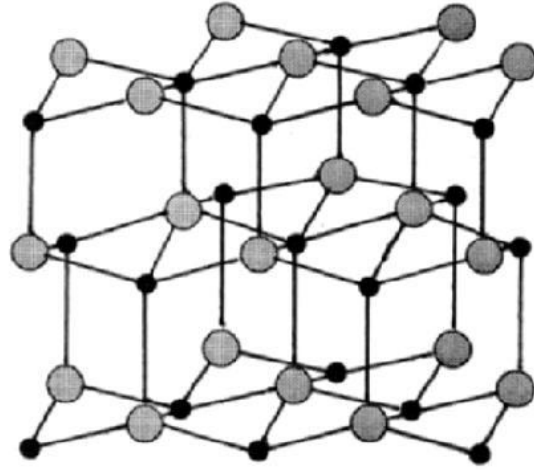
Tablo 2.1 Silisyum karbürün politipleri [3]

| Politip | Kristal Yapısı | Tabaka Sayısı | Dizilim |
|---------------------|----------------|---------------|------------------|
| C(β -SiC) | Kübik | 1 | ABCABCABC |
| 2H(α -SiC) | Hegzagonal | 2 | ABABAB |
| 4H(α -SiC) | Hegzagonal | 4 | ABACABAC |
| 6H(α -SiC) | Hegzagonal | 6 | ABCACBABCACBA |
| 15R(α -SiC) | Rombohedral | 15 | ABDACBCABACABCBA |

Silisyum karbürün politiplerinin farklı olarak oluşmasındaki en büyük etkenlerden biri sıcaklıktır. Sıcaklık etkisiyle farklı silisyum karbür politiplerinin oluşumu, yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklıkta oluşan politipler olarak ikiye ayrılmaktadır. Silisyum karbürün yüksek sıcaklık formunda oluşan politipleri α -SiC olarak adlandırılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda gözlenen ve tek olan β -SiC'e benzemeksizin α -SiC'ün 250'ye yakın gözlemlenmiş politipi bulunmaktadır [22,23].

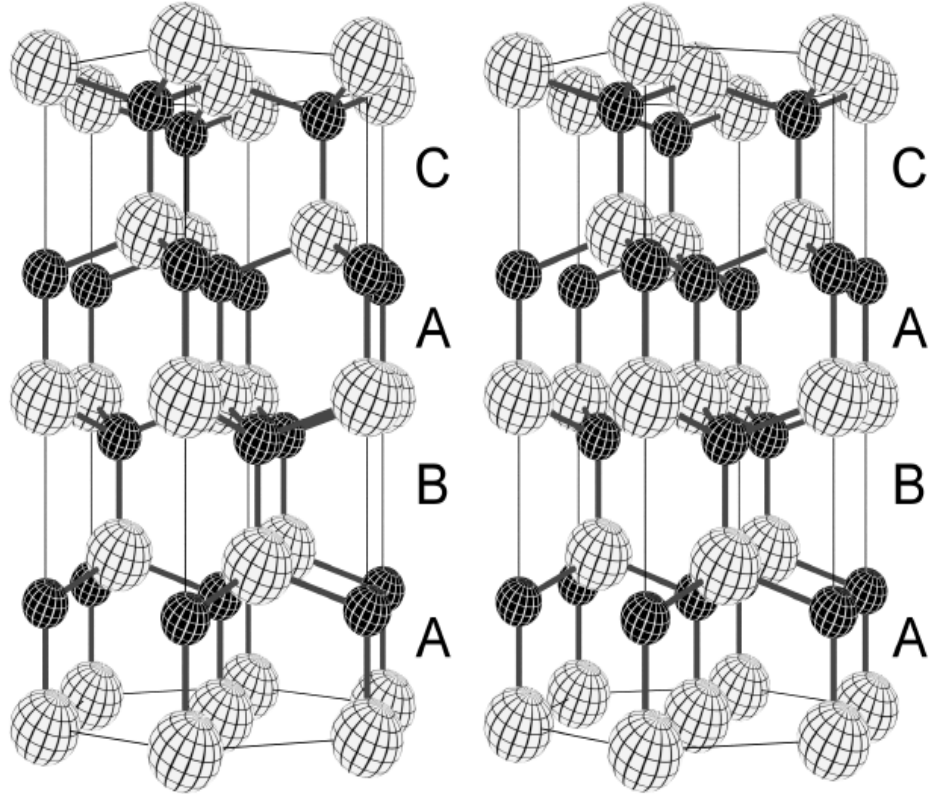
Yüksek sıcaklık formu olan α -SiC politipleri hegzagonal veya rombohedral yapıya sahip olabilmektedir. Politipler aynı şartlarda üretilmişlerdir ve benzer özellik ve yapıya sahiptirler. Bunun nedeni ise politipler, polimorflardan farklı olarak termodinamik olarak aynı faza sahiptirler. Politipler farklı bir istiflenme düzenine sahip olsalar bile, sıkı paket düzlemleri özdeştir. Hegzagonal yapıya sahip α -SiC, {0001} sıkı paket düzlem ailesine sahiptir ve iki boyutta latis sabitleri aynıdır ancak üçüncü boyutta ise farklıdır [17].

α -SiC için ana politipler Tablo 2.1'de gösterilmiştir. Yüzlerce farklı politipi bulunan ve hepsi birden α -SiC olarak adlandırılan bu formlar arasından en yaygın kullanılanları; 2H,4H,6H ve 15R'dir[8]. Bu yapılardan 2H minerali bir çinko sülfür (ZnS) minerali olan wurtzitin yapısındadır (Şekil 2.5). 2H politip yapısı Tablo 2.1'de gösterildiği gibi, ABABAB istiflenme dizisine sahiptir. Bu politip türü, malzeme büyümesindeki zorluklardan dolayı şimdiye kadar teknolojik olarak ilgi çekmemiştir[24].



- Karbon Atomu
- Silisyum Atomu

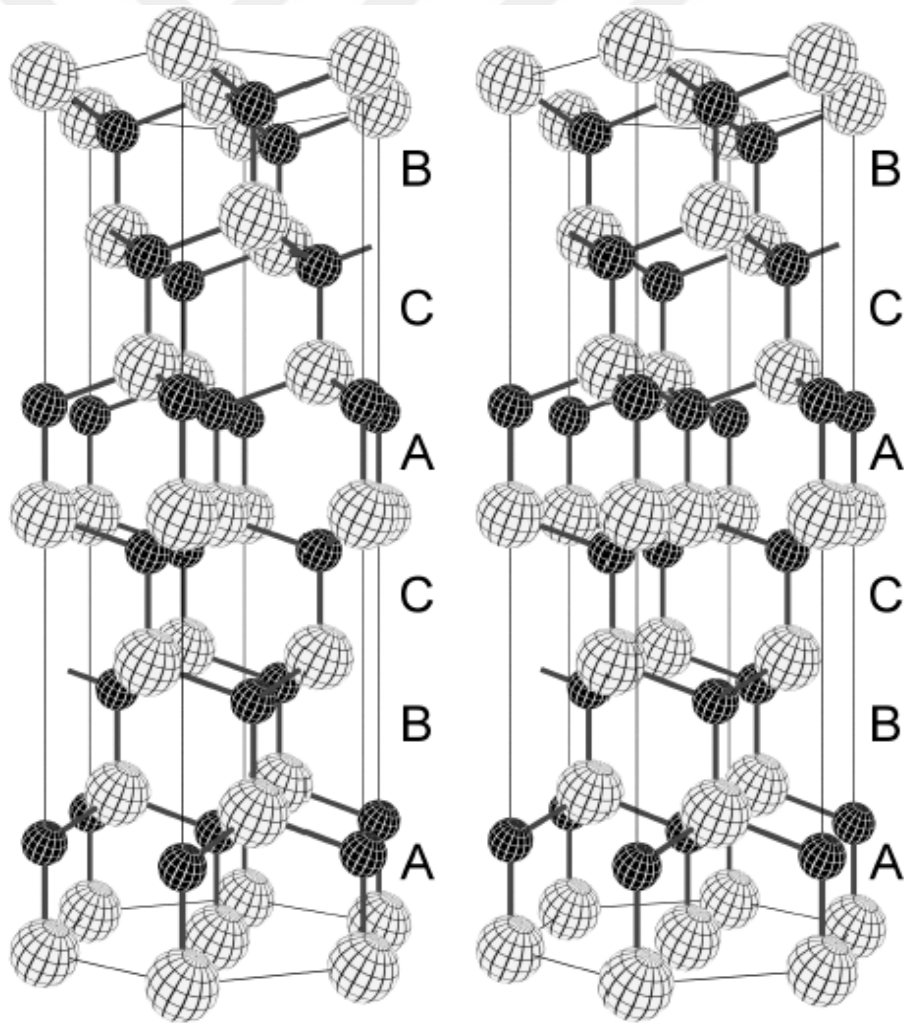
Şekil 2.5 2H(α -SiC) politip yapısının şematik gösterimi [24]



Şekil 2.6 4H(α -SiC) kristal kafesini gösteren bir stereogram çifti[24]

Diğer politip yapılarından olan 4H ise makroskopik hegzagonal simetri üzerinde ABACABAC istiflenme dizisine sahiptir(Şekil 2.6).Bu politip yapısı geçmişte ve günümüzde güç elektroniği cihazları için en çok çalışılan politiptir. Mikroskopik ölçekte ise %50 kübik ve %50 hegzagonal kafes bölgeleri göstermektedir[24].

6H(α -SiC) politip yapısı ise kristal kafes simetrisinde ABCACB istiflenme dizisine sahiptir (Şekil 2.7). 4H(α -SiC) politipi ile karşılaştırıldığında, 6H(α -SiC) yapısı malzeme parametrelerinin daha belirgin bir anizotropisini göstermektedir. 6H politipi kristal kafes yapısında ise 2/3 kübik ve 1/3 hegzagonal bölgeler içermektedir[24].

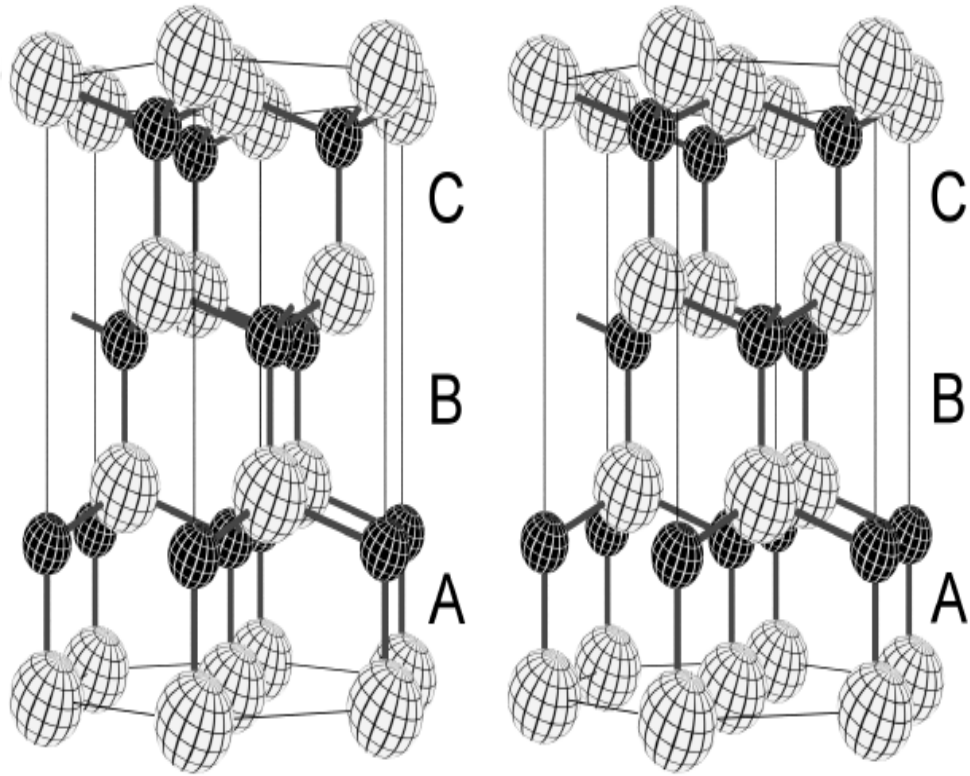


Şekil 2.7 6H(α -SiC) kristal kafesini gösteren bir stereogram çifti[24]

2.1.2 Beta silisyum karbür

Silisyum karbürün kristal yapıları arasında basit kübik yapıya sahip olan ve β -SiC olarak adlandırılan tek formdur. Basit kübik yapıya sahip olan bu formun, silisyum karbürün sentezlenmesinin $2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altında yapıldığı koşullarda elde edilmektedir. β -SiC "zincblende" tipinde yüzey merkezli kübik bir yapıdadır. Zincblende aslında sfalerit adıyla bilinmekte olan bir çinko sülfür (ZnS) mineralidir. Zincblende yapısı küpün köşegenlerine dik AA dizilimine sahip birbirine eş atom düzlemleriyle gösterilmektedir[25,26].

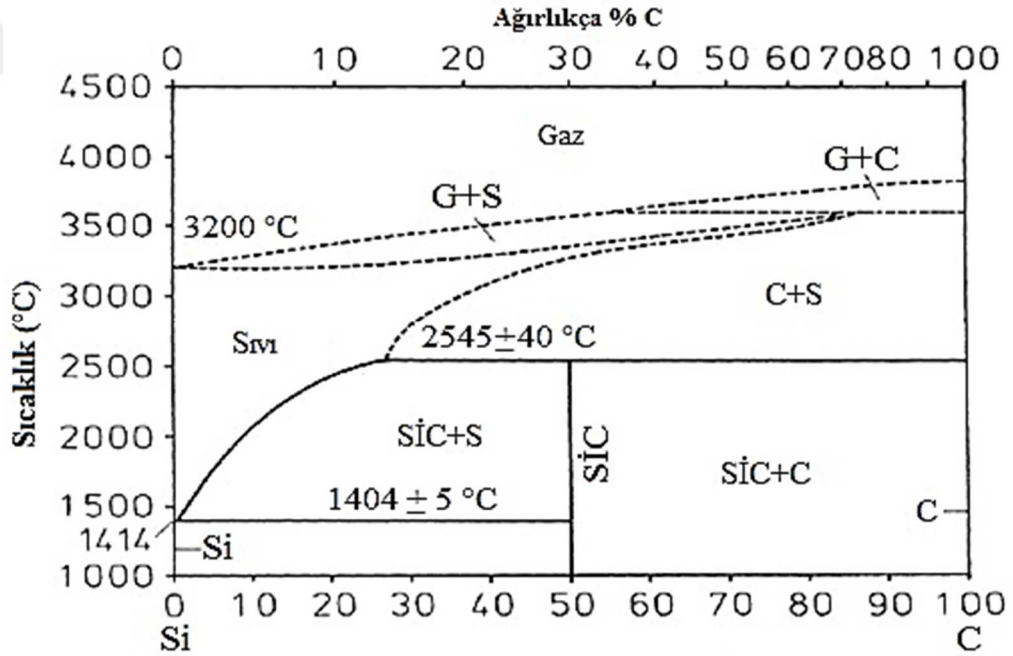
β -SiC yapısının politipi yoktur (Tablo 2.2). β -SiC'e ait 3C kübik politipi, kristal simetride [111] eksenini boyunca bir ABCABC dizisinde istiflenmiş Si-C çift katmanlarının tekrarından oluşmaktadır(Şekil 2.8). GaAs(Galyum Arsenit) gibi yarı iletkenlerde olduğu gibi tüm kafes bölgeleri aynı kübik simetriyi göstermektedir [25]. β -SiC'ün 3C kübik politipi için istiflenme sıklığı ABCABCABC şeklinde üçerli tabakalar birbirleriyle özdeş olacak şekildedir (Şekil 2.9).



Şekil 2.8 3C (β -SiC) kristal kafesini gösteren bir stereogram çifti[25]

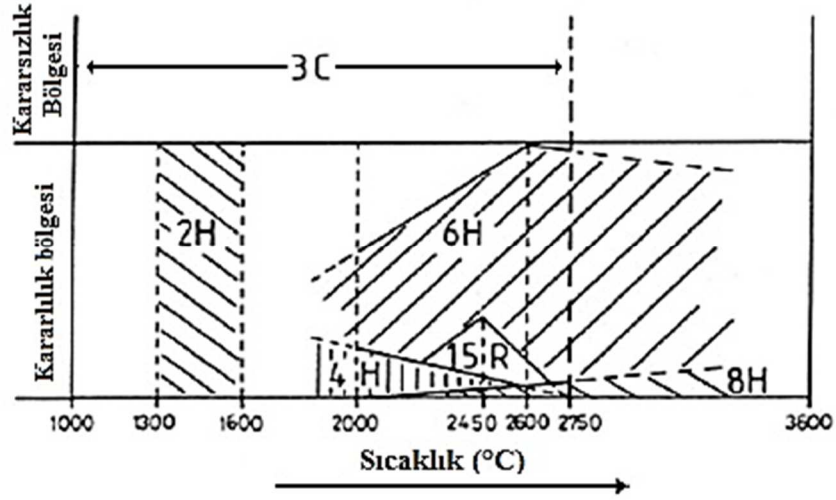
katı ara maddedir. Silisyum karbür, Si veya C ile herhangi bir katı çözelti göstermez, Prochazka tarafından rapor edilen karbon açıklıklarından dolayı bileşimde belirli bir stokiyometriye sahip değildir[26].

Bir malzemenin, atomların aynı düzlemlerin tek boyutlu katmanlarının farklı dağılımlarını gösterdiği davranışlar, politizm olarak adlandırılır ve türetilen yapılar, politipler olarak adlandırılır. İşlem sırasında istenmeyen dönüşümleri tahmin etmek ve önlemek için bu şekilde stabilite koşullarını bilmek önemlidir. Bazı önemli elektriksel özellikler, spesifik politipe bağlıdır ve yapısal uygulamalar durumunda, sinterleme sırasında meydana gelen politipik dönüşümler, malzemenin mekanik özelliklerinde varyasyonları belirleyebilir[28,29].



Şekil 2.10 Silisyum karbür faz diyagramı[3]

SiC politiplerinin kararlılık bölgelerini tanımlamak için çok sayıda deney yapılmıştır. Yapılan çalışmalar ve geliştirilen teoriler kinetik ve termodinamik düşüncelere dayanmaktadır. Bu çalışmaların, özellikle politipe bağlı olarak değişen ve tek bir politipen yapılmış kristallerin elde edilmesi gerekliliğine bağlı olan silisyum karbürün ilginç elektronik özelliklerini kullanma olasılığı nedeniyle büyük bir merak konusu haline gelmiştir. Her durumda, bir politipin stabilitesi, sıcaklığa ve tane büyüme hızına bağlıdır. Tek kristallerin büyümesi üzerine yapılan deneylerden yola çıkılarak farklı politiplerin bir kararlılık diyagramı(Şekil 2.11) verilmiştir[30,31].



Şekil 2.11 Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak SiC politiplerin kararlılık diyagramı[30]

Genellikle 3C (β -SiC) kübik politipin düşük sıcaklıkta oluştuğu gözlemlenir ve yüksek sıcaklıkta α -SiC'e dönüşür. Bu iki formun sırasıyla düşük ve yüksek sıcaklıkta iki kararlı faz olduğu düşünülmektedir. Ayrıca β -SiC'ün yüksek sıcaklıkta dahi gözlemlendiği görülmüştür ve kuantum-mekanik hesaplamalar, diğer politiplerin daha düşük sıcaklıkta daha kararlı olması gerektiğini kanıtlamıştır. Bu durum ise β -SiC'ün yarı kararlı bir faz olduğunu göstermektedir [32-34].

β -SiC, 1873°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda en düşük enerji yapısına sahip olmasa bile, kristal büyümesi süreçlerinde ilk olarak meydana gelen politiptir [31]. Bu yarı kararlı formun nedenleri, tetrahedronların daha düşük bir lokal enerji konfigürasyonunda yeniden düzenlenmesini sağlayan 3C kafesinin, yüksek simetri ve çeşitliliğinden oluşur ve elektron-donör empüriteleri daha da azalmaktadır[35]. Bu faktörler kinetik olarak 3C formunun çekirdeklenmesini ve büyümesini desteklemektedir. 3C fazı oluşturulduktan sonra diğer politipler görülebilmektedir. Bunlar; (α -fazları) 2H, 4H, 6H, 15R'dir. Hegzagonal politip yapıların çoğu bu dönüşümden kaynaklanmaktadır. Ancak 1673-1873°C sıcaklık aralığında bu dönüşümlerin hiçbiri gerçekleşmemektedir. En yaygın dönüşüm durumu ise $3C \rightarrow 6H$ 'dir. Ayrıca diğer dönüşüm durumlarının oluşması da mümkündür: $3C \rightarrow 4H$, $3C \rightarrow 2H$, $3C \rightarrow 15R$, $4H \rightarrow 6H$ gibi politip dönüşümleri bunlara örnek verilebilir[30,31].

Katı hal dönüşümleri için önerilen mekanizmalar arasında periyodik kayma ve difüzyonel yeniden düzenlenmesinin oluştuğu varsayılmaktadır. Birinci olgu,

dönüşümün, yığılma yönündeki periyodiklik ile bazal düzlem üzerindeki dislokasyonların kısmi kaymasının sonucu olduğunu varsaymaktadır. Bu dislokasyonların, Bourger vektörünün c eksenine paralel olarak diğer dislokasyonlar üzerindeki rotasyonundan kaynaklanmaktadır [21]. Difüzyonel yeniden düzenleme durumunda ise bazal düzlemde çekirdeklenme ve istif bozukluğu genişlemesi (yayılması) meydana gelmektedir. Kusur/matris arayüzü ile harekete geçirilen termal etkiler için kusurlar genişlemektedir.

Heuer ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmaların sonucunda dönüşüm süreçlerini ispatlamışlardır. Çalışmalarının sonucu olarak polikristalin SiC'ün tavlama işlemi sırasında α -fazı büyümesi, bir β -SiC matrisindeki α -SiC tabakası tarafından oluşturulan kompozit taneciklerin hızlı büyümesi yoluyla meydana geldiğini belirtmişlerdir. Ayrıca belirttiklerinde göre; bu büyüme β -tane ile arayüzdeki tanelerin gelişiminden daha hızlıdır. Enerji ile ilgili yapılan çalışma için ise, α ve β -SiC arasında arayüzey enerjisinin yüksek bir anizotropi durumu olduğunu belirtmişlerdir; arayüzey $\{111\} \beta \parallel (0001) \alpha$ enerjisinin, herhangi bir arayüzeyden çok daha düşük olduğunu ve bu durumun ise tercihli yönde gelişmeyi desteklediğini belirtmişlerdir[36-39].

Sinterleme veya tavlama işlemleri sırasında meydana gelen $\beta \rightarrow \alpha$ dönüşümü, sıklıkla plaka ve uzamış tanelerin oluşumuyla ilişkili bir durumdur. Bu durum ise bir in-situ dayanıklılığın (pekiştirimi) olarak sağlayan ve sonuç olarak artan kırılma tokluğuna imkan veren anizotropik bir büyüme durumudur[40-44].

Bu bahsedilen dönüşüm durumlarında ise diğer önemli bir nokta, numunenin saflığıdır. Bazı dönüşümler, malzemede veya atmosferdeki spesifik empürilerin varlığına bağlanabilmektedir. Politiplerde ters dönüşüm durumları da meydana gelebilmektedir. Örneğin $6H(\alpha\text{-SiC}) \rightarrow 3C(\beta\text{-SiC})$ ters dönüşümü, nitrojen atmosferinde $6H$ SiC'ün ısıtılmasıyla gerçekleşmektedir. Bu dönüşüm, nitrojen içindeki yüksek sıcaklık sinterlemesi sırasında silisyum karbürün yaygın olarak gözlemlenmesinin tersidir. Nitrojen atmosferinde, $\beta \rightarrow \alpha$ dönüşümü engellenmekte veya yavaşlamaktadır.

Dönüşümler ile ilgili diğer bir durum ise, başlangıç maddelerinde veya sıvı fazda alüminyum veya bor bulunması, bir dizi politipik dönüşüm sağlamaktadır. Bu dönüşüm durumları $6H \rightarrow 4H \rightarrow 2H$ veya $3C \rightarrow 4H$ tarzında gerçekleşmektedir. Bu dönüşüm durumlarındaki yapılan incelemelere göre, mikroyapı ve en-boy oranında(tanelerin

boyu ve genişliği arasındaki oran) yapılan gözlemler, yüksek bir boy oranı ile karakterize edilen uzatılmış ve plaka taneciklerini göstermektedir[45]. Ayrıca Al (Alüminyum) veya B (Bor) miktarı yüksek olduğunda dönüşüm derecesi daha belirgin hale gelmektedir.

Kristal yapılarına göre politiplerdeki kararlılık durumuda önemli bir etkidir. Nitrojen ve fosfor gibi elektron verici gruplar (türler), kübik yapıdaki tetrahedral tabakayı stabilize ederken, alüminyum veya bor gibi elektron alıcı gruplar ise hegzagonal yapıyı stabilize etmektedirler.

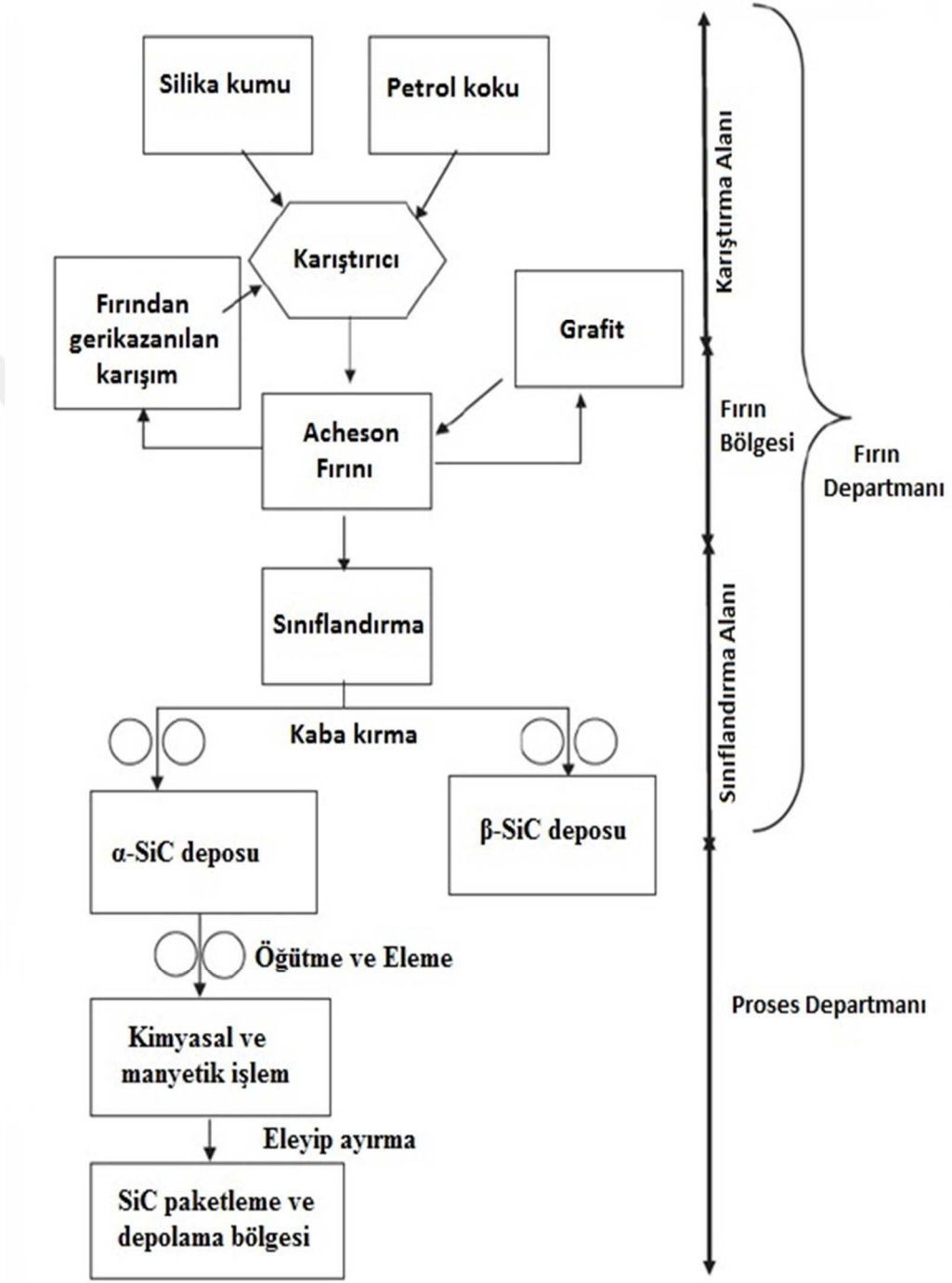
Ayrıca silisyum karbürün politiplerindeki dönüşümlerde diğer önemli bir faktör ise basınçtır. B-SiC sinterlemesi sırasında, $3C \rightarrow 6H$ dönüşümü basınçla birlikte artan sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Ayrıca 2500°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda ve 4.5 GPa 'dan yüksek uygulanan basınçla ters dönüşüm ($6H \rightarrow 3C$) durumu da gerçekleşmektedir[46]. Bu şartlara ek olarak 1900°C 'nin altındaki sıcaklıklarda ve 30 MPa 'lık basınçta sinterleme sırasında, $\beta \rightarrow \alpha$ dönüşümü engellenmektedir.

Değerlendirilmesi gereken önemli özelliklerden biri de, genellikle farklı politiplerin izlerini içeren başlangıç tozuyla uğraşmamızdır. Bu yüzden deneysel sistemler kayda değer bir karmaşıklık gösterir ve sinterleme sırasında çok daha fazla etkileşim meydana gelebilmektedir. Faz dönüşümleri üzerine kapsamlı çalışmalar yapılmasına rağmen, politipik dönüşümler sırasında gerçekleşen mekanizmalar hala açık değildir, çünkü elde edilen sonuçlar genellikle çelişkilidir. Bu sistemler, sinterleme koşulları ve dönüşüme katkısı olan çeşitli parametreler nedeniyle çok daha karmaşık hale gelmektedir.

2.2 Silisyum Karbür Üretimi

Silisyum karbürün üretimi tarihte ilk olarak 1892 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu üretim yöntemi ACHESON prosesi olarak adlandırılmaktadır. Prosesin tasarımcısı olan Edward Acheson' dan dolayı proses bu şekilde adlandırılmaktadır. Silisyum karbür en çok endüstriyel ölçekte Acheson methodu tarafından sentezlenmektedir. Acheson prosesi, açık bir elektrik dirençli fırın içinde petrol kok kömürü (karbon) ve yüksek saflıkta kristalin silikanın (kuartz) karışımının karbotermal reaksiyonu ile silisyum karbür üretimi için en yaygın şekilde kullanılmaktadır [47]. Acheson prosesi ile üretim

yapan bir silisyum karbür tesisi dört farklı bölüme ayrılabilir: malzeme depolama, hazırlama alanları, ham silisyum karbürün üretildiği fırın bölümü ve silisyum karbür öğütücülerinin imal edildiği işleme bölümü olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.12) [48].



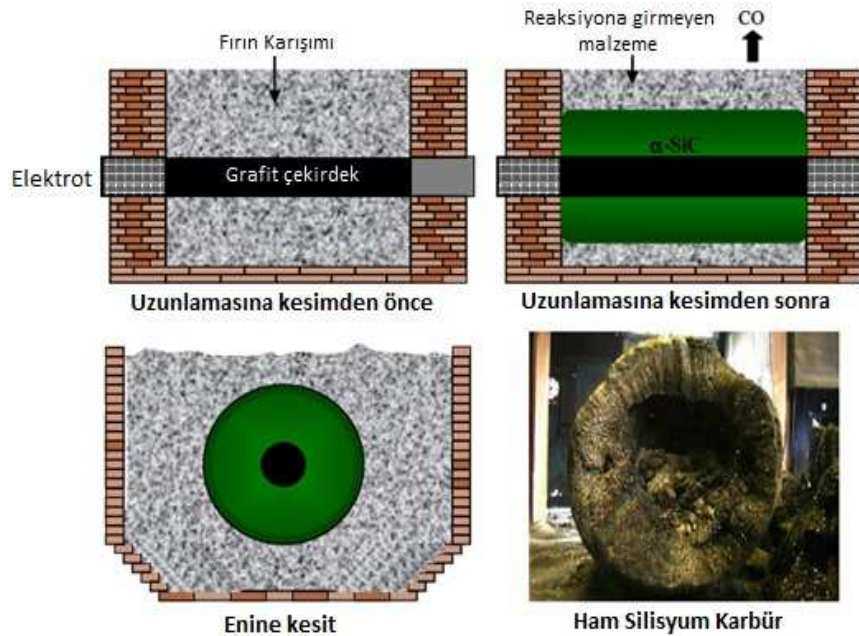
Şekil 2.12 Acheson prosesi ile silisyum karbür üretimini gösteren akış diyagramı[48]

Silisyum dioksitten silisyum karbür üretimi, eşitlik 2.1’de belirtilen genel reaksiyona göre silisyum karbür üretimi için karbonla reaksiyona girmesi sonucu gerçekleşmektedir [48].



Silisyum karbürün Acheson prosesi ile üretimi sırasında, fırına eklenen şarj karışımı toz, grafit elektrod içinden geçirilen doğru bir akım ile ısıtılmaktadır (Şekil 2.13). Fırın 40-48 saat süreyle ateşlenir, bu sırada çekirdeğin sıcaklığı 1700 ila 2700 ° C arasında değişmektedir. Silisyum karbür, çekirdeğin etrafında silindirik bir kristal blok olarak gelişmektedir(Şekil 2.13)[48]. Bu silindirik bloğun iç tarafından başlayarak grafitden büyüyen radyal tabakalar sırasıyla şu şekildedir; hegzagonal α -silisyum karbür, kübik β -silisyum karbür, ateşe dayanıklı kum, kabuk (silisyum dioksit ve diğer oksit katkıların yoğunlaşma tabakası) ve dış kısımda bulunan kısmen reaksiyona girmemiş malzeme olarak bulunan silis kumu+kok karışımı bulunmaktadır[49].

Elde edilen kristal silisyum karbür bloklar Şekil 2.12’de gösterilen akış diyagramına göre kullanıma uygun hale getirilmesi ve kirliliklerin giderilmesi için kırma, öğütme, manyetik ve kimyasal işlemlerden geçirilmektedir. Bu işlemler sonucunda silisyum karbür istenilen saflığa ulaştırılarak kullanım alanlarına göre sınıflandırılmaktadır[48].



Şekil 2.13 Acheson fırını ve ham silisyum karbür ürünü[48]

Acheson yöntemi ile silisyum karbür üretiminde geçmiş zamanlarda yapılan açıklamaların çoğunluğu ve günümüz şartlarında yapılan açıklamaların bir kısmı, silisyum karbürün oluşumu ile ilgili olarak karbon ve yalnızca katı fazdaki silisyum dioksitten arasındaki reaksiyondan meydana geldiğini varsaymaktadır. Ergime sıcaklığı 1727 °C olan silisyum dioksitin bu sıcaklık ve üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonların daha verimli olabileceği düşünülse de bu tarz bir reaksiyon sonucu olarak silisyum atomları ve karbon atomların birbirlerine yaklaşip reaksiyona girmeleri için difuzyon hareketinin çok büyük olması gerekmektedir. Bu yaklaşıma göre silisyum karbür üretiminde kullanılan büyük partikül boyutları için kabul edilebilir bir durum değildir. Bu yaklaşımın aksine silisyum karbür oluşumu için buhar fazındaki kütle transferlerine dayanmakta olan dört alt reaksiyon sonucu gerçekleşmektedir (Eşitlik 2.2, 2.3, 2.4, 2.5) [49].



Yukarıda ki reaksiyonlar silisyum dioksit ve kok kömürünün reaksiyonu sonucu olarak Silisyum karbür ve karbon monoksit oluşumu için kabul edilebilen bir oluşum meydana getirmektedir. Öncelikli olarak silisyum dioksit (SiO₂) partiküllerinin yakınlardaki kok kömürü ile reaksiyona girmeleri sonucu olarak silisyum monoksit (SiO) ve karbon monoksit serbest kalmaktadır. Bu reaksiyon sonucu oluşan karbon monoksit başka silisyum dioksit bölgeleri ile reaksiyonu sonucu SiO ve CO₂ oluşumlarını meydana getirmektedir. Bu oluşumlardan gelen karbon dioksit karbon yardımıyla redüklenerek karbon monoksite dönüşmektedir. Sistemde oluşan SiO oluşumu ise karbon ile doğrudan reaksiyona girerek SiC eldesi gerçekleşmektedir. Bu seri reaksiyonların sonucu olarak 1697 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda silisyum karbür üretimi gerçekleştirilmektedir [6].

Silisyum karbürün bütün üretimleri için ilk olarak küçük kristalli kübik beta formu meydana gelmektedir. 1525 °C gibi düşük sıcaklıklarda bile beta silisyum karbür (β -SiC) formunun oluştuğu bilinmektedir. Bu durum Acheson prosesi için geçerli değildir. Acheson fırınlarında reaksiyon 1527 °C üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. β -SiC formunun α -SiC kristal formuna dönüşümü 1900 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelmektedir.

Saf halde bulunan SiC saydam ve renksiz özelliklik göstermektedir. Ancak bu tarzda saf silisyum karbür üretimi ticari açıdan imkânsızdır. Bu durumun sebebi ise Azotun saf SiC içerisinde çözünebilir olması ve silisyum karbüre yeşil renk vermesinden kaynaklanmaktadır. Piyasa da bulunan diğer renkteki silisyum karbürünlerin nedeni ise içerisine eklenen empüritelerin varlığı ile açıklanmaktadır. Örneğin silisyum karbür yapısına eklenen alüminyumun artan kontrasyonu ile silisyum karbürün rengi maviden siyaha doğru değişmektedir. Silisyum karbürün içerisinde alüminyumun maksimum çözünlüğü %2,0'dır. Ayrıca borun yapıda çözünmesine bağlı olarak kahverengi kristallerin oluşumuna imkân vermektedir. Borun %0.2 çözünlüğe kadara kahverengi olan rengi siyaha yakın tonlara dönüştürebilmektedir. Silisyum karbürün içerisinde borun maksimum çözünlüğü %0.5'tir. Ayrıca demir genellikle SiO₂ hammaddelerinde rastlanan bir empüritedir. Demir silisyum karbürün oluşum aşamalarında karbon monoksit ve karbon arasında reaksiyona etki ederek bir katalizör görevi de görmektedir. Ayrıca demir silisyum karbürün latisi içerisinde çözünmediği gibi üretim esnasında reaksiyon bölgesinin dış yüzeyine doğru geçmektedir.

Silisyum karbürün oluşumunda bazı katkı maddelerinin etkileri daha farklıdır. Örneğin Al ve B katkıları kristal yapıyı ve kristal büyüme hızına direk etkilediği bilinmektedir. Saf SiC çok yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında örneğin 2100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda 6H yapısına dönüşmektedir. Al katkı maddesi bu durumdaki etkisi 6H politipi yerine 4H politipi dönüşümünün oluşmasını sağlamaktadır. Ayrıca bu katkı maddesi beta formundaki silisyum karbürün, alfa formuna dönüşüm hızını da arttırmaktadır [6].

2.3 Silisyum Karbürün Özellikleri

Karbür bileşikler sınıfında yer alan silisyum karbürün molekül ağırlığı 40,1 g/mol ve yoğunluğu 3,21 g/cm³'tür. SiC doğada bileşik olarak bulunmazken, ana bileşenlerini oluşturan silisyum ve karbon doğada oldukça çok miktarda bulunmaktadır. SiC en önemli özelliklerinden biri çok sert bir malzeme olmasıdır. Bu özellik Silisyum karbürün ilk üretildiği zamanlarda ticari önem kazanmasındaki büyük bir paya sahiptir. Ayrıca bu özelliğinin yanı sıra çok yüksek aşınma ve sürünme mukavemetine de sahiptir. En bilindik diğer özelliklerinden biri de indirgeyici atmosferde erozyon ve kimyasal etkileşimlere karşı mükemmel bir direnç gösterir (Tablo 2.3) [4].

Silisyum karbürün diğer önemli özelliklerinden biri de genel olarak kimyasallara karşı tepkimesiz olmasıdır. Bazik, asidik ve tuzlu çözeltilere karşı konsantrasyona bağlı olmaksızın etkilenmemesidir. Organik çözeltiler de silisyum karbüre karşı bir etki gösteremezler [50].

Silisyum karbür bahsedilen bu özelliklerin yanında yüksek ısıl şok dayanımı sergilemektedir. Bu mükemmel özellik kristal yapıda çözünen safsızlıkların varlığından etkilenmektedir. Yüksek saflık düzeyinde silisyum karbür eldesi oldukça zordur, bunun sebebi ise sinterleme için eklenen safsızlıkların ve reaksiyon için kullanılmakta olan silisyumda bulunan safsızlıkların, bu duruma direk etki ederek yüksek saflıkta silisyum karbür eldesini engellemesidir. Sinterlenmiş silisyum karbür, seramik malzemeler arasında en dayanıklılardan birisidir. Mukavemetin sınırlanması kristal algomeratlara, aşırı büyümeye, uzamış tanelere ve porozite gibi hatalara bağlıdır.

Silisyum karbürün ticarileşmesinde en büyük etken olan özelliği olan sertlik, ilk üretildiği zaman üreticisi Edward Acheson tarafından elması kesebilecek bir yetenekten bahsedilmiştir. Bu açıklama yetersiz olsa bile silisyum karbür en önemli aşındırıcılardan biri olmuştur. Silisyum karbür, bor karbür kadar sert bir malzeme değildir. Ancak sıyırma işlemleri için çok etkili olarak kullanılmaktadır.

Tablo 2.3 Silisyum karbürün özellikleri [3]

| | |
|---------------------------------------|---|
| Kompozisyon | SiC |
| Molekül Ağırlığı (g/mol) | 40,097 |
| Renk | Saf ise sarıya yakın yeşil (Bor, azot veya alüminyum katkısı renkte değişikliğe sebep olabilmektedir) |
| Yoğunluğu (g/cm ³) | α -SiC(6H) : 3,211 β -SiC : 3,214 |
| Ergime Sıcaklığı | ~2545 °C'de dekompoze olur (1atm'de) |
| Spesifik Isı (J/mol.K) | α -SiC : 27,69 β -SiC : 28,63 |
| Oluşum Isısı (- Δ H)(kJ/mol.K) | α -SiC : 25,73 \pm 0,63 β -SiC : 28,03 \pm 2 |
| Isıl İletkenlik (W/m.°C) | α -SiC : 41,0 β -SiC : 25,5 |
| Isıl Genleşme (10 ⁻⁶ /°C) | α -SiC : 5,12 β -SiC : 3,8 |
| Elektriksel Direnç (Ω .cm) | α -SiC : 0,0015-103 β -SiC : 10-2-106 |
| Dielektrik Sabiti (300K'de) | α -SiC : 9,66-10,03 β -SiC : 9,72 |
| Vickers Sertliği (GPa) | 24,5-28,2 |
| Elastisite Modülü (GPa) | 441-475 |
| Kayma Modülü (GPa) | 192 |
| Hacim (Bulk) Modülü | 96,6 |
| Poisson Oranı | 0,142 |
| Kırılma Mukavemeti (MPa) | 350-600 |
| Oksidasyon Dayanımı | SiO ₂ tabakası oluşumuna karşı mükemmel dayanıma sahip |
| Kimyasal Dayanımı | Oda sıcaklığında inerttir |

2.4 Silisyum Karbürün Kullanım Alanları

SiC seramiklerinin uygulamaları, ileri teknoloji malzemelere duyulan ihtiyaç sebebiyle son otuz yıl içinde daha da önem kazanarak gelişim göstermektedir. Silisyum karbürün termo-mekanik özelliklerin eşsiz kombinasyonu: yüksek sertlik, mükemmel kimyasal inertlik, iyi termal stabilite (yaklaşık 2400 °C'de ayrışma), yüksek aşındırma özellikleri bunlara örnek gösterilmektedir. Silisyum karbürün mukavemet ve kırılma tokluğundaki iyileştirmeler, bazı endüstrilerde kullanım için daha fazla ilgi uyandırmaktadır.

SiC kullanım alanları özelliklerine göre farklılık gösterebilmektedir. Yüksek sıcaklık ortamlarında gelişmiş performansa duyulan ihtiyaç durumlarında, metalik ısı değiştirici bileşenlerinin yerini almak için SiC seramiğinin geliştirilmesi üzerine önemi arttırmıştır. SiC ile çalışan yeni sistemler, 1000 °C 'den fazla sıcaklıklarda ve 1.7 MPa'dan daha büyük basınçlarda çalışabilmekte ve daha önce kullanılmakta olan metal muadilleri tarafından elde edilemeyen verim değerlerine ulaşabilmektedir [51-53]. SiC'nin daha yüksek termal iletkenliğine bağlı olarak diğer seramik malzemelere oranla daha yüksek verimlilik almak mümkündür.

Termal bileşenlerde seramik uygulamalarının kullanılmasına ilgi her geçen gün artmakta olup bunun nedeni ise daha yüksek çalışma sıcaklıkları ve dolayısıyla termal verimlilikteki artış olasılığı gösterilmektedir. Niyobyum bazlı süper alaşımlarla karşılaştırıldığında yüksek sıcaklık özellikleri ve daha düşük özgül ağırlığı nedeniyle son 25 yılda SiC bu uygulamalar için lider bir aday olmuştur[54,55]. Şimdiye kadar, SiC gaz türbin motorlarında, gaz akış geçişleri için yanma kovanları, stator kanatları, rotorlar ve gömlekler için başarıyla kullanılmıştır [56]. SiC'nin ek termal uygulamaları arasında fırın bileşenleri, havacılık uygulamalar, nozullar ve yüksek sıcaklık dayanımı test aparatları da gösterilmektedir.

Birçok endüstriyel uygulama, yüksek mukavemet, korozyon, aşınma ve termal şok direnci gibi çok çeşitli özelliklere sahip malzemeler gerektirmektedir. SiC'nin mükemmel aşınma ve korozyon direnci, mekanik salmastralar, pompa bileşenleri ve valfler gibi kritik aşınma uygulamalarında kullanılmasına belirleyici etken olmuştur. Mineral ve kimyasal işleme, petrol rafinerileri ve madenler gibi tipik kostik ortamlar için de oldukça talep görmektedir. Bu uygulamalar için SiC'ün daha verimli bir malzeme olduğu standart tungsten karbür (WC) bileşenlerine göre önemli ölçüde daha

uzun süre dayanabileceği bilinmektedir. Ayrıca, SiC, püskürtme nozulları ve rulman bileşenleri üretmek için de kullanılmaktadır[57].

Modern savaş teknolojisindeki ilerlemeler, kişisel vücut zırhında ve hafif araç korumasında iyileştirme ve geliştirme talepleri her geçen gün artmaktadır. SiC, optimize edilmiş kompozit destek yapıları ile entegre edildiğinde, olağanüstü basma dayanımı, yüksek sertlik ve elastik modülü nedeniyle yüksek patlama ve tahrip gücüne sahip mermilere karşı mükemmel direnç göstermiştir [58,59].

SiC, elektronik uygulamaları için yeni bir malzeme haline gelmiştir. Yüksek ısı iletkenliği, daha yüksek elektrik alan arıza gücü ve iç bant aralığı özellikleri sayesinde, SiC yüksek güçlü, yüksek sıcaklıkta çalışabilen yarı iletken cihazlar için umut verici bir adaydır. Moore Yasası tarafından açıklandığı gibi, bilgisayar kullanımındaki mevcut uzun vadeli eğilim, entegre devre (IC) için bir üstel büyüme oranı öngörmektedir[60]. Geçtiğimiz on yıldaki bu büyüme, bileşen minimizasyonu ve artan bilgi işlem gücü için büyük bir ilgi ve yönelime sebep olmuştur. SiC, ısıya duyarlı IC'den ısıyı hızlı bir şekilde ısıtabilme yeteneğinin yanı sıra silisyuma yakın termal genleşme katsayısı nedeniyle bir alt tabaka malzemesi olarak ilgi çekici duruma gelmiştir [61].

3. SİNERLEME

Sinterleme, kristalin veya kristalimsi olmayan tozların, gözenekliliği ortadan kaldırmak ve bileşen parçacıkların bağlanması ve birleşmesi yoluyla mekanik bütünlüğü geliştirmek için yeterli bir sıcaklığa kadar ısıtıldığı işlemdir[62]. Bir toz kompaktına ısı enerjisi uygulandığında, parçacıklar malzeme difüzyonu ve kütle aktarım kinetiği ile bir araya gelirler[63]. Sinterleme için genel itici güç kuvveti, katı-katı (yani tane sınırları) arayüzeyleri yerine katı-buhar arayüzlerinin ortadan kaldırılması yoluyla fazla yüzey enerjisinin azaltılmasıdır. Bu serbest enerji değişimi, gözenekler küçüldükçe ya da ortadan kaldırıldığında önemli ölçüde yoğunlaşmaya neden olurlar.

Sinterleme temel olarak poroz yapılı bir malzemeden porların uzaklaştırılması ve bu sırada partiküller arasında güçlü bir katı bağ oluşması olarak da ifade edilmektedir. Bu durum ergime noktası altında kalan sıcaklıklarda katı hal atom taşınım olayıyla ve çoğu zaman da sıvı faz oluşumu ile gerçekleşmektedir. Ayrıca toz partikülleri, toz boyutundan kaynaklanan yüksek yüzey enerjisini ortadan kaldıran atom hareketlerinin bir sonucu olarak sinterlenir.

Toz partikülleri için birim hacim başına yüzey enerjisi, partikül çapı ile ters orantılıdır. Bahsedilen yüzey enerjisi tipik olarak yüzey alanı üzerinden değerlendirilir. Bu nedenle daha küçük olan partiküller yüksek özgül yüzey alanına sahiptir ve yüksek enerjilerinin getirdiği bir durum olarak daha hızlı bir şekilde sinterlenirler [64].

3.1 Sinterleme Değişkenleri

Toz malzemelerin uygun şekiller verilerek sinterlenebilmesi ve sinterleme sonucu mikroyapılarını belirleyen değişkenler iki ana kategori olarak belirlenmiştir. Bunlar; malzemenin direk kendi özelliklerine bağlı olan değişkenler ve prosesin birer sonucu olan değişkenlerdir (Tablo 3.1) [65].

Tablo 3.1 Sinterlenebilirliğe ve mikroyapıya etki eden değişkenler [65]

| | |
|---|---|
| Malzemenin bağlı olduğu değişkenler: | Toz: Şekil, boyut, boyut dağılımı, topaklanma, karışmışlık Kimyasal: Kompozisyon, empürite, non-stokiyometri, homojenlik |
| Prosesin bağlı olduğu değişkenler: | Sıcaklık, zaman, basınç, atmosfer, ısıtma ve soğutma hızı |

Malzemenin direk kendisine bağlı değişkenleri; Tozun partikül şekli, partikül boyut dağılımı, partiküllerin topaklanma(aglomerasyon) durumu ve kimyasal kompozisyonları oldukça önemlidir. Bu önemli değişken durumlar tozun preslenmesine ve sinterlenebilirliğine direk etki etmektedir. Bu bahsedilen direk etki durumu, tozun yoğunluk artışı ve tane büyümesi gibi durumlar için önemlidir. Tozların kompozisyonları hazırlanırken özellikle iki veya daha fazla toz karışımlarında tozların homojenliği oldukça önemlidir. Tozların homojenliğinin arttırmak için mekanik öğütme ve karıştırma prosesleri kullanılmaktadır. Bu proseslerin dışında homojenliğin sağlanması için sol gel metodu ve beraber çöktürme gibi kimyasal prosesler de kullanılmaktadır.

Tozların sinterlenmesi prosesi için önemli olan diğer değişken durumlar termodinamik ile ilgilidir. Termodinamik ile bağlantılı olan değişkenler şunlardır; sıcaklık, zaman, atmosfer, basınç, ısıtma ve soğutma hızlarıdır [65].

3.2 Sinterleme Aşamaları

3.2.1 Başlangıç aşaması

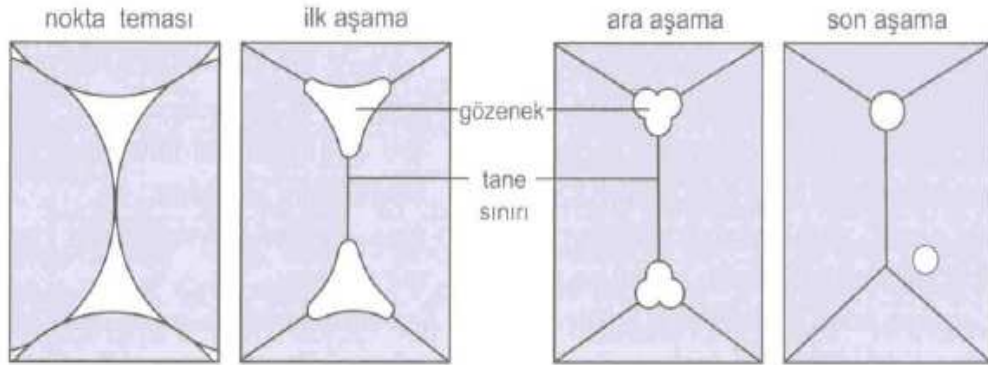
Birinci aşamada her bir parçaçık üzerindeki birkaç noktada boyun büyümesi görülür. Bahsedilen boyunlar birbirlerinden bağımsız olarak büyürler. Ayrıca sinterlemenin birinci aşamasında tane büyümesini engelleyen bir durumda gözlenmektedir. Bu durum tane sınırlarının gözeneklerle keşişmesi sonucu ortaya çıkar. Ayrıca parça boyutlarında değişim görülmez. Yüzey oksitleri oluşumu parçaçıkların temasını azaltarak bu aşamayı güçleştirir ve sinterleme sonrası olumsuz yönde mukavemeti etkiler.

3.2.2 Ara aşama

Sinterlemenin ikinci aşaması olan ara aşamada özelliklerde önemli gelişmeler meydana gelmektedir. Ara aşama sonucu tanelerin büyümesi, gözeneklerin yuvarlaklaşması ve çoğunlukla da yoğunluk artışı durumları görülmektedir. Ayrıca bu aşamada boyunlar arasında etkileşim durumu oluşmakta ve birbiri üzerine gelerek büyümektedir. Diğer bir durumda ise gözenekler yuvarlaklaşarak düzgün bir hale gelse de birbirleri ile bağlantılıdır. Sinterleme aşamasının ilerlemesi durumu ile taneler büyürken gözenekler küçülürler. Ara aşamanın sonunda ise gözenekler küresel ve kapalı bir şekilde oluşur.

Sinterlemenin ara aşamasında gözenek yapısı düzgündür ve yoğunluk teorik yoğunluğun %92'si civarındadır. Bu durumun sonucu olarak boşlukların ortadan kaldırılması tane bükülmesi, tane büyümesi ve tane dönmesi ile gerçekleşmektedir. Ara aşama aynı zamanda yoğunlaşmanın olduğu aşamadır. Yoğunlaşma hacim ve tane sınırı difüzyonu etkisi ile oluşurken, bu aşamada tane sınırı difüzyonu daha etkin rol oynamaktadır. Tane sınırı difüzyonu etkisiyle, tane sınırında bulunan gözenekler kaybolur ancak tane sınırında olmayan gözeneklerde bir değişim görülmez[66,67].

Sinterlemenin ara aşamasında yüzey taşınımı etkin bir rol oynamaktadır. Bu durum gözeneklerin yuvarlaklaşması ve gözeneklerin göçünden de anlaşılmaktadır. Sinterleme sırasında gözeneklerin yapısındaki değişimlerin gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Gözenek yapısı değişimi[67]

3.2.3 Son aşama

Sinterleme işleminin son aşamasında numunenin içyapısında kapalı gözenekler bulunur. Bu aşamada tanelerin yoğunlaşma durumu devam edebilir. Bu durum şu şekilde gerçekleşir, içyapıda bulunan kapalı gözenekler hareketli ise tane büyümesi esnasında tane sınırları ile birlikte hareket ederler ve yoğunlaşmanın devam etmesini sağlarlar. Fakat bu esnada yüzey alanının azalması sonucu, başlangıç durumundaki yüzey enerjisinin çoğu harcandığından sinterleme işleminin son aşaması oldukça yavaş bir şekilde gerçekleşir. Bu durumda kalıntı yüzey enerjisi bitmeye git gide yaklaştıkça sinterleme işlemi de yavaşlar.

Gözeneklerin kapandığı sinterlemenin son aşamasında, bu gözenekler birbirlerinden ve tane sınırlarından uzaklaşarak küresel veya mercek şekline bürünmeye çalışırlar. Eğer bu bahsedilen gözenekler tane sınırlarında bulunuyorlarsa kütleli taşınım yoluyla küçülürler (Şekil 3.1).Diğer bir durumda gözenekler tane sınırından uzaklaşırsa küresel şekilde gözenekler oluşur. Bazı durumlarda ise tane büyümesi benzer şekilde gözenek büyümesi de oluşur. Bu durumun sonucu olarak gözenek sayısında azalma meydana gelirken ortalama gözenek boyutu artar. Gözeneklerin boşluk yoğunluğundaki ve yüzey eğriliğindeki farklılıklar, daha az kararlılığa sahip olan küçük gözeneklerin yok olmasına ve daha kararlı olan büyük gözeneklerin irileşmesine yol açar. Bu olay “Ostwald olgunlaşması” olarak bilinir. Ayrıca gözeneklerin içerisinde hapsolmuş gaz da bulunabilir. Bu durumda gözenekte bulunan gaz, gözenegin yok olmasını yavaşlatır veya engeller. Bu nedenle yoğun parça şeklinde üretilmek istenen numuneler vakum atmosferinde sinterleme yolu ile elde edilir[68].

3.3 Sinterleme Mekanizmaları

Sinterleme işlemi metalurjik olarak toplamda altı kısımda gerçekleşmektedir. Bunlar, başlangıç tozların taneleri arası bağların oluşması, taneler arası köprü bağların oluşması, gözeneklerin küresel bir şekle gelmesi, gözenek kanallarının kapanması, gözeneklerin daralması sonucu hacim küçülmesi ve yoğunluk artışının gerçekleşmesi olarak sıralanmaktadır[69].

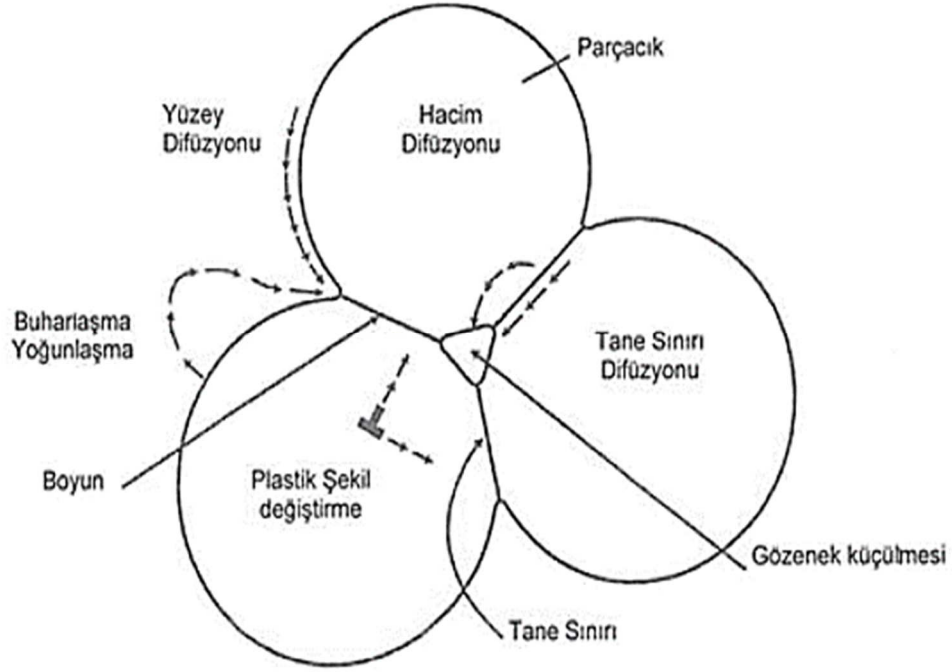
Sinterleme prosesinde malzeme taşınım hareketleri oldukça önemlidir. Malzeme taşınım hareketleri ise çeşitli kütle transfer mekanizmaları sonucu gerçekleşmektedir. Kütle transfer mekanizmaları temelde altı tanedir ve bu mekanizmalar malzemenin

kimyasal bağ özelliğine, sinterleme prosesinde sıvı fazın durumunun olup olmadığına ve sinterleme prosesinin hangi aşamada olduğuna bağlıdır[70].

Bu mekanizmalar temas halinde olan üç tanenin üzerindeki oluşumu şematik olarak şekil 3.2' de verilmiştir.

- 1) Yüzey difüzyonu
- 2) Yüzeyden boyuna gerçekleşen latis difüzyonu
- 3) Buharlaştırma-yoğunlaştırma (sinterleme prosesinin başlangıç ve orta aşamalarında gerçekleşmektedir. Yapıda herhangi bir çekilmeye sebep olmamaktadır.)
- 4) Tane sınırı difüzyonu
- 5) Latis difüzyonu
- 6) Dislokasyonlar boyunca difüzyon (Sinterleme prosesinin orta ve son aşamalarında gerçekleşmektedir ve çekilmeye sebep olmaktadır.) [69,70].

Yukarıda bahsedilen bu altı mekanizmanın tümünde partiküller arası boyun oluşumu ve bağlanması görülmektedir. Mekanizmaların ilk üç aşaması olan yüzey difüzyonu, yüzeyden boyuna gerçekleşen latis difüzyonu ve buharlaştırma-yoğunlaştırma aşamaları esnasında yapıda bir yoğunlaştırma (densifikasyon) durumu olmadan boyun oluşumu gerçekleşmektedir. Kütle transfer mekanizmalarının 4. ve 5. si olan tane sınırı difüzyonu ve latis difüzyonu, çok kristalli seramiklerin sinterlenmesi sırasında en önemli yoğunlaştırma mekanizmalarıdır. Son mekanizma olan dislokasyon boyunca difüzyonda plastik akma ile boyun oluşumu gerçekleşmektedir. Ancak bu mekanizma genellikle metallerin sinterlenmesi sırasında daha aktif rol oynamaktadır. Yukarıda da değinildiği gibi 1. 2. ve 3. mekanizmalar sırasında yoğunlaştırma gerçekleşmemesi durumu söz konusudur ancak bu mekanizmalar sinterleme sırasında ihmal edilmezler. Bu mekanizmalar etkin olduğu zaman yoğunlaştırma hızı düşer çünkü sinterleme için itici güçlerden biri olan boyun bölgesi yüzeyinin eğriliği azalır[71,72].



Şekil 3.2 Sinterleme (katı faz) sırasında temas halindeki üç parçacık arasında boyun büyümesi ve değişik taşınım mekanizmaları [72]

Sinterlemenin başlangıç aşamasında tane büyümesi gerçekleşir. Bu durum yüzey difüzyonu etkisi ile meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklıklarda tane sınırı difüzyonu, yüzey difüzyonundan daha etkin hale gelir ve bu durum tane büyümesine katkıda bulunur. Bu durumdan dolayı sinterlemenin son aşamasında hızlı tane büyümesi meydana gelmektedir. Sinterlenme esnasında olan nano boyutlu tozlarda, yüzey difüzyonunun densifikasyona etkisi daha fazladır. Nano boyutlu partiküller geniş yüzey alanına sahiptirler (yüksek yüzey serbest enerjisine ve sinterleme için yüksek itici güce sahip olduğundan) ve sinterleme esnasında tane/por yapısının oluşmasında aktif bir rol oynarlar. Seramiklerin sinterlenmesi sırasında ilk olarak porlar kapanır ve taneler yüzey difüzyonu, tane sınırı difüzyonu ve latis difüzyonu mekanizmaları etkisiyle büyürler [72].

Sinterleme mekanizmaları, genel olarak; katı, sıvı ve reaksiyon sinterlemesi olarak üç grupta toplanmıştır.

3.3.1 Katı hal sinterlemesi

Sinterleme mekanizmalarından biri olan katı hal sinterlenmesinde, sinterlemenin gerçekleşmesi için bir itici güç olması gerekir. Bu itici güç ise sistemin serbest enerjisinin azalmasıyla gerçekleşir. Bu durum;

- partiküller arası oluşan temas noktalarının büyümesine ve bu durumun sonucu olarak spesifik yüzey alanının küçülmesine,
- partiküllerin birleşmesi sonucu oluşan porositelerin(gözenek) hacminin azalmasına ve/veya porositelerin küreselleşmesine,
- üretim süreci esnasında toz partiküllerin yapısında oluşabilecek olan atom boşluklarının ve dislokasyon gibi kristal yapı hatalarının elimine edilmesine,

neden olur. Termodinamik kurallarına göre bir katı malzemenin kararlı durumu tek kristalli halidir ve bu durum ergime derecesinin altında geçerlidir. Bahsedilen bu durum pratikte mümkün değildir. Bu durumun sebebi ise genellikle sinterlenmiş bir parçanın kalıntı gözenekleri içermesi ve polikristal yapıda olmasıdır. Sinterlenen parçalarda istenilen dayanımın ve sertliğin eldesi için yüksek yoğunluk oranlarına sahip ve homojen tane yapısı dağılıma sahip parçaların elde edilmesi önemlidir[73].

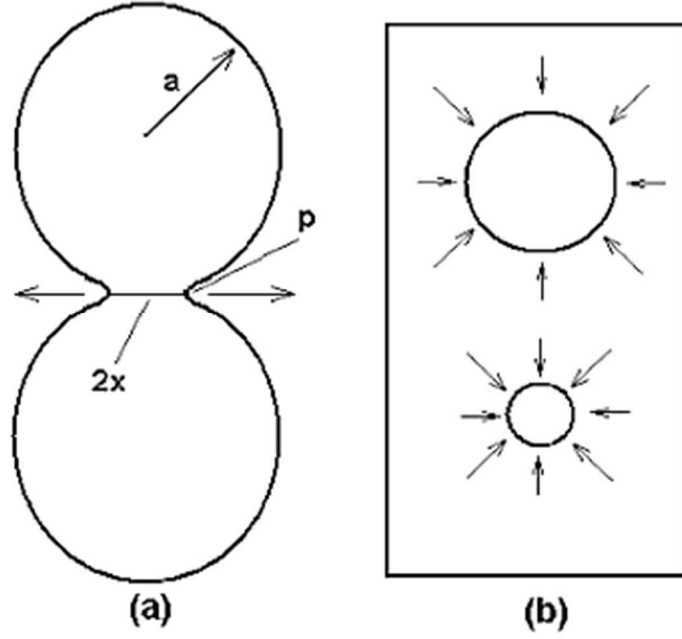
Birbirine temas halinde olan iki partikülün Şekil 3.3'da ki gösterim dikkate alındığı zaman itici güç termodinamiksel olarak Laplace Eşitliği (Eşitlik 3.1) ile tanımlanabilir;

$$\sigma = \gamma(1/x - 1/p) \quad (3.1)$$

Şekildeki içbükey yüzey, çekme gerilmesine (σ) maruz kalmaktadır. γ , yüzey gerilmesini ifade eder. Şayet σ , kritik stres değerini aşarsa boyun plastik ve yarı akışkan akış ile büyür. Gözeneklerin küçülmesinde;

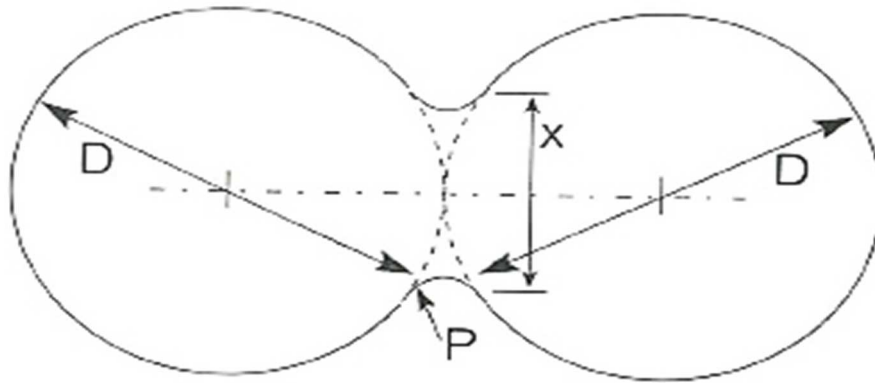
$$\sigma = 2\gamma/r_{\text{gözenek}} \quad (3.2)$$

Formülünden (Eşitlik 3.2) faydalanılır. Gözenekler basma gerilmesine, σ , maruz kalır. Sinterleme işlemi yapılırken asıl amaç bu gerilmelerin ortadan kaldırılmasıdır [73,74].



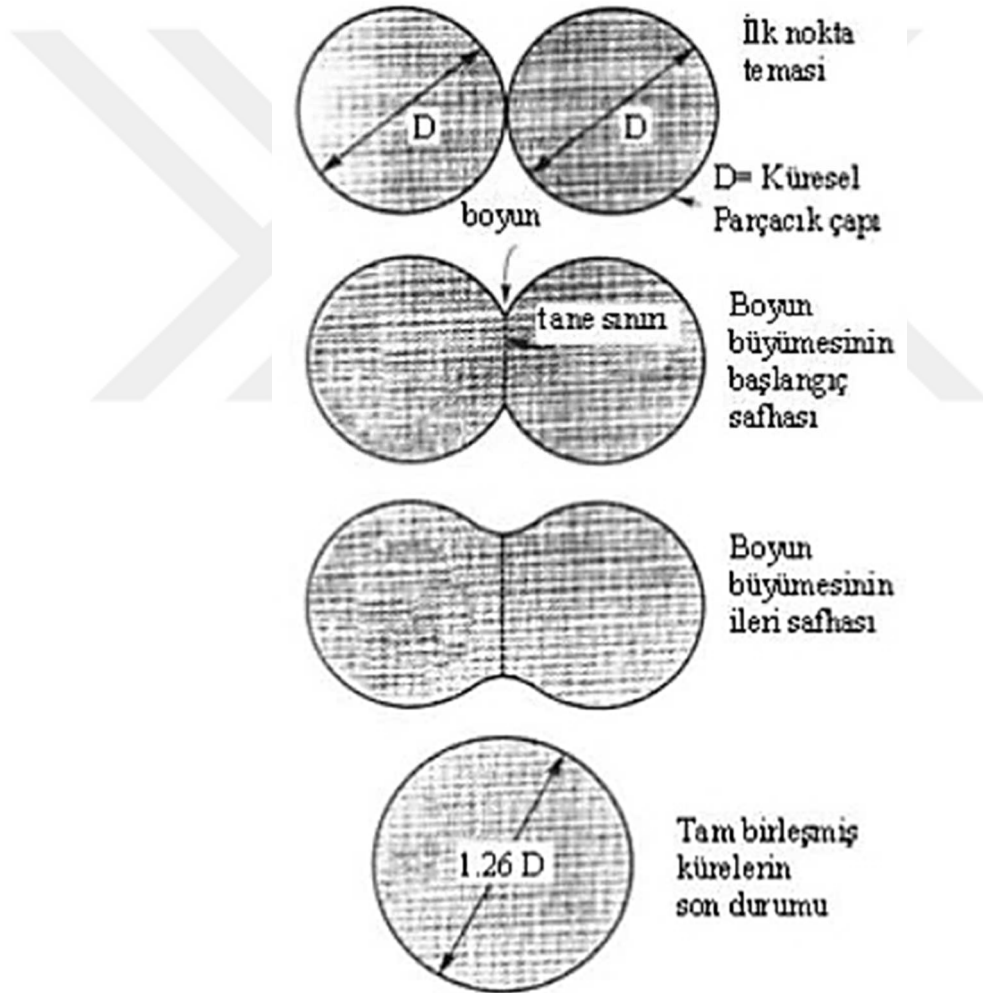
Şekil 3.3 Laplace gerilmesi (a) boyun bölgesinde (a =partikül yarıçapı, x =sinterleme boyun yarıçapı, p =boyun dış kavis yarı çapı) ve (b) gözenekler çevresinde [73]

Sinterleme işlemi sırasında partiküller arasında boyun oluşumu meydana gelmektedir. Bu durum sinterlemenin diğer bir ölçüsü olan boyun boyut(X/D) oranı ile açıklanmaktadır. Şekil 3.4’de görüldüğü gibi burada boyun çapı X , partikül çapı D ve boyunun dairesel profilinin çapı P olarak ifade edilmektedir. Partiküllerin arasında oluşan boyun büyümesine ilaveten sinterlenen kütlede gözenekler sistemden atılır ve kütle büzülerek yoğunlaşır ve mukavemeti artar[75].



Şekil 3.4 Boyun çapı X olan iki küresel parçacık için sinterleme görüntüsü [76]

Şekil 3.5’de şematik olarak gösterildiği gibi, birbiriyle temas halinde bulunan iki parçacık incelendiğinde, bir toz kompaktı içerisinde bulunan herbir parçacıkta buna benzer birçok temas(kontakt) noktası vardır. Sinterleme işleminin ilerlemesiyle kontakt halinde olan parçacıklar arasındaki bağlar genişleyerek birleşir ve kontakt halinde bulunan parçacıklar arasında katı-buhar arayüzeyi yerine bir tane sınırı büyür. Bu oluşumun sonrasında aşağıdaki şekilde de gösterildiği gibi uzun süreli bir sinterleme işlemi sonucunda temas halinde olan ve tane sınırı büyüyen iki parçacık tamamen birleşerek başlangıçtaki çaplarınının 1.26 katı büyüklüğünde tek bir küre oluşmasına neden olur[76].



Şekil 3.5 Sinterlemede bir noktada temas ile başlayan partiküller arası bağ gelişiminde iki küreli sinterleme modeli [76]

3.3.2 Sıvı faz sinterlenmesi

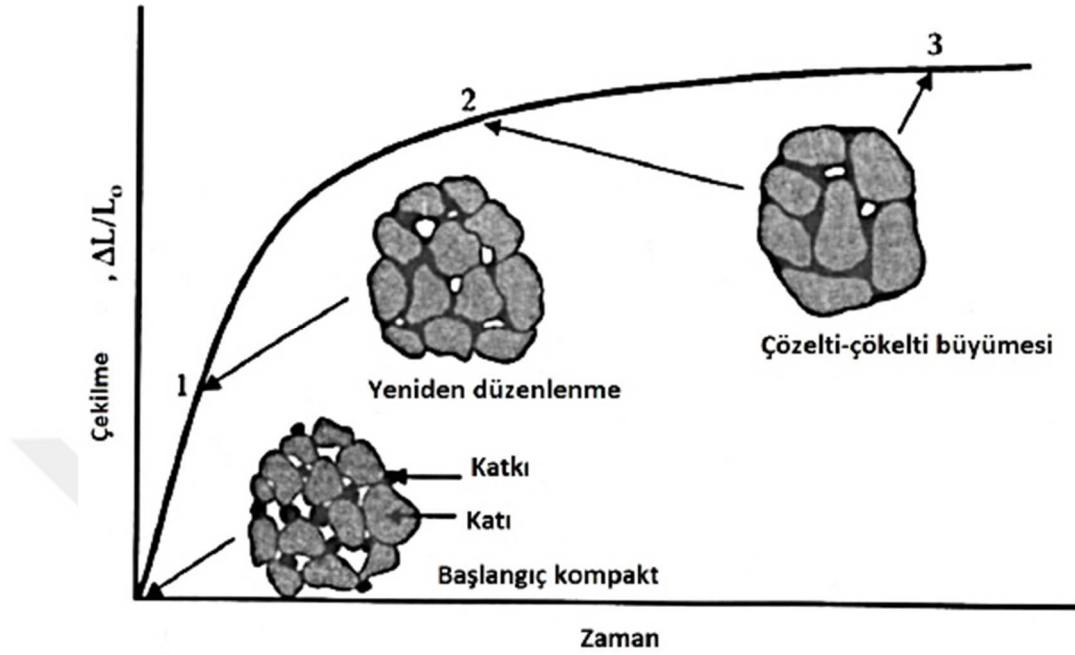
Sıvı faz sinterlenmesi, bir toz kompaktı içerisinde bir veya daha fazla bileşenin ergimesi sonucu sıvı faz oluşturmasıyla tanımlanmaktadır. Sıvı faz sinterlemesi geniş aralıklar boyunca ergiyen alaşımların ve kompozitlerin üretilmesi aşamasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sıvı faz olduğu zaman, katı partikülleri kaplar veya ıslatır, bu da tanecikleri bir araya getirerek yoğunlaşmayı teşvik eden güçlü kapiler kuvvetlerin oluşmasına yol açmaktadır. Oluşan sıvı direk olarak yüksek difüzyon hızlarına bağlıdır. Bu durum da hızlı sinterleme ve düşük sinterleme sıcaklıkları ile sonuçlanmaktadır. Sonuç olarak ortaya çıkan ürün istenilene uygun özellikte üretilmiş bir kompozittir. Sıvı faz sinterleme yöntemi ticari proseslerde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır[77].

Sinterleme işlemi sırasında oluşturulan sıvı faz içeriğinin katıyı ıslatması ile taneleri birarada tutmaya yarayan kapiler kuvvetler oluşur. Kapiler kuvvet;

$$P = \frac{\gamma_{LV}}{p} \quad (3.3)$$

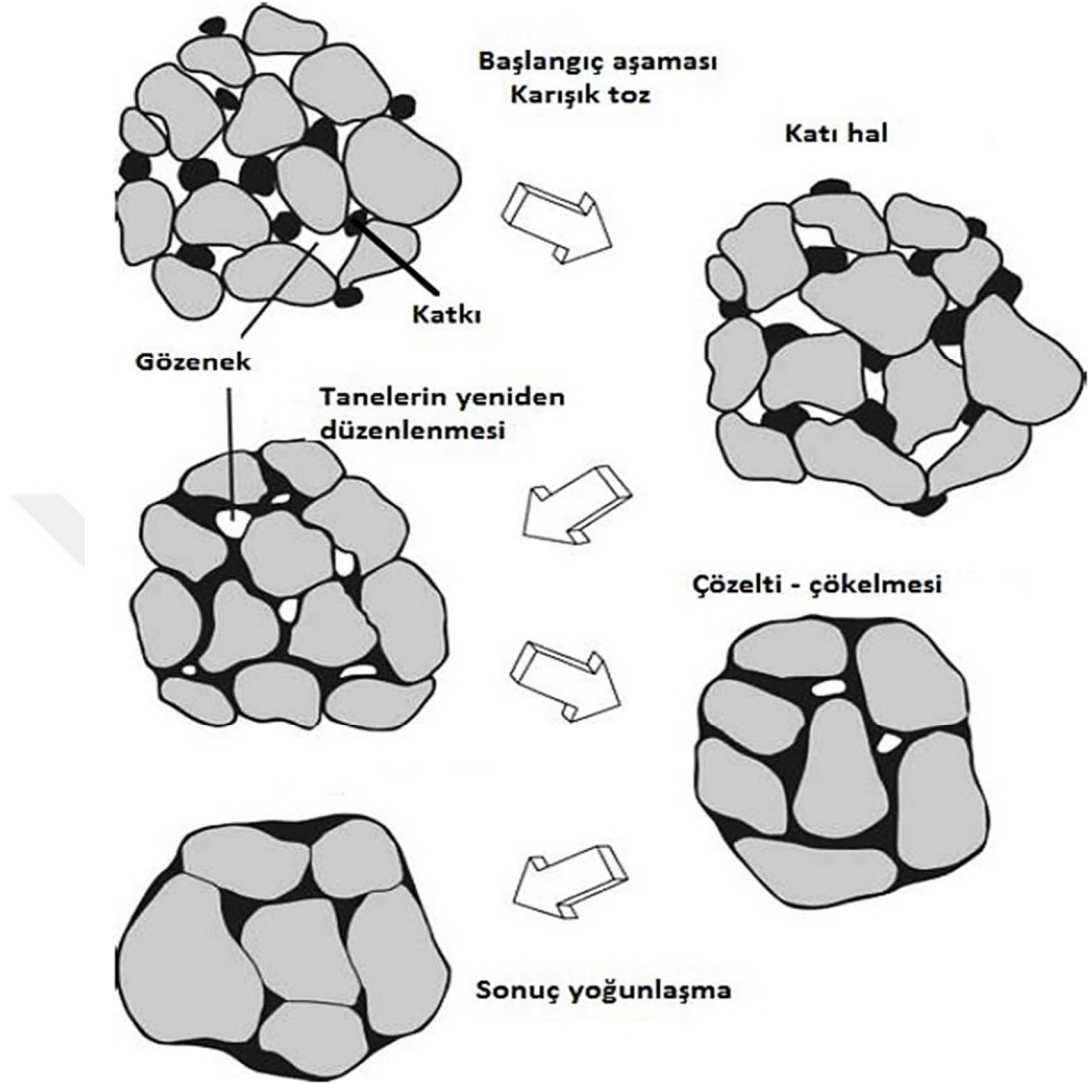
eşitlik 3.3'de ifade edilmektedir. Burada 'P' kapiler kuvvettir, ' γ_{LV} ' sıvı-buhar arayüzey enerjisidir ve 'p' eğrilik yarıçapıdır. Brinker ve Scherer'e göre tipik olarak sıcak presleme sırasında kullanılan yaklaşık 30 MPa'lık bir dış basınca kıyasla, gözenek çapı yaklaşık 4 nanometre olduğunda 150 MPa kadar yüksek kapiler basınçların elde edilebileceğini ifade etmişlerdir[78].

Sinterleme işleminin ısıtma evresinde katı olarak bulunan tanecikler katı faz sinterlenmesine maruz kalırlar. Katı-sıvı çözünürlük ilişkilerine bağlı olarak farklı mikroyapı gelişim yolları mümkündür. Sıvı oluşumunda genel şart katıyı ıslatmasıdır. Yeni bir sıvı oluştuğunda katı tanecikleri arasına nüfuz ederek sinter bağlarını çözer ve tanelerin yeniden düzenlenerek gerçekleşmesini sağlar. Katı taneciklerin sıvının içerisindeki çözünürlüğü yüzünden, sıvının taşınma hızını arttırması sonucu yoğunlaşma ve tane büyümesi işlemi hızlı bir şekilde gerçekleşir. Sıvı faz sinterleme prosesindeki tipik çekilme eğrisi Şekil 3.6'da verilmiştir. Sinterleme işleminde sıvı fazın miktarı ve yerinin önemli bir etkisi bulunmaktadır. En etkili olan ise katı taneciklerin arasına sıvı fazın yerleşmesidir. Sonuç olarak, kaplanmış tozlar ideal bir başlangıç noktası oluşturur[79].



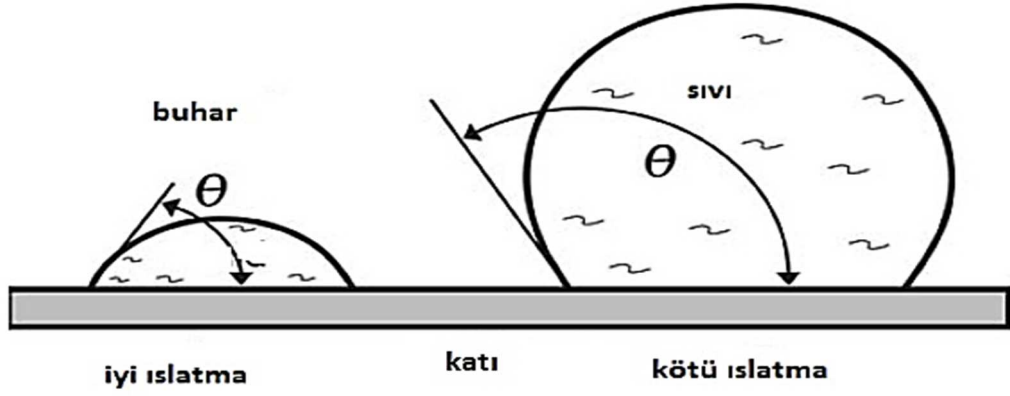
Şekil 3.6 Sıvı faz sinterlemenin üç aşaması için şematik çekilme eğrisi [79]

Sıvı faz sinterleme işleminin yüksek sıcaklık aşaması sırasında yapıda bulunan sıvı faz hızlı bir şekilde yoğunluk artışı ve tane büyümesinin gerçekleşmesi sağlar. Başlangıç aşamasında katı parçacıkları ıslatan sıvı varlığı, parçacıklar üzerine kapiler kuvvetler uygulayarak parçacıkların yeniden düzenlenmesine sonucu yoğunluk artışı gerçekleşir. Parçacıkların yeniden düzenlenmesi nedeniyle oluşan yoğunluk artışı, oluşan sıvı fazın miktarına, parçacıkların büyüklüğüne ve katının sıvı faz içerisindeki çözünürlüğüne direkt olarak bağlıdır. Sıkıştırılan kütle içerisindeki gözenek miktarının azalması ile sıvı fazın akışı güçleşir. Bu yüzden yoğunlaşma hızı giderek azalmaktadır. Belirli bir aşamadan sonra ise çözünürlük ve difüzyon gibi parametreler daha aktif rol oynar. Bu parametrelerin aktif hale gelmesinden sonra, çözünme ve tekrar çökeltme safhasına geçilir. Bu safhada ise Ostwald olgunlaşması ve tane şekli oluşumu, difüzyon kontrollü işlemler olarak gerçekleşirler ve yoğunlaşma ve tane büyümesine katkıda bulunurlar. Bu işlemlerin gerçekleşebilmesi için katının sıvı fazda çözünebilir olması gerekir. Sıvı faz sinterlenmesi prosesinde meydana gelen yoğunlaşma aşamaları Şekil 3.7’de verilmektedir [79].



Şekil 3.7 İki farklı toz karışımı için sıvı faz sinterleme aşamaları [79]

Sıvı faz sinterlenmesi işleminde sıvı oluşumu gerçekleştiği zaman mikroyapı katı, sıvı ve buhar fazlarını içermektedir. Katı fazların üzerine yayılan sıvı, sistemde bulunan katı buhar arayüzeyinin sıvı-katı ve sıvı buhar arayüzeyleriyle yer değiştirmesine sebep olur. Temas açılarına göre belirlenen iyi ve kötü ıslatma durumuna örnek Şekil 3.8'de verilmiştir. Sıvı fazın katıyı kolay bir şekilde ıslatması için düşük yüzey gerilimini sahip olması gerekirken, kötü ıslatmaya sahip sıvılar yüksek yüzey gerilimine sahiptir ve büyük temas açısı oluştururlar[79].



Şekil 3.8 Katı ve sıvı arasındaki ıslatma davranışı [79]

3.4 Basıncısız ve Basıncı Yardımıyla Sinterleme

Sinterleme işlemi, sinterlemesi istenen ürüne genellikle yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanması ile gerçekleşir. Bu yöntem konvansiyonel(geleneksel) sinterleme yöntemi olarak bilinir ve bu işlem uygulanırken dışarıdan ekstra olarak basınç uygulanmaz. Bu sinterleme yönteminin aksine bazı zorlu uygulamaların sinterleme prosesi esnasında dışarıdan basınç uygulanarak sinterleme işlemi gerçekleştirilir. Sinterleme;

-Basıncısız sinterleme: Isıl işlem esnasında dış basınç uygulanmayan yöntem,

-Basıncı destekli sinterleme: Isıl işlem esnasında dış basınç uygulanan yöntem,

olarak iki ana başlık altında toplanır. Basıncı destekli sinterleme işleminde, uygulanan basınçlar tek yönlü ya da izostatik basınç olarak farklı türde uygulanabilirler. Basıncı kullanılarak yapılan sinterleme işlemleri, genellikle sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme uygulanarak gerçekleştirilirler. Basıncı etkisiyle gerçekleşen sinterleme işlemlerinde, uygulanan basınç ile tane büyüme hızında herhangi bir değişiklik olmadan partiküller arasındaki temas basıncı artırılır ve bu durum yoğunlaşma için bir itici güç oluşturmaktadır[80].

Basıncı destekli sinterleme işlemi için yüksek sinterleme sıcaklıklarına dayanıklı, basınç uygulama kapasitesine sahip özel ekipmanlara sahip cihazlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzden bu tarz uygulamalar özel malzemelerin üretiminde kullanılan pahalı yöntemler olarak bilinmektedir [72].

4. LİTERATÜR TARAMASI

Lin ve ark, yapmış oldukları çalışmada ağırlıkça % 3-5-8 seviyelerinde Al_2O_3 katkısı içeren silisyum karbür esaslı malzemelerin üretimini, 1450-1800°C sıcaklık aralarında sinterlediklerini ve alçı kalıba döküm yöntemi kullanarak ürettiklerini ve sinterlenmiş silisyum karbür malzemelerin lineer büzülmesi, bulk yoğunluğu ve gözenek boyutu sinterleme sıcaklığı ve katkı içeriklerinin artmasıyla arttığını rapor etmişlerdir[81].

Agnieszka ve ark, yapmış oldukları çalışmada silisyum karbür esaslı sulu süspansiyon oluşturmuş ve alçı kalıba döküm yöntemi ile şekillendirmiş ve bu işlemi gerçekleştirirken ağırlıkça %10'luk 3:2 bir oranda Al_2O_3 ve Y_2O_3 katkı tozları kullanmış ve %30 oranında katı yükleme ile pH değeri 8,5 olarak ifade etmişler ve 2050°C'de silisyum karbür esaslı seramiklerin üretimini gerçekleştirdiklerini rapor etmişlerdir[82].

Zhou ve ark, yapmış oldukları çalışmada reaksiyon bağlı silisyum karbür seramiklerin üretimi için bir kürlenme katalizörü ile birleştirilmiş bir fenolik reçine ve furfuril alkolün sulu olmadan yeni bir jelleşme yöntemi geliştirilerek yüksek mukavemete sahip yoğun silisyum karbür seramik parçaların 1700°C'de minimum 30 dakika süreyle vakum altında üretildiğini rapor etmişlerdir[83].

Li ve ark, yapmış oldukları çalışmada başlangıç tozu olarak ticari kalitede silisyum karbür ve petrol koku kullanarak döküm çamuru süspansiyonu hazırlamışlar ve petrol koku ve iki çeşit silisyum karbür tozu içeren üçlü süspansiyon, sadece iki çeşit silisyum karbür tozu içeren ikili süspansiyondan daha yüksek viskozite sergilediğini ve alçı kalıba döküm yöntemi ile SiC/C seramiklerinin 1550°C'de vakum altında süre belirtmeksizin üretildiğini rapor etmişlerdir[84].

Shuang ve ark, yapmış oldukları çalışmada reaksiyon bağlı silisyum karbür kompozitlerinin üretiminde kullandıkları karbon partiküllerinin ve karbon fiberin içerik artışı ile mikroyapı değişimini ve mekanik davranışı incelenmesi için kompozitleri alçı kalıba döküm yöntemi ve sıvı silisyum infiltrasyonu kullanarak üretildiğini ve tavlama işlemi uygulayarak kırılma tokluğunun %49 oranında arttığı rapor etmişlerdir[85].

Kannan ve ark, yapmış oldukları çalışmada ticari silisyum karbür tozlarının deiyonizide sudaki çeşitli tane büyüklüklerindeki davranışlarının 2-11 pH değerleri arasındaki değerlerdeki değişimleri ve bu pH aralıklarında hazırlanan farklı tane büyüklüklerine sahip silisyum karbür tozların incelenerek 7-10 pH değerleri arasında daha orta ve iyi bir dağılım gösterdiğini rapor etmişlerdir[86].

Jung ve ark, yapmış oldukları çalışmada ikili bir silisyum karbür ve karbon karası sisteminde, farklı gözeneklilik ve gözenek büyüklüğü dağılımına sahip yaş döküm numunelerinin alçı kalıba döküm yöntemi ile şekillendirilmesini ve buna ek olarak pH analizleri ile farklı sonuçların belirlenerek numunelerin 1600°C'de vakum altında 20 dakika süreyle reaksiyon bağlı silisyum karbür seramiklerinin sinterleme işleminin gerçekleştirildiğini rapor etmişlerdir[87].

Song ve ark, yapmış oldukları çalışmada reaksiyon bağlı silisyum karbür kompozitlerinin üretilmesi için sıvı silisyum infiltrasyonun teşvik edilmesi adına multimodal parçacık büyüklüğü dağılımına sahip bor karbür toz karışımları kullanılarak yeni bir stil kapiler kanal imalini ve bu metod kullanımı ile silisyum karbür kompozitlerinin mikroyapısının ve mekanik özelliklerinin önemli ölçüde iyileştirildiği rapor etmişlerdir[88].

Li ve ark, yapmış oldukları çalışmada farklı tane boyutlarına sahip silisyum karbür tozları ve petrol koku tozu belirli oranlarda karıştırılarak süspansiyonun 9.5 pH değerinde ayarlandığı ve hazırlanan süspansiyonun geleneksel alçı kalıba döküm yöntemi ile 300 mm yüksekliğe ve 3,5 mm kalınlığa sahip yaş numunenin elde edildiği ve elde edilen numunenin 1550°C'de vakum altında herhangi bir zaman belirtilmeden sinterleme işleminin yapıldığı rapor edilmiştir[89].

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde genellikle silisyum karbür esaslı seramiklerin şekillendirmesinde alçı kalıba döküm yönteminin kullanıldığı ve bu yöntemin özellikle pota ve kroze tarzındaki ticari ürünlerin üretimde tercih edildiği tespit edilmiştir. Silisyum karbür esaslı seramiklerin sinterlemesi aşamasında ise genellikle silisyum karbür tozunun petrol koku ve/veya karbon karası ile beraber kullanılarak üretildiği belirlenmiştir. Fakat üretimde başlangıç tozları olarak kullanılan silisyum karbür ve petrol koku tozları karışımına ek olarak sinterleme katkı maddeleri eklentisi ile yapılan herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Hammadde ve SiC Esaslı Seramiklerin Karakterizasyon Aşamaları

5.1.1 Mikroskop analizleri (SEM-STEM)

Deneysel çalışmada kullanılan başlangıç saf SiC tozunun, tüm zaman parametreleri boyunca öğütülen tozların, lineer intercept methodu ile tane boyutları analizleri, öğütülen tozların dökümü ve sabit sıcaklıkta (1700°C) sinterlenmiş farklı bileşimlere sahip SiC esaslı seramiklerin tane yapısı,tane şekli,faz analizleri ve yüzey yapılarının mikroyapısal analizleri taramalı elektron mikroskobu kullanılarak (FEG-SEM, Tescan Mira3 XMU, Czechia), gerçekleştirilmiştir.

SEM numuneleri 15-20 kV hızlandırıcı voltajda ikincil elektron detektörü (SEI) ve geri saçılımlı elektron görüntüsü (BEI) teknikleri kullanılarak, SiC esaslı seramiklerin yüzeyleri incelenmiştir. Sinterlenmiş numuneler mikro yapı incelemeleri için metalografik olarak 800, 1000 ve 1200 kumluk zımparalarla hazırlanmıştır. Kaba zımparalama işleminin ardından gliserin içinde seyreltilmiş 1 um'lik bir elmas pasta yardımıyla ile parlatma işlemine tabi tutularak, %25'lik HF dağlama ajanı ile dağlanmıştır.

Metalografik olarak uygun şekilde hazırlanan seramik numunelerin, üzerinde herhangi bir kirliliğin bulunmaması için 30°C'de hazırlanan ultrasonik banyo ile 30 dk süre ile temizlenmiştir. Yapılan mikroskop incelemeleri için sinterlenmiş seramik ve toz numuneler öncelikle, alüminyum numune tutucu üzerine karbon bant kullanılarak yapıştırıldıktan sonra, SEM analizlerinde yüzey iletkenliğini sağlamak için, altın/paladyum alaşımı ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi 4 mA'lik akım verilerek ortalama 3 dakika boyunca, Polaron Range Sputter Coater-SC7620 Model kaplama cihazında yapılmıştır.

5.1.2 X-Işını floresans spektrometresi analizleri(XRF)

Yapılan deneylerde kullanılan enerji dağılımlı X-ışını floresans analizi sıvı, katı,toz her çeşit numunede elementel analiz yapmak için kullanılan en iyi analitik tekniklerden birisidir. Periyodik tabloda sodyumdan (Na-11) uranyuma (U-92) kadar

olan elementel içerikleri yüzde ve ppm seviyesinde yüksek hassasiyetle verebilmektedir. Çalışmalarda kullanılan saf başlangıç tozlarının, zaman parametreleri boyunca öğütülen tozların, dökümü yapılan ve sabit sıcaklıkta (1700°C) sinterlenmiş seramik numunelerin elementel analizleri(%) yapılmıştır.

Yukarıdaki kısımda da bahsedilen tozların ve numunelerin analizleri, polipropilen numune kaplarına konularak general metals ve mining modlarında 120 saniye süreyle X-ışını floresans(Thermo Scientific-niton XL3t gold+,USA) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.1.3 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizleri (FT-IR)

Seramik malzemelerin analizinde oldukça sık kullanılan FT-IR analizinin çalışma prensibi kızıl ötesi radyasyonun absorbe edilerek incelenen malzemelerin kimyasal bağlarındaki titreşimlerin (gerilme, bükülme veya büzülme) belirlenmesi olarak tanımlanabilir[90]. SiC esaslı seramik malzemelerin üretimi için öğütülen SiC tozunun, döküm çamuru hazırlamada kullanılan tozların analizi Eco-ATR Bruker marka cihaz ile yapılmıştır. Döküm çamurunun hazırlandıktan sonra, içerisinde ana bileşenler olarak bulunan SiC ve katkı tozlarının yapılarında meydana gelen değişimler gözlemlenmiştir. Bahsedilen değişimler yapıda bulunan su molekülleri, OH⁻ ve C⁻ grupları ve yapısal bağlarda olması muhtemel değişimler olarak açıklanabilir. Yapıda bulunan fonksiyonel grupların belirlenebilmesi için daha önceden belirlenmiş olan ve bu gruplara ait olduğu bilinen infrared bantlarla açıklanabilir.

5.1.4 Faz analizleri ve latis parametresi-kristalin boyutları (XRD)

SiC esaslı seramik malzemelerin üretiminde kullanılan başlangıç tozlarının ve öğütme işlemine tabi tutulan SiC tozunun, sitokiyometrik oranlarda karıştırılan tozlardan hazırlanan döküm çamurunun faz analizleri yapılmıştır. Bu işlemlere ek olarak sabit sıcaklıkta sinterlenen (1700°C) seramik malzemelerin kristal yapılarında meydana gelebilecek değişimlerin gerçekleşip gerçekleşmediği ve seramik malzeme içerisine yapılan farklı oksit katkıları sonucu yapıda meydana getirdiği değişimler X-ışını analizi ile gözlemlenmiştir.

X-ışını analizleri RIGAKU D/MAX/2200/PC marka x-ışınları difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. RIGAKU 2200 difraktometresinde ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ dalga boyu Cu K- $\alpha/40 \text{ kV}/40 \text{ mA}$) x-ışını kırınım paternleri, 20° - 90° arasındaki yansıma açılarında ($2\theta^\circ$) alınmıştır.

Saf başlangıç tozlarının ve üretilen seramik numunelerin, fazları x-ışınları difraksiyon paternlerinden hazır programlar kullanılarak tespit edilmiştir. Fazların analizleri tespit edilirken X'pert Highscore ve MDI Jade 6 analiz programları kullanılmıştır.

Farklı kompozisyonlarda üretimi yapılan seramik numunelerin, kristalin boyutları XRD analizlerindeki (110) pikleri kullanılarak, Scherrer's formülü yardımıyla hesaplanmıştır. Malzemenin yaklaşık kristalin boyutları, XRD görüntülerinde maksimum pikin bulunduğu bölgeden Scherrer denklemi yardımıyla hesaplanabilmektedir. Malzemenin yaklaşık kristal büyüklüğünün hesaplanması için kullanılan Debye Scherrer denklemi, Eşitlik 5.1'de verilmiştir.

$$\beta = \frac{K \lambda}{t \cos \theta} \quad (5.1)$$

Yukarıda verilen denklemde β , X-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliği, $K(1)$ değeri düzeltme faktörü, λ kullanılan x-ışınının dalga boyu, t kristal büyüklüğü, θ düzlemin gözlemlendiği Bragg açısıdır.

5.1.5 Yoğunluk ve gözeneklilik ölçümleri

Sabit sıcaklıkta (1700°C) sinterlenerek üretilen farklı bileşimlerdeki SiC esaslı seramik malzemelerin yoğunluk ölçümleri, Archimed's prensibe göre Shimadzu marka hassas terazide yapılmıştır. Bu yöntemde 8 saat boyunca sinterlenen SiC esaslı seramik numunelerin ağırlıkları sabit hale gelene kadar etüvde kurutulmuştur.

Bu işlemin devamında kurutulan numuneler hassas terazi tartılmış (W_k) ve kapalı bir erlen içerisine konarak 1 saat boyunca vakum altında bekletilmiştir. Yapılan bu işlem esnasında vakum yardımıyla seramik numunelerin içerisindeki gözeneklerin su ile dolması sağlanmış ve özel olarak hazırlanan düzenek yardımıyla su içerisindeki asılı ağırlıkları tartılmıştır (W_a). Bu işlem sonucunda ağırlığı sabit olarak gözlemlenen numuneler sudan çıkarılarak ve yüzeyinde bulunan fazla su, peçete yardımıyla silinerek temizlenmiştir. Bu işlemin hemen sonrasında numuneler hızlı bir şekilde

hassas terazide tekrar tartılmıştır(W_d). Tartım işlemlerinin sonucunda aşağıda verilen formülden (Eşitlik 5.2) yararlanılarak numunelerin bulk yoğunlukları(d_b) hesaplanmıştır[90].

$$\text{Bulk yoğunluk } (d_b) = \frac{W_k}{W_d - W_a} \times d_s \quad (5.2)$$

Yukarıdaki formülde bahsedilen d_s tartım işleminde kullanılan sıvının yoğunluğudur. Tartım işlemi boyunca deneylerde saf su kullanılmış ve tüm hesaplama işlemlerinde saf suyun sıcaklığı termometreyle ölçülerek o sıcaklıktaki yoğunluğuna dikkat edilmiştir. Sinterlenen SiC esaslı seramik numunelerin toplam gözeneklilik oranı (%) oranları elde edilen bu verilerin doğrultusunda, aşağıda verilen Eşitlik 5.3'de ki formüle göre hesaplanmıştır (ISO 10545-3, 1991) [106].

$$(\%) \text{ Görünür porozite} = \frac{W_D - W_K}{W_D - W_A} \times 100 \quad (5.3)$$

Yukarıda bahsedilen formülasyonlarda;

W_K = Kuru numunenin havadaki ağırlığı (g)

W_A = Su ya da sıvı emdirilmiş numunenin su içindeki asılı ağırlığı (g)

W_D = Su ya da sıvı emdirilmiş (doymuş) numunenin havadaki ağırlığı (g)

$\rho_{\text{sıvı}}$ = Kullanılan sıvının (genellikle su) yoğunluğu

Toplam porozite değerini hesaplamak da mümkündür. Bunun için katının teorik yoğunluğundan ve Eşitlik 5.4'dan yararlanılmaktadır.

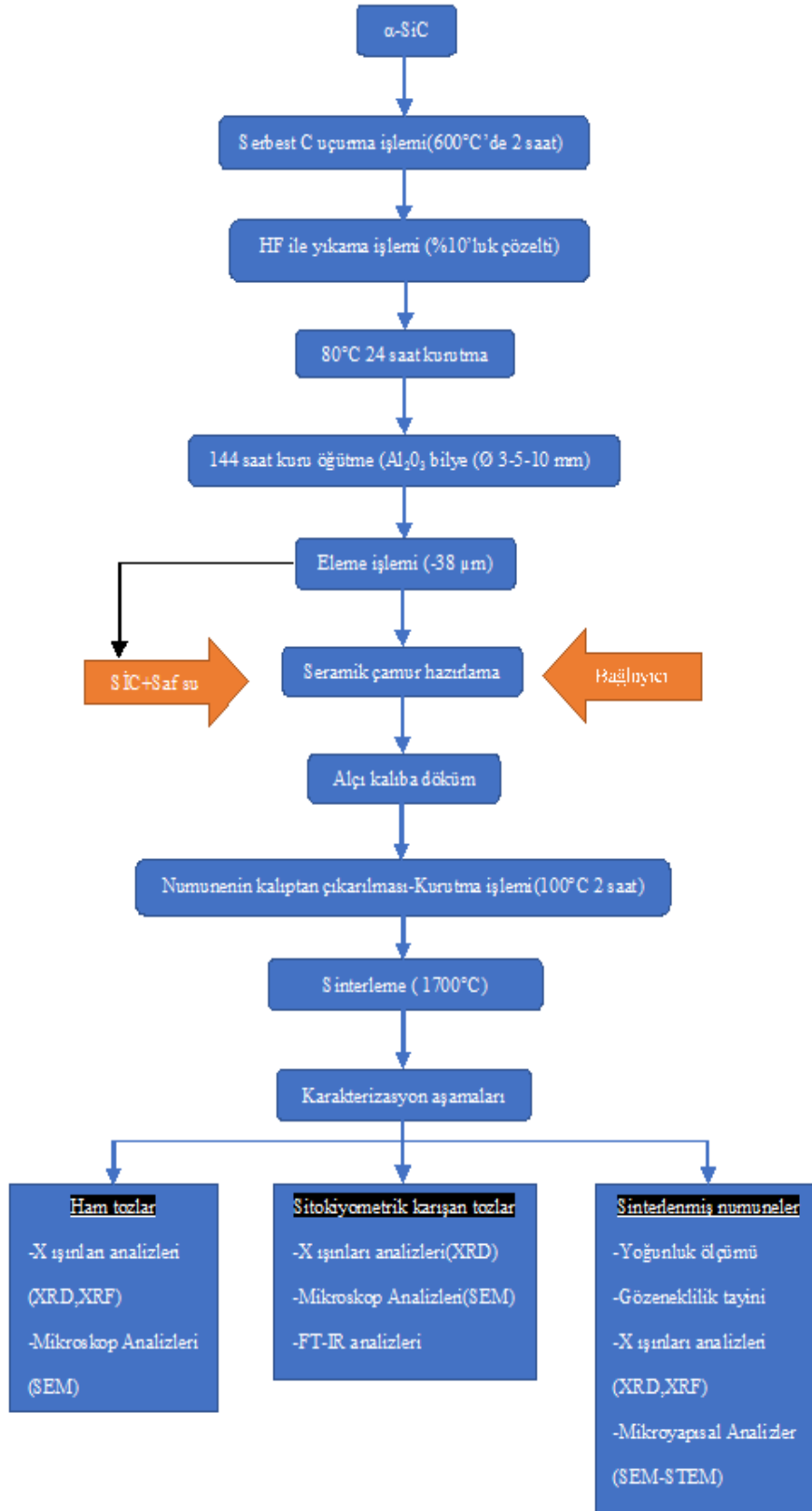
$$\text{Toplam porozite } (\%) = 1 - \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{teorik}}} \times 100 \quad (5.4)$$

5.2 Yöntem ve Çalışma Programı

Bu tez çalışmasında ilk olarak ticari olarak temin edilen α -SiC tozunun analizleri incelenmiştir. Sonraki aşama da ise α -SiC tozunun öğütme potansiyeli çalışılmıştır. Bu aşamaları takiben SiC esaslı seramiklerin alçı kalıba dökümü yöntemi ile katkısız ve farklı katkı tozları kombinasyonları ile üretimi gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmada özellikle SiC'ün dökülebilirliği ve buna ek olarak Al_2O_3, Y_2O_3, CaO katkı tozlarının, SiC'ün sinterlenebilirliği üzerine etkisinin belirlenmesi hedeflenmiştir. SiC esaslı seramiklerin üretiminde katkı maddelerine bağlı olarak gerçekleşen fazların analizleri, değişen yoğunluk ve gözenek miktarları, mikroyapısal gelişimi ve karakterizasyonları incelenmiştir.

SiC esaslı seramik malzemeler katkısız ve katkılı olmak üzere, basınç yardımı olmadan konvansiyonel(geleneksel) sinterleme yöntemi ile üretilmiştir. Çalışmaların gerçekleştirilmesinde izlenen işlemlerin adımları şematik olarak Şekil 5.1'de görülmektedir.

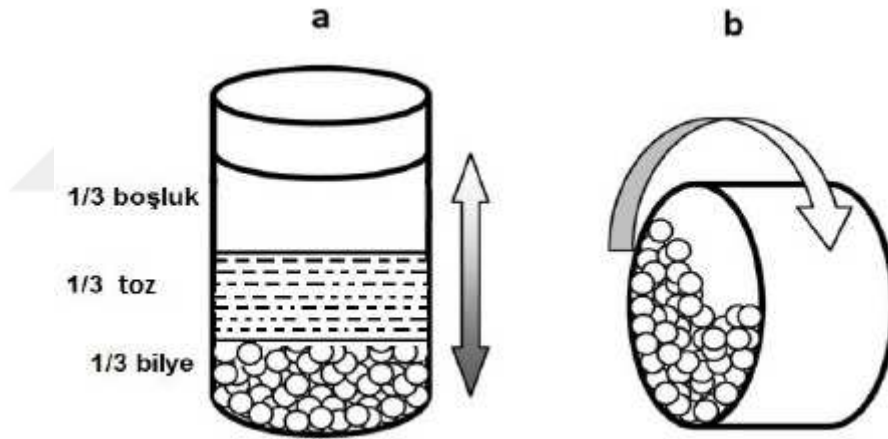


Şekil 5.1 SiC esaslı seramiklere ait deneysel çalışma programı

5.3 SiC Esaslı Seramik Malzemelerin Üretimi

5.3.1 Silisyum karbür tozunun öğütme işlemi

Deneysel çalışmaların başlangıç aşamasında SiC tozunun daha ince tane boyutlarına getirebilmesi için öğütme işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Bu işlem için ilk olarak, 0,001g'lık hassasiyete sahip olan terazide uygun bileşim oranlarında tartılmıştır. SiC tozu ve alüminyum oksit(Al_2O_3) bilyeler tartıldıktan sonra toplam hacime uygun bilyeli karıştırma kabına (Al_2O_3 kap) konulmuştur. Bu işlem sonrası bilyeli değirmende 144 saat süreyle 200dev/dk'da kuru öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi 3 mm, 5 mm ve 10 mm çaplı Al_2O_3 bilyeler kullanılarak, toz / bilye oranı hacimce 1/3 olacak şekilde ayarlanmıştır. Bilye miktarı ise kabın hacminin 1/3'ü olacak şekilde ayarlanmıştır. Şekil 5.2'de öğütme işlemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.2 Toz bilye karışımının durumu (a) toz : bilye oranı, (b) öğütme işleminde bilyeli değirmenin dönme prensibi

SiC tozunun öğütme işlemi sırasında, sırasıyla 6-12-24-48-72-96-120-144 saat boyunca öğütme zaman parametreleri belirlenmiştir. Belirlenen tüm zaman parametreleri esnasında bilyeli değirmen durdurularak, steril bir ortamda her bir öğütme zamanı için 2'şer gram numune örnekleri alınmıştır. Alınan toz örneklerin SEM, XRF ve XRD cihazları ile analizleri yapılmıştır.

5.3.2 Silisyum karbürün HF ile etkileşim işlemi

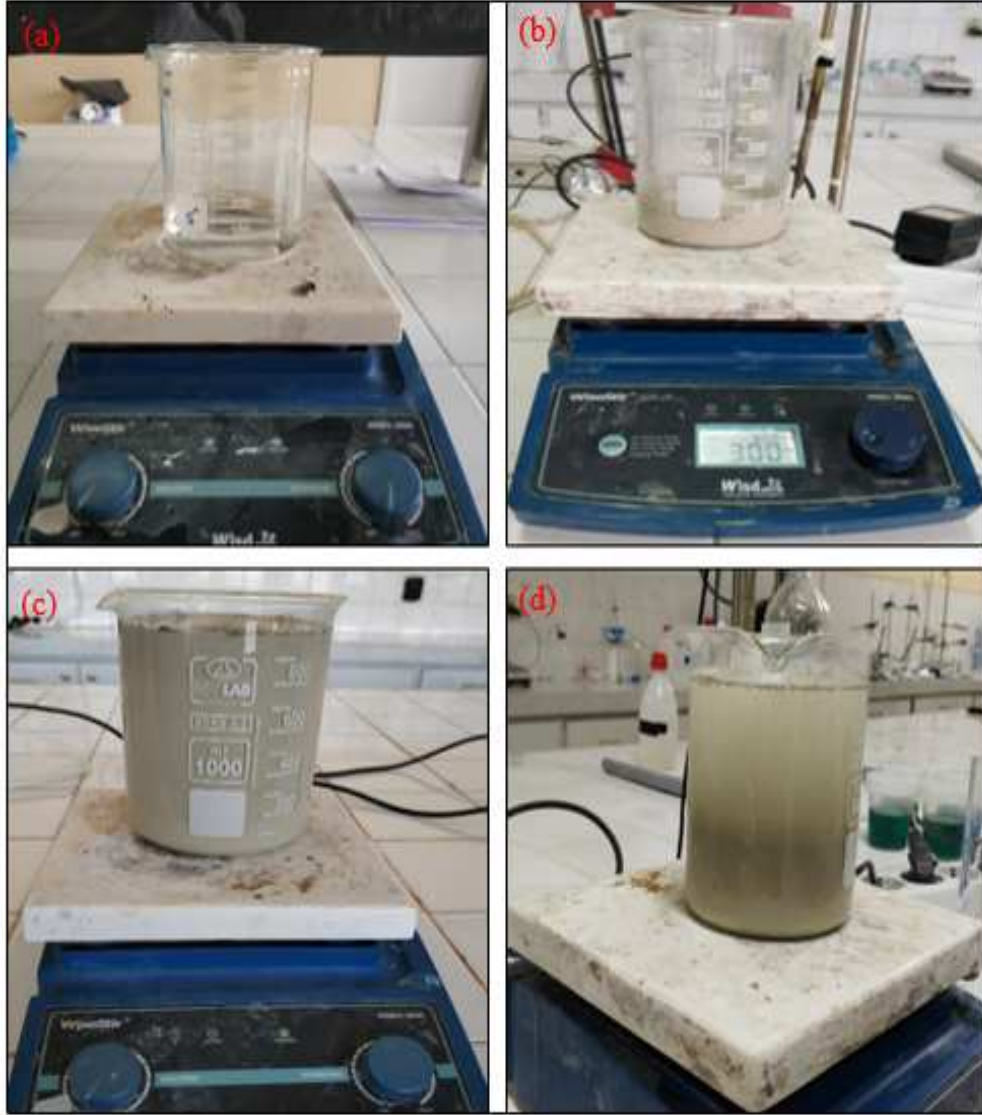
İlk öğütme işlemi yapılan SiC tozuna herhangi bir ön işlem uygulanmamıştır. Bu aşamada ise SiC tozunun öğütülme potansiyelinin daha iyi bir seviyede olabilmesi için bazı ön işlemler uygulanmıştır. Bu işlemler sırasıyla, tozun içerisinde bulunan serbest C uçurma işlemi ve HF ile etkileşimi sonucu temizleme işlemidir.

İlk olarak, serbest C uçurma işlemi için 0.001g'lık hassasiyete sahip olan terazide tartılan SiC tozu, Al₂O₃ krozelerin içerisine konularak, 600°C 'de 2 saat süreyle fırında bekletilerek serbest C uçurma işlemi yapılmıştır. Uçurma işlemi tamamlandıktan sonra tozlar fırından alınmıştır. Fırından alınan SiC tozu, bir sonraki işlem olan HF ile temizleme işlemi için hazır hale gelmiştir.

HF ile temizleme işlemi için ilk olarak saf su ve HF'den oluşan hacimce %10'luk derişime sahip HF çözeltisi 400 ml beherde hazırlanmıştır. %10'luk HF çözeltisi, manyetik karıştırıcıda manyetik balık yardımıyla 20 dakika boyunca 300 rpm de beher içerisinde karıştırılarak hazırlanmıştır. Daha sonra ise SiC tozu çözeltiliye azar azar eklenmiş ve 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. Bu işlemin devamında ise karışımın yıkama işleminine geçilmiştir.

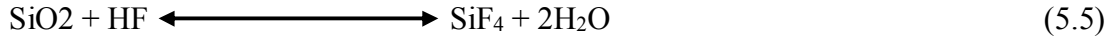
Hazırlanan karışıma yıkama işlemi için saf su eklenerek, 10 dakika boyunca karıştırılmış ve bu işlemden sonra manyetik karıştırıcı durdurularak SiC tozunun dibe çökmesi beklenmiştir. Dibe çökme işlemi tamamlandıktan sonra karışımın üzerinde oluşan empüriteler dökülerek uzaklaştırılmıştır.

Yıkama işlemi 5'er kez tekrar edilmiştir. Bu işlemler tamamlandıktan sonra SiC tozu etüve konularak 80°C'de 24 saat kurutulmuştur. HF ile SiC'ün temizleme işleminin görüntüleri şekil 5.3'de verilmiştir.

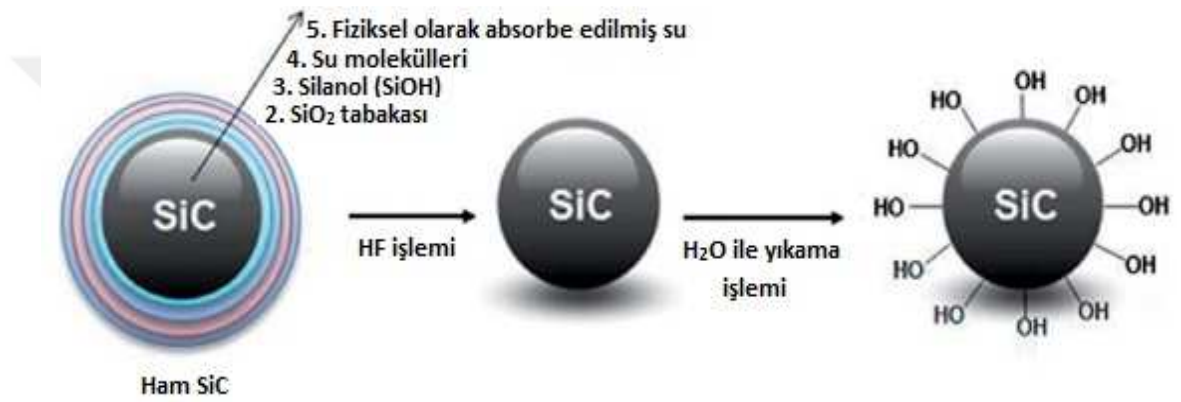


Şekil 5.3 SiC tozunun HF ile temizleme işlemleri a) %10 derişimli HF çözeltisi b) %10'luk HF çözeltisi + SiC tozu karışımı c)Yıkama işlemi d) Çöktürme işlemi sonucu oluşan empüriteler

Ham SiC tozunun HF ile temizleme işleminin yapılmasının nedeni, SiC partikülerinin üzerinde bulunan silisyum dioksit(SiO_2), silanol(SiOH) gibi tabakaların ve kirliliklerin öğütme potansiyelini engellemesidir. Bu tabakaların ve empüritelerin kırılarak uzaklaştırılması için yukarıda da bahsedildiği gibi ilk olarak, SiC tozunun içerisinde bulunan fiziksel su ve serbest C uçurma işlemi yapılmıştır. Bu işlemden sonra ise HF ile temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem esnasında oluşan reaksiyon eşitlik 5.5'de ifade edilmiştir.



HF ile ham SiC tozunun etkileşimi ve SiC tozunun üzerinde bulunan kirlilik ve tabakalar şematik olarak şekil 5.4’de ifade edilmiştir. SiC tozunun bu ön işlemlerden sonra, ilk öğütme işleminde olduğu gibi aynı zaman parametreleri kullanılarak ikinci öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. İlk yapılan ön işlemsiz öğütme ile farkının gözlemlenebilmesi için SEM, XRD, XRF cihazları yardımıyla analizleri yapılmıştır.



Şekil 5.4 Ham SiC tozunun HF ile etkileşiminin şematik gösterimi.

5.3.3 Alçı Kalıpların Hazırlanması

SiC esaslı seramik malzemelerin döküm yöntemi ile şekillendirilmesi için alçı kalıplar kullanılmıştır. Alçı kalıplar, seramik malzemelerin üretim sürecinde eski tarihlerden günümüze kadar gelen zaman zarfında, seramiklerin üretiminde kalıp malzemesi olarak sıklıkla tercih edilmektedir. Günümüzde oksitli/oksitsiz birçok seramik malzemenin slip döküm yöntemiyle üretim sürecinde alçı kalıplar kullanılmaktadır.

Alçı kalıpların hazırlanmasında yüksek saflığa sahip BMT marka kartonpiyer alçısı tercih edilmiştir. Kalıpların hazırlanmasına aşamasında, slip döküm yöntemi ile üretilmesi planlanan modeller, uygun bir plastik kalıp malzemesine ters bir şekilde yapıştırılmıştır. Bu işlemden sonra, her 100 ml su için 70 gr alçı tozu oranı belirlenerek, 0.001g’lık hassasiyete sahip olan terazide tartılmıştır.

Alçı tozu ve su karışımı farklı bir plastik derin bir kap içerisinde 10 dakika süreyle karıştırılarak, modellerin olduğu kalıplara dökülmüştür. 10 dakika beklendikten sonra alçı kalıplar, plastik kalıplardan çıkarılmıştır. Çıkarılan alçı kalıplar, 2 saat oda sıcaklığında beklendikten sonra etüve konularak 45°C’de 24 saat süreyle kurumaya bırakılmıştır. Seramik döküm yönteminde kullanılmak için hazırlanan kalıpların bazılarının görüntüsü Şekil 5.5’de verilmiştir.



Şekil 5.5 Seramik döküm için hazırlanan alçı kalıplar

5.3.4 Seramik döküm çamurunun hazırlanması, şekillendirilmesi ve sinterlenmesi

5.3.4.1 Katkı tozlarının hazırlanması

Seramik döküm çamurunun oluşturmasında öğütülmüş SiC tozunun haricinde bazı katkı tozları da kullanılmıştır. Sitokiyometrik olarak her bir bileşim için uygun miktarları hesaplanan alüminyum oksit (Al_2O_3), yitrium oksit (Y_2O_3) ve kalsiyum oksit (CaO) tozları 0.001g’lık hassas terazide tartıldıktan sonra toplam hacime uygun bilyeli karıştırma kabına (HDPE nalgene kap) koyulmuştur.

Bilyeli değirmende etil alkol içerisinde 24 saat süreyle 200 dev/dk’da yaş öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi 3-5-10 mm çaplı Al_2O_3 bilyeler kullanılarak toz karışımı: alkol: bilye oranı hacimce 1:2:3 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Bilye miktarı ise yine kap hacminin 1/3’ü kadar olacak şekilde ayarlanmıştır.

Karıştırma süresinin tamamlanmasından sonra, toz karışımları bilyelerden arındırılarak manyetik karıştırıcıya aktarılmıştır. Manyetik karıştırıcıda kontrollü olarak yapılan etil alkolün uzaklaştırılma işleminden sonra yaklaşık 24 saat süreyle, 80 °C’de etüvde kurutulmuştur.

5.3.4.2 Döküm çamurunun hazırlanması

Seramik döküm çamuru oluşturmak için ana bileşenler olarak 144 saat boyunca öğütülen SiC tozu ile 24 saat boyunca öğütülen katkı tozları kullanılmıştır. Döküm çamuru oluşturulurken kullanılan öğütülmüş SiC tozu ve katkı tozları, sitokiyometrik olarak hesaplanmış ve 0.001g’lık hassas terazide tartılmıştır. Tartılan tozlar, döküm çamuru oluşturulurken hacimce % 42 katı yükleme yapılacak şekilde belirlenmiştir. Hacimce % 42 katı yükleme yapılan tozların oranı, % 90 SiC ve % 10 katkı tozlarından oluşmaktadır. Tozların tartım işleminden sonra ağırlıkça % 0.3 derişime sahip, CMC-Na (karboksimetil selüloz-sodyum tuzu) çözeltisi hazırlanmıştır. % 0.3’lük CMC-Na çözeltisi saf su ortamında, manyetik karıştırıcı ve manyetik balık yardımıyla 30 dakika süreyle karıştırılarak hazırlanmıştır. CMC-NA tuzu, döküm çamuru oluşturmada hem dispersant hem de bağlayıcı olarak kullanılmıştır.

Bir sonraki işlemde ise manyetik karıştırıcı üzerinde hazırlanan, % 0.3’lük CMC-Na çözeltisine, hacimce % 42 katı (toz) yükleme işlemi yapılmıştır. Bu işlem, manyetik karıştırıcıda karıştırılmakta olan çözeltiye, sürekli olarak yavaş bir şekilde tozların eklenmesi ile yapılmıştır. Katı yükleme işlemine 30 dakika süreyle devam edilmiş ve karışım hazırlanmıştır. Bu işlemin devamında, manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilen karışımının, PH değerinin ve viskozitesinin ayarlanabilmesi için, amonyak (NH₃) ve nitrik asit (HNO₃) kimyasalları belirli miktarlarda eklenmiştir. Eklenen kimyasalların ardından süspansiyon karışımı 10 dakika süreyle daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Son işlemde ise manyetik karıştırıcıdan alınarak mekanik karıştırıcıya konulmuş ve 320 dev/dk’da 1 saat boyunca karıştırılarak döküm çamuru oluşturulmuştur. Döküm çamurunun hazırlanması için yapılan deneysel çalışmaların görüntüsü Şekil 5.6’da verilmiştir.



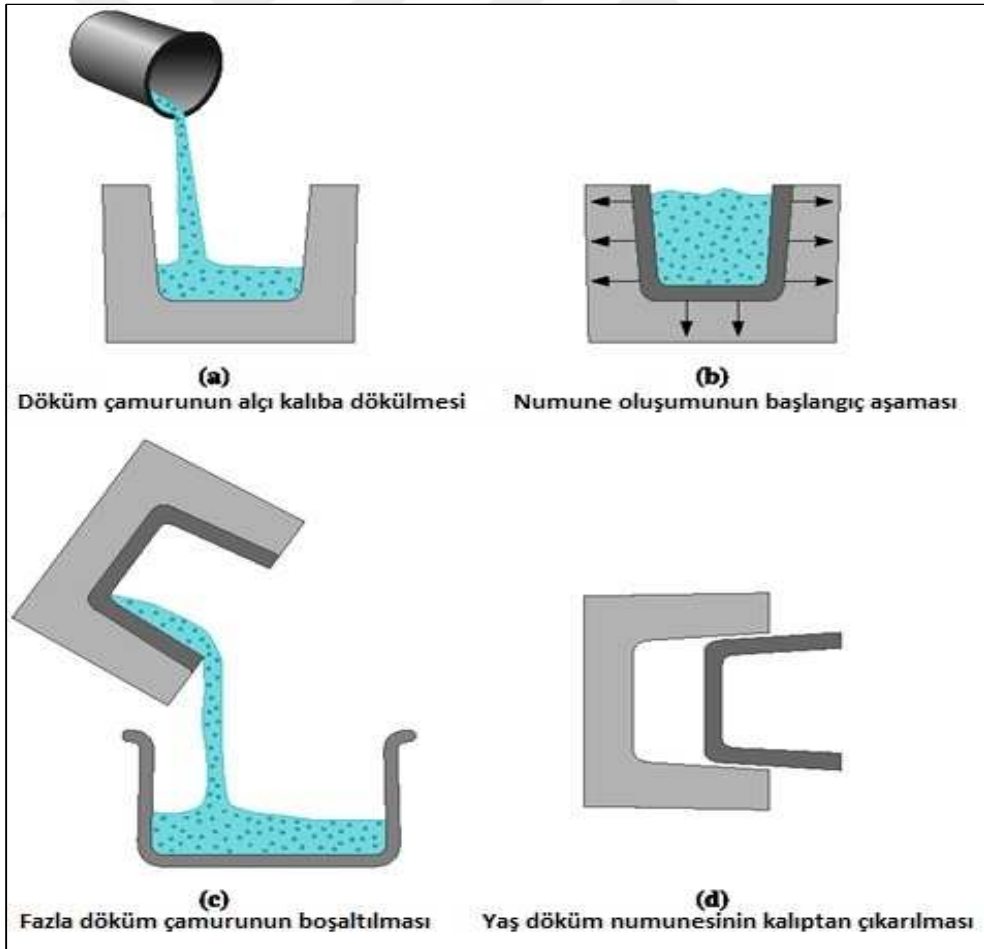
Şekil 5.6 Döküm çamurunun hazırlanması a) %0.3 derişimli CMC-Na çözeltisi b) CMC-Na çözeltisi ve SiC karışımı c) Kimyasalların eklentisinden sonraki görünümü d) Mekanik karıştırıcı ile döküm çamurunun oluşturulması

5.3.4.3 Döküm numunelerinin oluşturulması, şekillendirilmesi ve sinterlenmesi

Yapılan bu deneysel çalışmadan önce yukarıda da bahsedildiği gibi ilk olarak döküm çamuru hazırlanmıştır. Hazırlanan döküm çamuru karışımının içerisinde kullanılan tozların daha iyi birbiri ile etkileşim halinde olması için 24 saat yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Yaşlandırma işlemi, beherin içerisinde bulunan döküm çamurunun parafilm yardımıyla beherin üzerinin kapatılması ve 24 saat süreyle oda sıcaklığında bekletilmesi sonucu gerçekleştirilmiştir.

Bu işlemden hemen sonra, beherin içerisinde bulunan seramik çamuru, alçı kalıplara yavaş bir şekilde dökülmüş ve 2.5 dakika süreyle beklenmiştir. Bekleme esnasında döküm çamurunun, alçı kalıptaki çekmesi ve döküm numunesinin oluşumu gözlemlenmiştir. Bekleme süresinin sonuna gelindiğinde ise kalıbın içerisinde kalan fazla seramik çamur behere hızlı bir şekilde geri dökülmüştür.

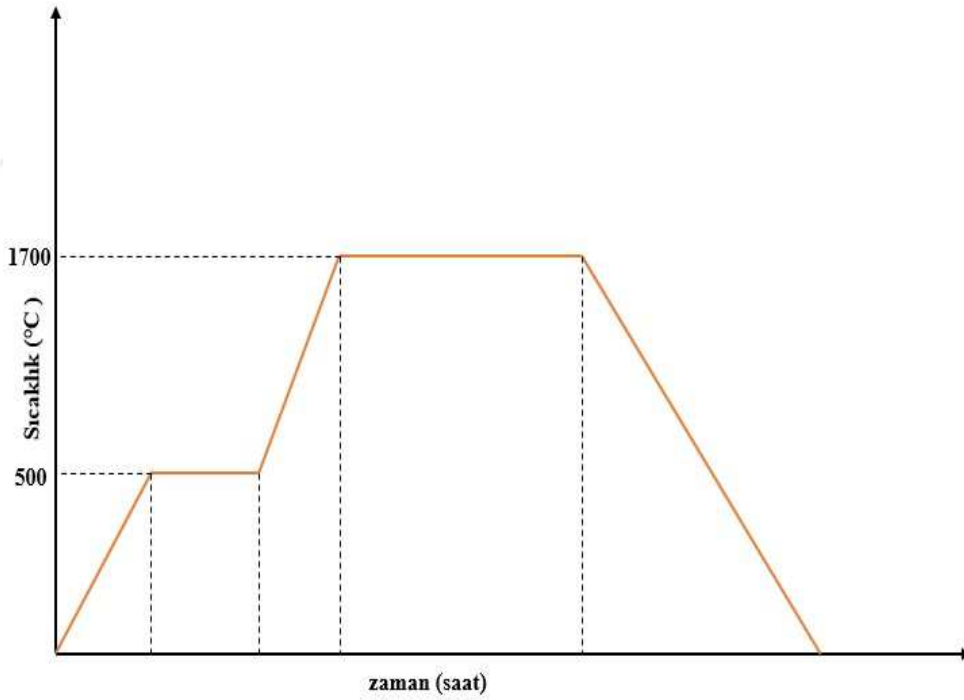
Döküm işleminin tamamlanmasından sonraki aşamada, alçı kalıplar 15 dakika boyunca oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmıştır. Bu işlemin devamında yaş döküm numuneleri alçı kalıplardan yavaş bir şekilde çıkarılmıştır. Alçı kalıplardan çıkarılan yaş döküm numuneleri, bir sonraki adımda oda sıcaklığında 24 saat süreyle kurutulmaya bırakılmıştır. Bu işlemden sonra etüve konularak 100°C'de 24 saat tekrar kurutulmuştur. Alçı kalıplara seramik döküm yöntemi şematik olarak şekil 5.7'de ifade edilmiştir.



Şekil 5.7 Alçı kalıba slip döküm yöntemin şematik gösterimi

Şekillendirilmesi tamamlanan ve kurutulan numuneler, sinterleme işlemi için atmosfer kontrollü 1700°C çalışma sıcaklığına ve Molibden disilisit (MoSi₂) rezistanlara sahip yüksek sıcaklık fırınında, yüksek sıcaklığa dayanıklı ZrO₂ krozelerin üzerine yerleştirilerek sinterlenmiştir. Atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık fırınının haznesi konulan döküm numuleri, ilk olarak fırının ek parçası olan vakum pompası yardımıyla fırının haznesi 800 mmHg değerine kadar vakumlanmıştır. Vakumlama işlemi fırının iç haznesinde oksijeni(O₂) minimum seviyeye indirmek için yapılmıştır.

Belirtilen prosedürde hazırlanan numuneler, atmosfer kontrollü fırında 4°C/dk ısıtma ve soğutma hızıyla 500°C sıcaklığa çıkarılmış ve burada CMC-Na bağlayıcısının yapıdan uzaklaşması amacıyla 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra tekrar aynı ısıtma prosedürü uygulanarak, 1700°C sıcaklıkta 8 saat süre ile basınçsız olarak yüksek saflıktaki argon gazı atmosferinde sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemi, Şekil 5.8’de şematik olarak ifade edilmiştir.



Şekil 5.8 Sinterleme işleminin şematik olarak gösterimi

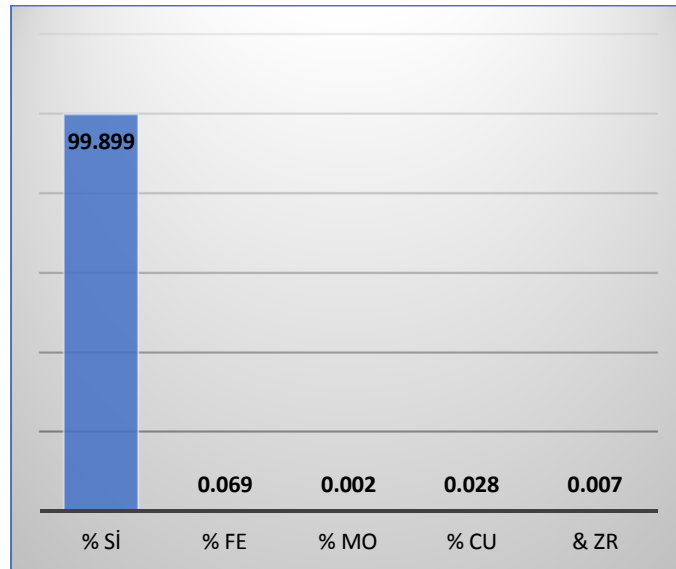
5.4 Kullanılan Malzemelerin Analizleri ve Cihazlar

Bu çalışmada ticari α -SiC tozu kullanılmıştır. Ticari α -SiC (KM-43.075.40-F1200) tozunun kimyasal bileşim ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1 Ticari olarak alınan α -SiC tozunun özellikleri

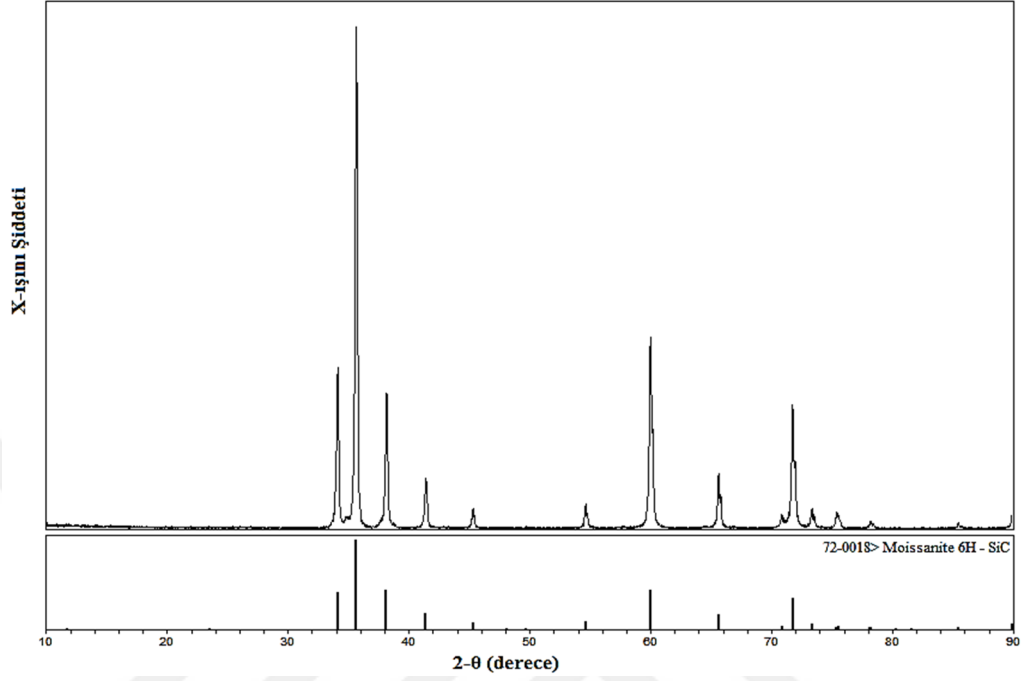
| | |
|---|-----------------------------|
| SiC | % 99.50 |
| C | % 0.20 |
| SiO ₂ | % 0.15 |
| Si | % 0.10 |
| Fe ₂ O ₃ | % 0.01 |
| Spesifik Yüzey Alanı | 10-12 m ² /g |
| Ham yoğunluğu | 3.12-3.21 g/cm ³ |
| Partikül Boyutu (\emptyset_{ds50} μ m) | 3 \pm 0.5 μ m |

Ticari olarak temin edilen α -SiC tozunun karakterizasyonu için X ışını floresans (XRF) analizi, taramalı elektron mikroskobu(SEM) yardımı ile hem tozun görüntüsü hem de göreceli tane boyutu analizi ve X ışını kırınımı(XRD) analizi yapılmıştır. Yapılan analizlere ait grafikler ve görüntüler sırasıyla Şekil 5.9-5.10-5.11’de verilmiştir.



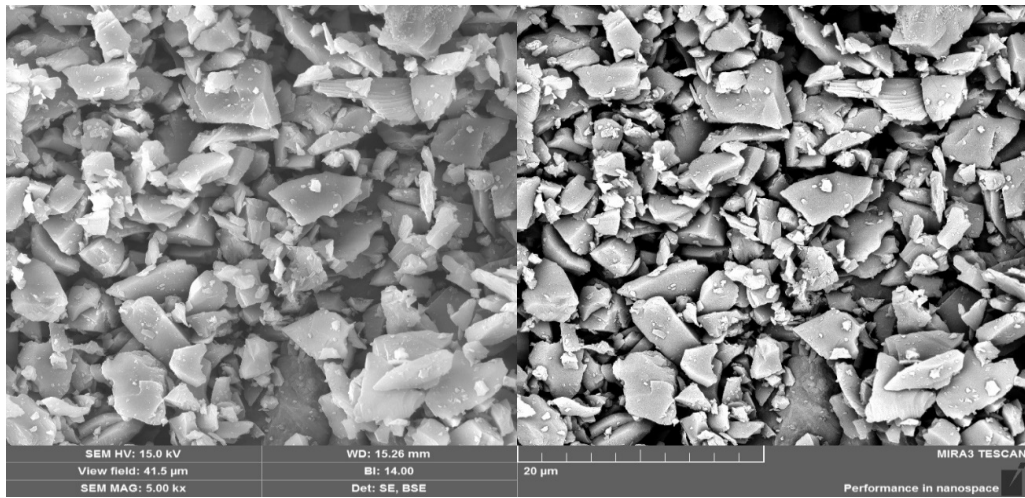
Şekil 5.9 Ticari α -SiC tozunun XRF analizi değerleri

Yapılan XRF analizi sonucunda Şekil 5.9’da görüldüğü gibi ticari α -SiC tozunun yüksek saflıkta olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.10 Ticari α -SiC tozuna ait X-ışını analizi

Diğer bir işlem olan X-ışınları difraksiyonu analizi sonucunda, Şekil 5.10’da görüldüğü gibi 6H politiplerinin varlığı tozun α -SiC yapısında olduğunu göstermiştir. Ayrıca SiC dışında herhangi bir faza rastlanmamıştır.

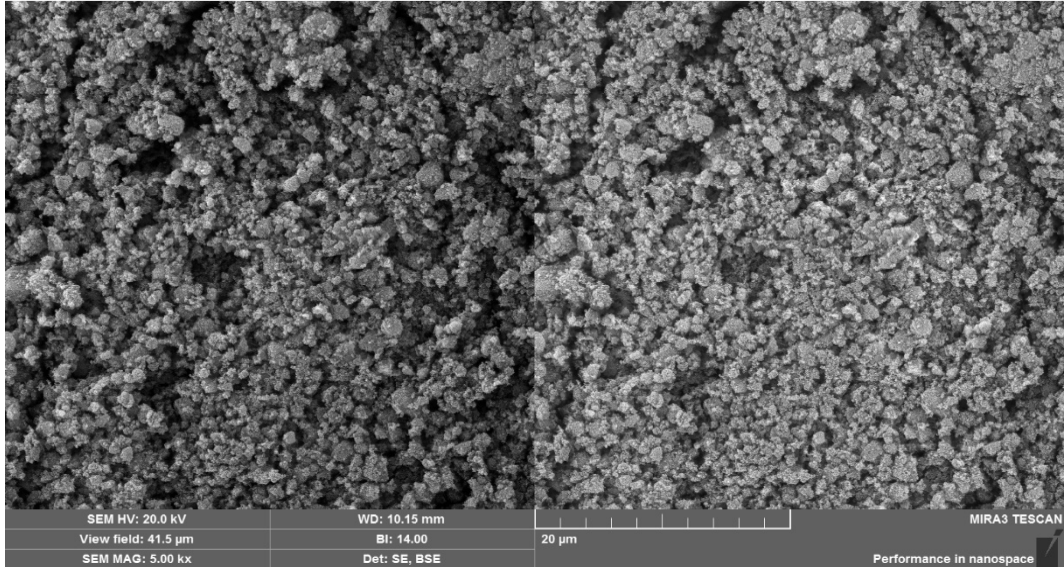


Şekil 5.11 Ticari α -SiC tozuna ait SEM görüntüsü(X5000)

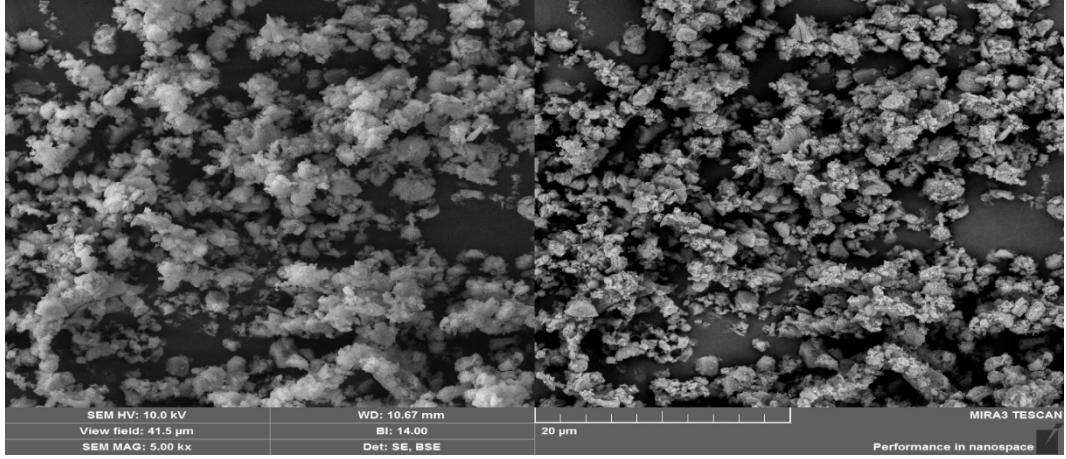
Şekil 5.11’de verilen SEM görüntüsünde α -SiC tozunun ortalama partikül boyutu, lineer intercept methodu ile yapılan ölçümler sonucunda ($4\pm 1\mu\text{m}$) olduğu görülmüştür. Ek olarak katkı maddeleri olarak temin edilen alüminyum oksit, yitrium oksit, kalsiyum oksit tozları Nanografi (Ankara-Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Ticari olarak temin edilen tozların cinsi ve özellikleri Tablo 5.2’de verilmiştir. Katkı tozlarının yapılan analizlerinin(SEM-XRF-XRD) görüntüleri sırasıyla Şekil 5.12’den, Şekil 5.20’ye kadar verilmiştir. İlk analizleri yapılan α -SiC tozunun öğütme işlemleri için bilyalı değirmen kullanılmıştır. Kullanılan Cihazların görüntüleri Şekil 5.21’den, Şekil 5.24’e kadar sırasıyla verilmiştir.

Tablo 5.2 Kullanılan tozların cinsi ve özellikleri

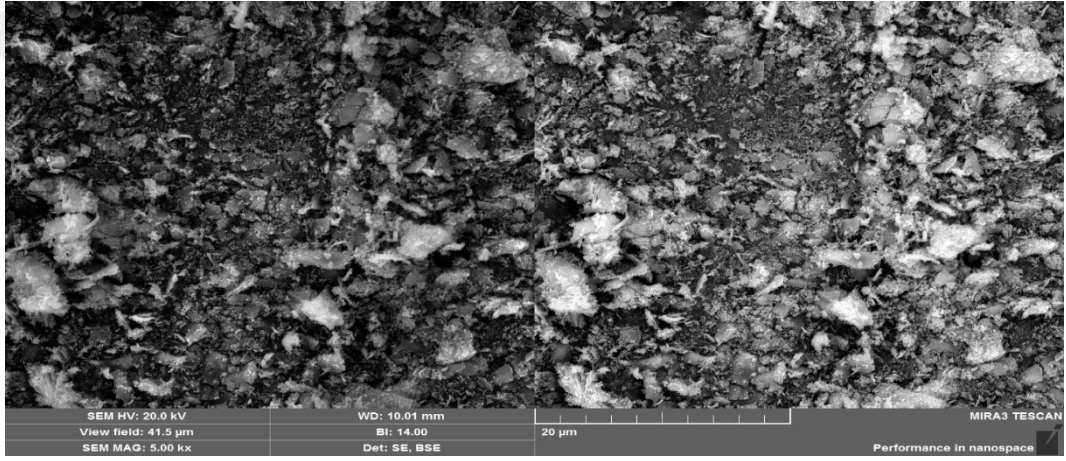
| Hammaddeler | Saflık derecesi (%) | Toz parçacık Boyutu (nm) |
|-------------------------|---------------------|--------------------------|
| α -SiC | 99.5 | 3000 |
| Al_2O_3 | 99.5 | 50 |
| Y_2O_3 | 99.5 | 45 |
| CaO | 99.5 | 45 |



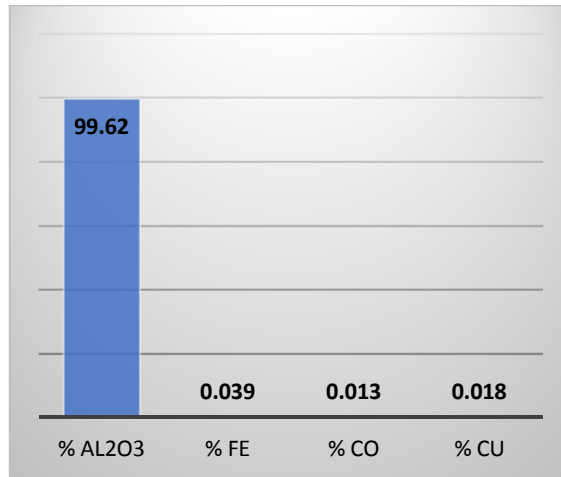
Şekil 5.12 Ticari Al_2O_3 tozuna ait SEM görüntüsü(X5000)



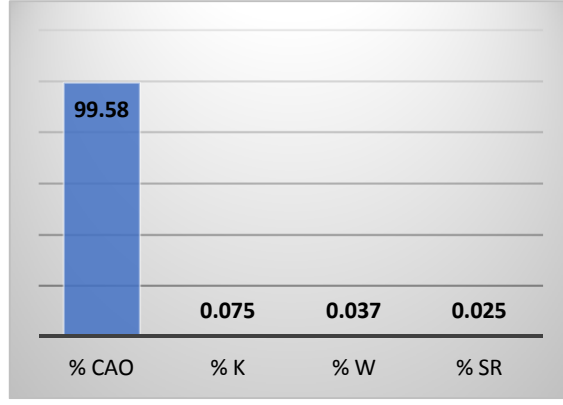
Şekil 5.13 Ticari CaO tozuna ait SEM görüntüsü(X5000)



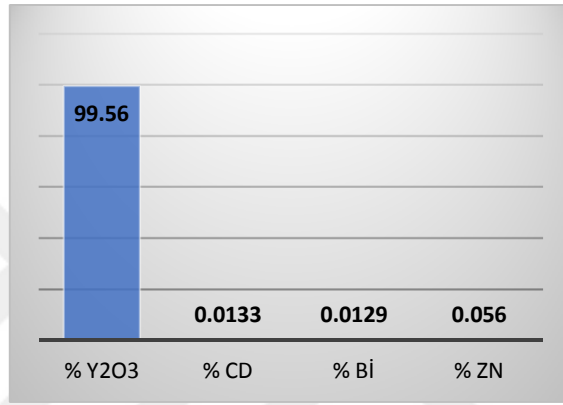
Şekil 5.14 Ticari Y₂O₃ tozuna ait SEM görüntüsü(X5000)



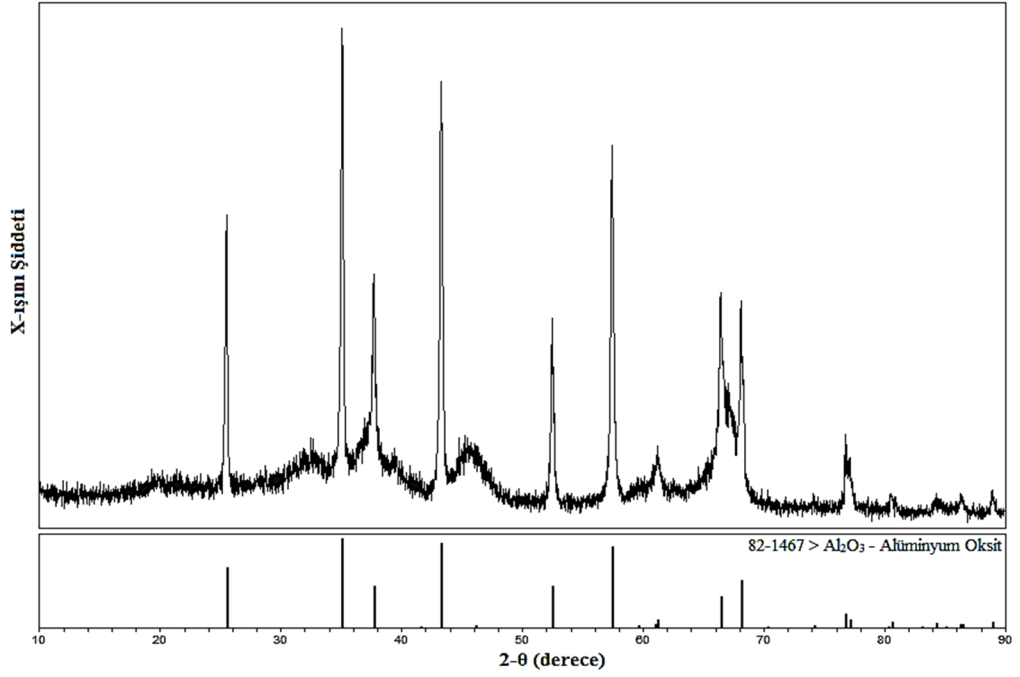
Şekil 5.15 Ticari Al₂O₃ tozunun XRF analizi değerleri



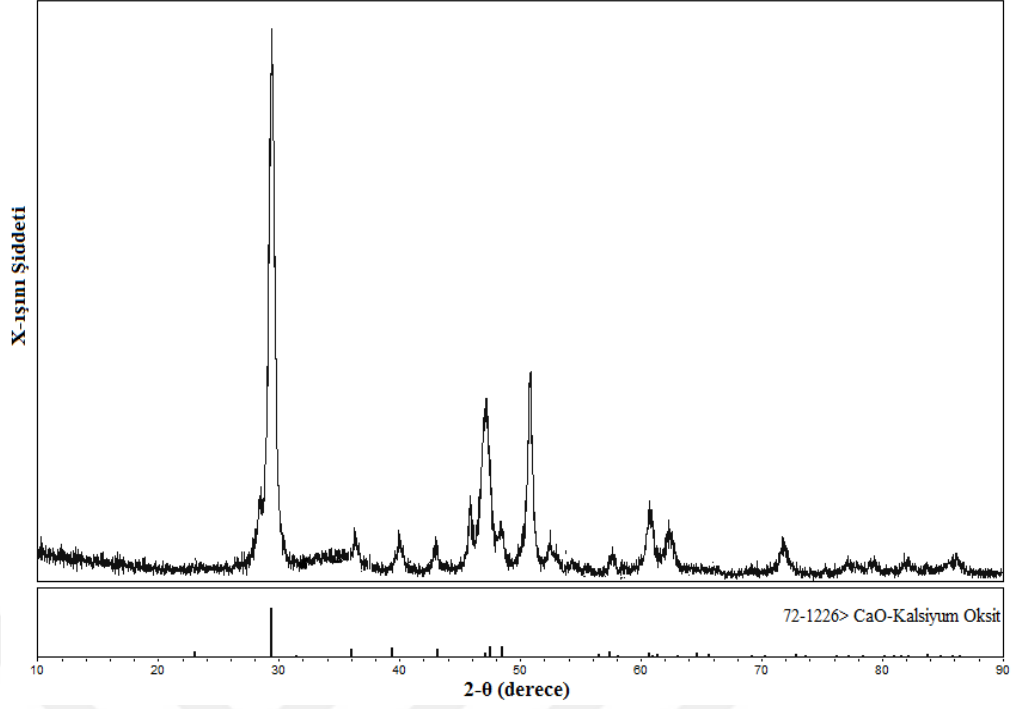
Şekil 5.16 Ticari CaO tozunun XRF analizi değerleri



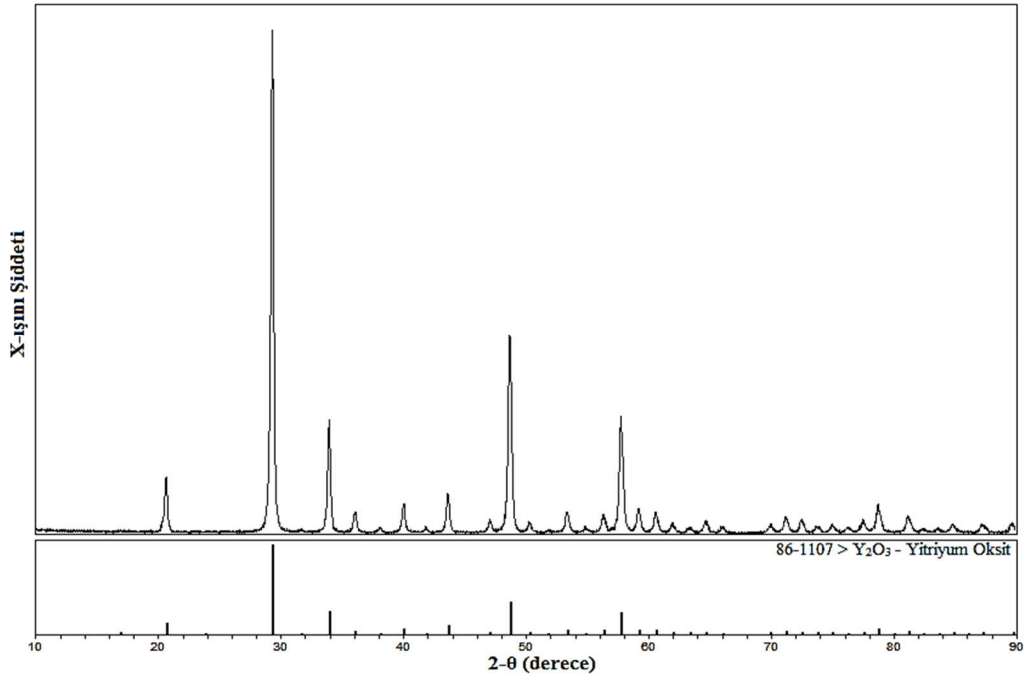
Şekil 5.17 Ticari Y₂O₃ tozunun XRF analizi değerleri



Şekil 5.18 Ticari Al₂O₃ tozuna ait X-ışını analizi



Şekil 5.19 Ticari CaO tozuna ait X-ışını analizi



Şekil 5.20 Ticari Y₂O₃ tozuna ait X-ışını analizi

Ticari olarak alınan katkı tozlarının X-ışınları difraksiyonu analizleri sonucunda, Şekil 5.10'de görüldüğü gibi Al₂O₃ fazlarının haricinde herhangi bir faza rastlanmamıştır. Diğer bir katkı tozu olan CaO'nun X-ışınları analizinde de CaO fazlarının haricinde

başka faz varlığına rastlanmamıştır. Son katkı tozu olan Y_2O_3 'in X ışınları analizde benzer şekilde Y_2O_3 fazlarının haricinde başka herhangi bir faz varlığı olmadığı görülmüştür. Başlangıç tozlarının X-ışınları JCPDS kart numarası sırasıyla Al_2O_3 için :82-1467, CaO :72-1226, Y_2O_3 : 86-1107'dir.



Şekil 5.21 Analizlerde kullanılan Thermo Scientific-niton XL3t marka XRF cihazı



Şekil 5.22 Analizlerde kullanılan RIGAKU D/MAX/2200/PC marka XRD cihazı



Şekil 5.23 Analizlerde kullanılan Tescan Mira3 XMU marka SEM cihazı

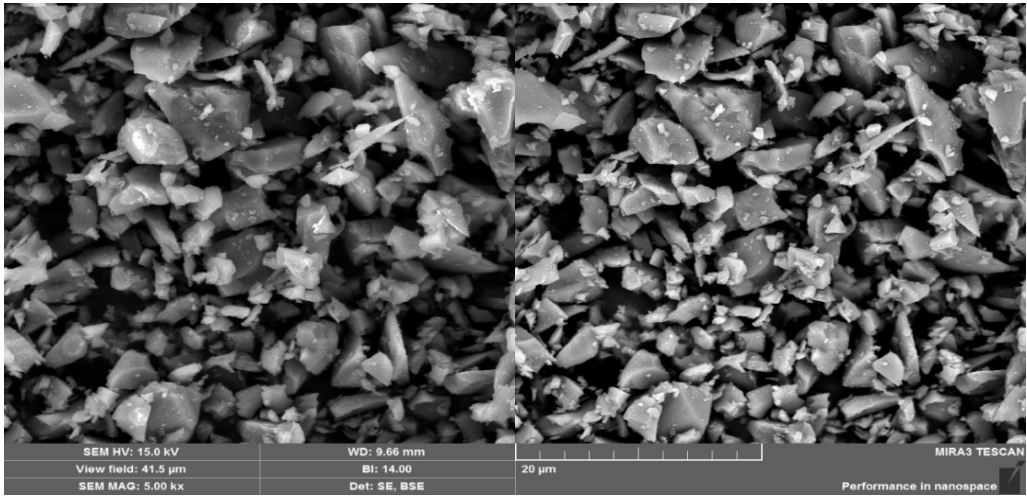


Şekil 5.24 Öğütme İşlemlerinde kullanılan bilyalı değirmen cihazı

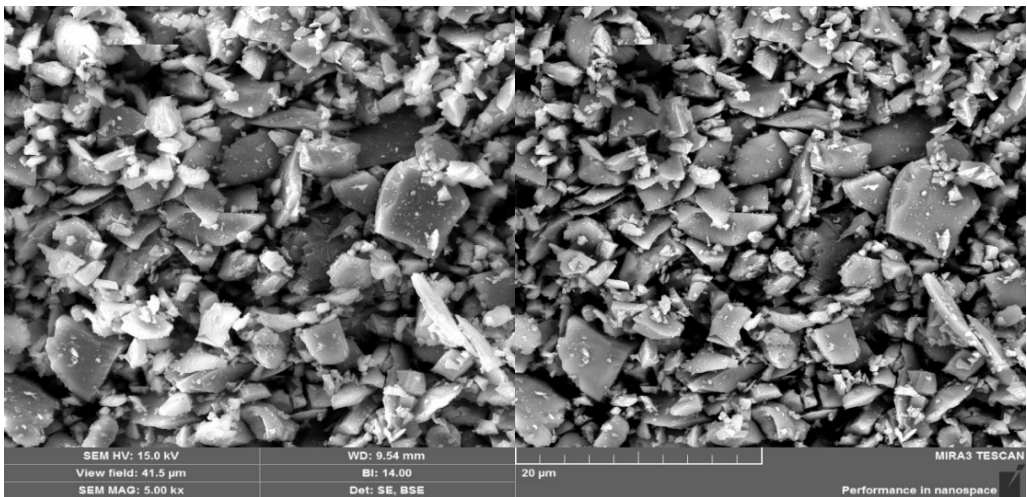
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Öğütülmüş SiC Tozunun SEM Görüntüleri

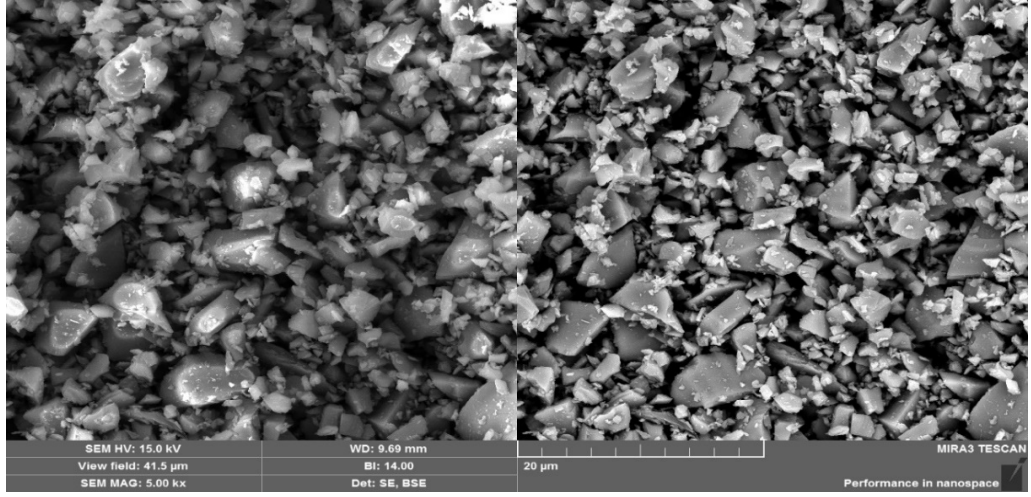
Ticari olarak tedarik edilen α -SiC tozunun, belirlenen zaman parametreleri (6-12-24-48-72-96-120-144) boyunca ön işlem uygulanmadan Al_2O_3 bilyelerle yapılan öğütme işlemi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla görüntüleri çekilmiş ve incelemeleri gerçekleştirilmiştir. SiC tozunun zamanlara göre öğütme işlemlerine ait SEM görüntüleri sırasıyla aşağıda verilmiştir. Kuru ortamda bilyeli değirmen yardımıyla öğütülen tozun başlangıçtaki şeklini ve toz formunu biraz koruduğu gözlemlenmiştir.



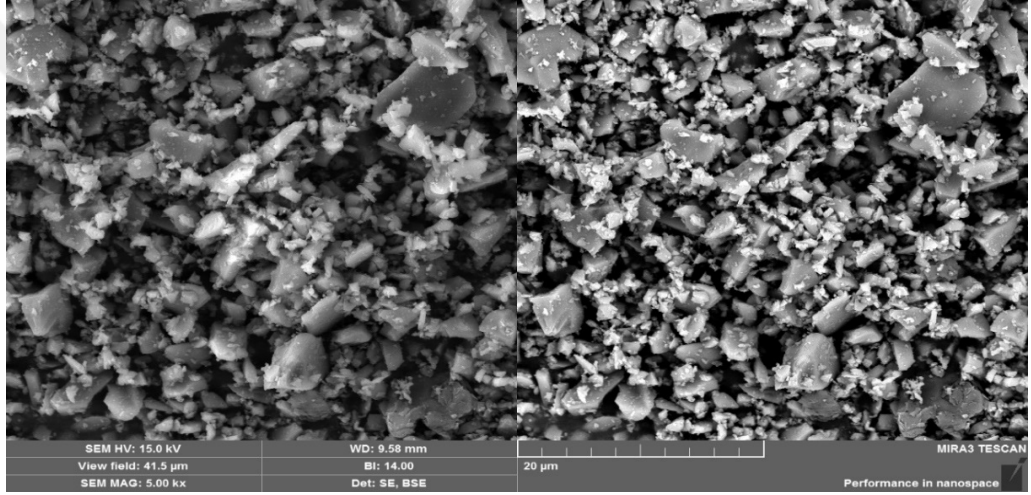
Şekil 6.1 6 saat süreyle öğütülen SiC tozunun görüntüsü



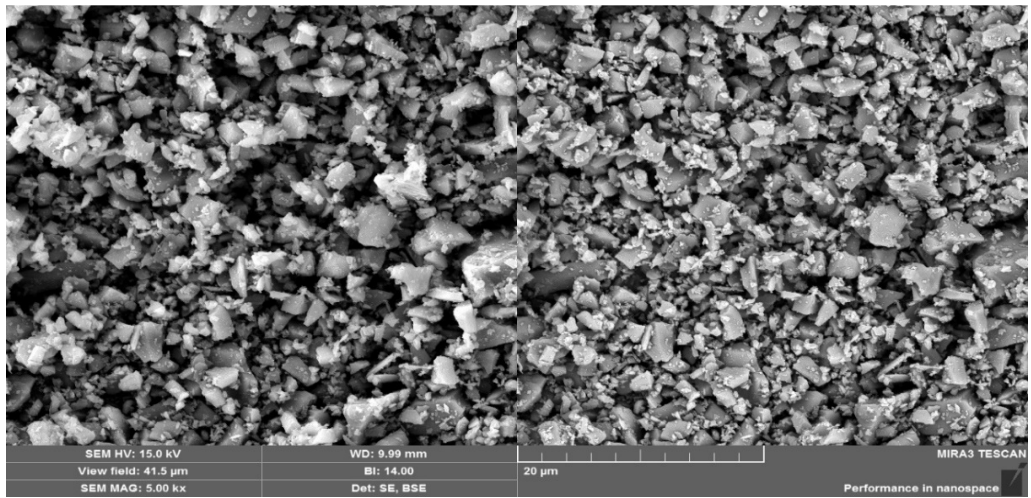
Şekil 6.2 12 saat süreyle öğütülen SiC tozunun görüntüsü



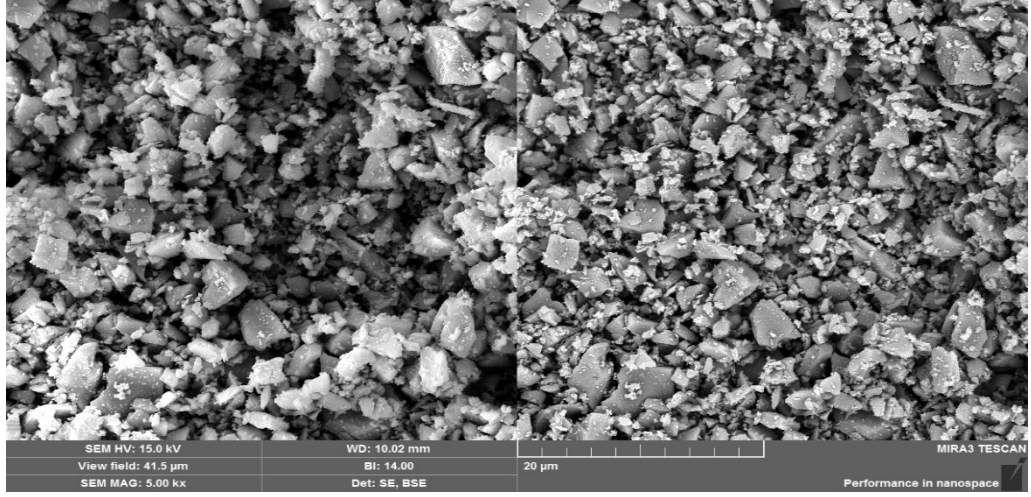
Şekil 6.3 24 saat süreyle öğütülen SiC tozunun görüntüsü



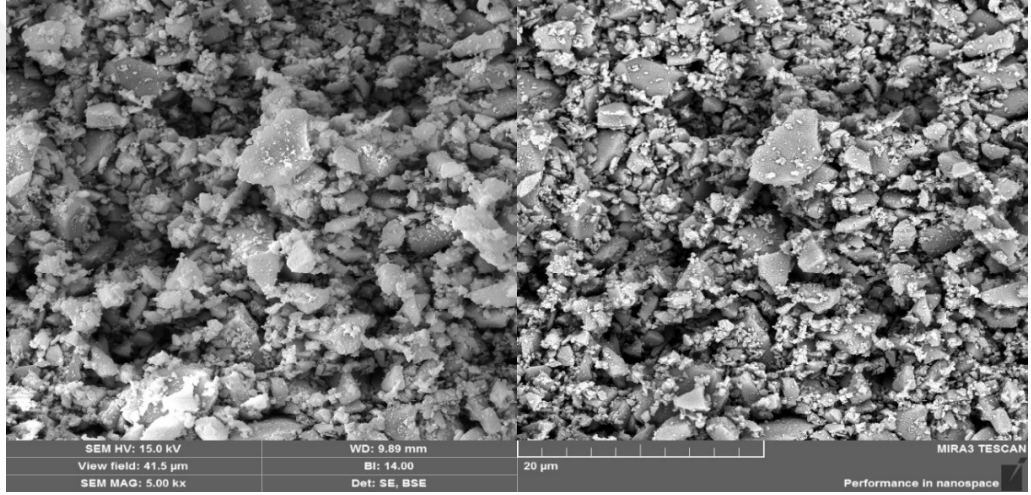
Şekil 6.4 48 saat süreyle öğütülen SiC tozunun görüntüsü



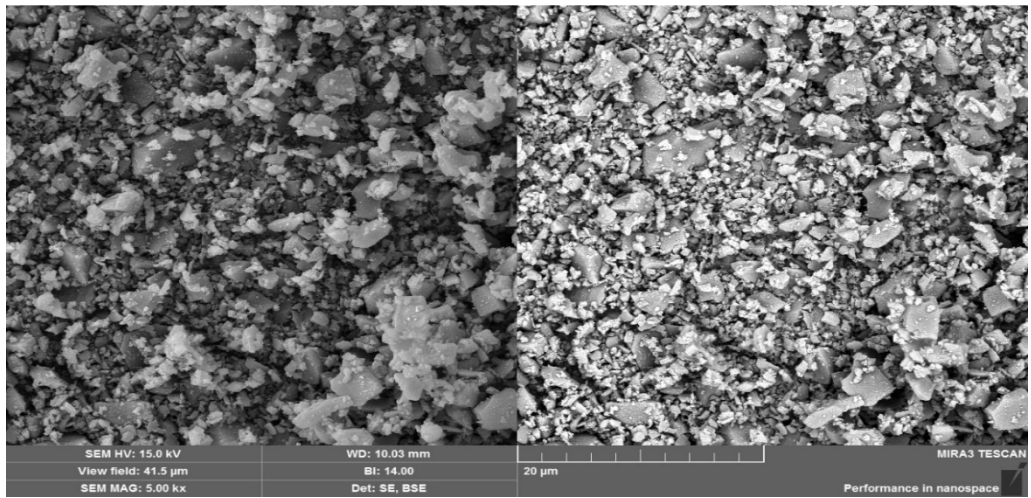
Şekil 6.5 72 saat süreyle öğütülen SiC tozunun görüntüsü



Şekil 6.6 96 saat süreyle öğütülen SiC tozunun görüntüsü



Şekil 6.7 120 saat süreyle öğütülen SiC tozunun görüntüsü

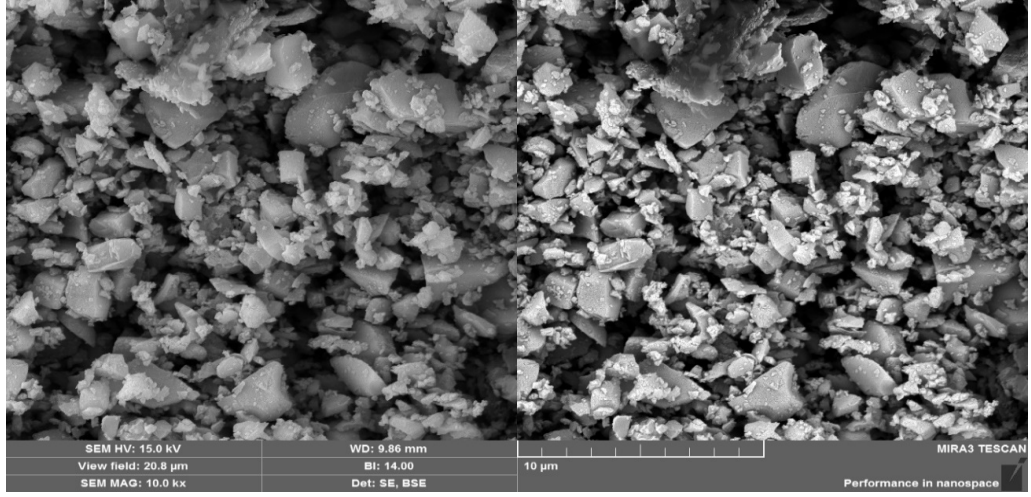


Şekil 6.8 144 saat süreyle öğütülen SiC tozunun görüntüsü

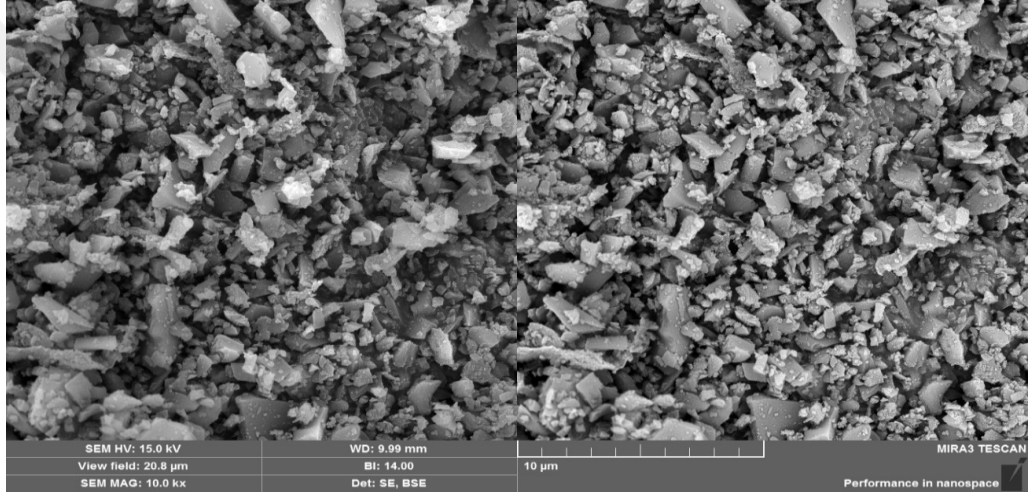
6.2 Ön İşlem Uygulanmış ve Öğütülmüş SiC Tozunun SEM Görüntüleri

Ön işlem uygulanmadan Al_2O_3 bilyelerle 144 saat boyunca öğütülmüş SiC tozunun yapılan incelemeler sonucunda, tozun şeklinin ve formunun istenilen düzeyde olmadığı görülmüştür. Bu incelemenin devamında, SiC tozuna gerekli ön işlemler uygulanarak aynı zaman parametreleri(6-12-24-48-72-96-120-144) boyunca tekrar aynı şartlarda öğütülmüş ve tozun başlağıctaki formunun değişiminin gözlemlenebilmesi için SEM görüntüleri çekilmiştir. Ön işlem uygulanarak öğütülmüş SiC tozunun, çekilen SEM görüntüleri ile öğütülme potansiyeli analizleri incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan SEM görüntüleri incelemeleri sonucunda, ön işlem uygulanarak öğütülmüş SiC tozunun, ön işlemsiz olarak öğütülmüş SiC tozuna göre daha iyi bir öğütülme potansiyeline sahip olduğu görülmüştür. Ön işlem uygulanmadan ve uygulanarak 144 saat boyunca öğütülmüş tozların SEM ve STEM görüntüleri karşılaştırılmalı olarak aşağıda sırasıyla verilmiştir.

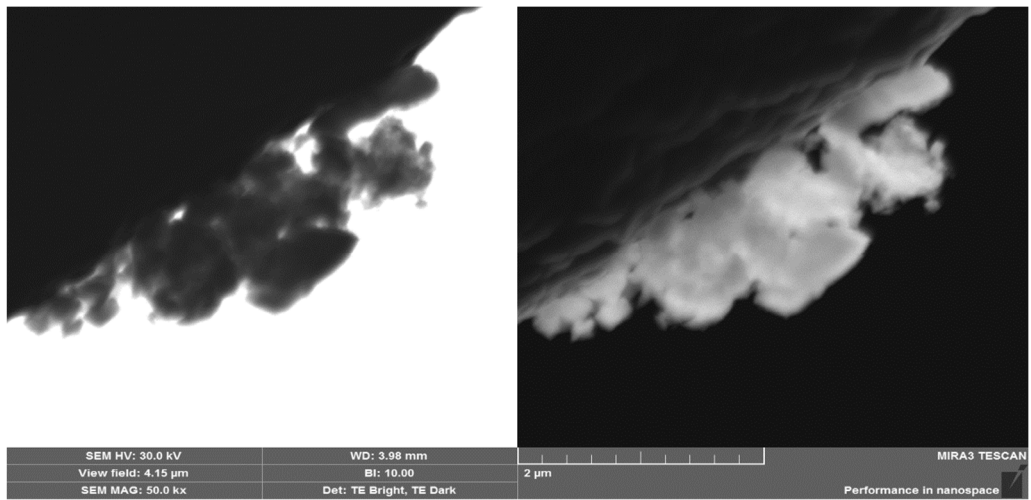
İki farklı yöntem kullanılarak öğütülen SiC tozlarının SEM görüntüleri üzerinden Lineer intercept methodu kullanılarak ortalama tane boyutları belirlenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda, iki farklı aşamada aynı zaman parametreleri boyunca öğütülmüş tozların ortalama tane boyutundaki farklılıklar gözlemlenmiştir. Ön işlem uygulanarak 144 saat öğütülmüş SiC tozunun ortalama tane boyutunun, ön işlemsiz öğütülmüş SiC tozuna oranla daha ince boyutlarda olduğu görülmüştür. Ön işlemsiz öğütülen SiC tozunun ortalama tane boyutunun $2,21 \mu m$, ön işlemlenmiş öğütülen tozun ise $0,55 \mu m$ değerine kadar düştüğü görülmüştür. Öğütülmüş SiC tozlarının ortalama tane boyutlarındaki farklılıkların sonuçları, SigmaPlot 12 programı kullanılarak çizilen grafik üzerinde karşılaştırılmış ve oluşturulan tablolar üzerinde detayları gösterilmiştir. Öğütülmüş SiC tozlarının ortalama tane boyutlarına ait grafik ve tablolar aşağıda sırasıyla verilmiştir.



Şekil 6.9 Ön işlem uygulanmadan 144 saat boyunca öğütülmüş SiC tozu



Şekil 6.10 Ön işlem uygulanmış ve 144 saat boyunca öğütülmüş SiC tozu



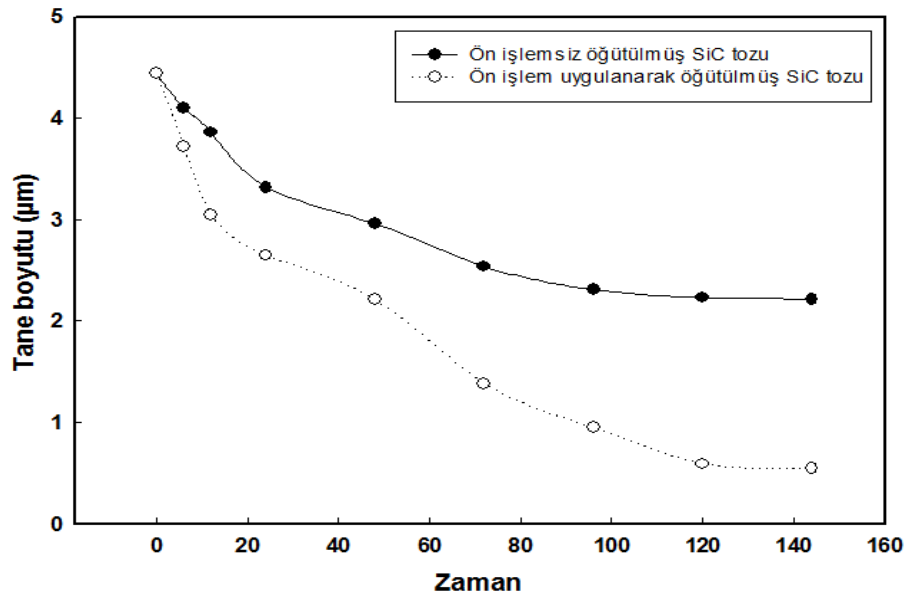
Şekil 6.11 Ön işlem uygulanmış ve 144 saat boyunca öğütülmüş SiC tozunun STEM görüntüsü

Tablo 6.1 Ön işlemsiz öğütülmüş SiC tozunun lineer intercept methodu ile belirlenmiş tane boyutu analizi

| Öğütme zamanları | Ortalama tane boyutu(μm) | En büyük tane(μm) | En küçük tane(μm) | Standart Sapma (\pm) |
|--------------------|---------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| Ticari SiC tozu | 4.44 | 7.21 | 2.31 | 1.21 |
| 6 saat öğütülmüş | 4.10 | 6.96 | 2.11 | 1.62 |
| 12 saat öğütülmüş | 3.86 | 6.62 | 1.83 | 1.56 |
| 24 saat öğütülmüş | 3.32 | 6.28 | 1.74 | 1.48 |
| 48 saat öğütülmüş | 2.96 | 6.11 | 1.66 | 1.32 |
| 72 saat öğütülmüş | 2.54 | 6.03 | 1.52 | 1.14 |
| 96 saat öğütülmüş | 2.31 | 5.79 | 1.31 | 1.03 |
| 120 saat öğütülmüş | 2.23 | 5.42 | 1.12 | 0.83 |
| 144 saat öğütülmüş | 2.21 | 5.04 | 1.06 | 0.79 |

Tablo 6.2 Ön işlem uygulanarak öğütülmüş SiC tozunun lineer intercept methodu ile belirlenmiş tane boyutu analizi

| Öğütme zamanları | Ortalama tane boyutu(μm) | En büyük tane(μm) | En küçük tane(μm) | Standart Sapma (\pm) |
|--------------------|---------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| Ticari SiC tozu | 4.44 | 7.21 | 2.31 | 1.2 |
| 6 saat öğütülmüş | 3.72 | 5.78 | 1.44 | 1.14 |
| 12 saat öğütülmüş | 3.05 | 5.42 | 1.3 | 1.06 |
| 24 saat öğütülmüş | 2.65 | 5.12 | 0.9 | 1 |
| 48 saat öğütülmüş | 2.21 | 4.88 | 1.07 | 0.92 |
| 72 saat öğütülmüş | 1.38 | 4.72 | 0.94 | 1 |
| 96 saat öğütülmüş | 0.95 | 2.86 | 0.44 | 0.61 |
| 120 saat öğütülmüş | 0.59 | 2.34 | 0.32 | 0.51 |
| 144 saat öğütülmüş | 0.55 | 2.10 | 0.22 | 0.32 |



Şekil 6.12 Öğütülmüş SiC tozlarının Tane boyutu grafiği

6.3 Ögütülen SiC tozlarının X-Işını floresans Analizleri(XRF)

Belirlenen zaman parametreleri(6-12-24-48-72-96-120-144) uygulanarak öğütülme işlemi gerçekleştirilen SiC tozlarının, her zaman parametresi için X-ışını floresans(XRF) cihazı ile mining modunda analizleri yapılmıştır. Yapılan XRF analizleri ile SiC tozunun öğütme işlemleri esnasında kullanılan alüminyum oksit (Al_2O_3) bilyelerden ve alüminyum oksit (Al_2O_3) öğütme kabından parçalanarak gelen ve öğütme işlemleri esnasında SiC tozunun içerisine karışan Al_2O_3 tozunun yüzde miktarları her zaman parametresi için incelenmiştir. Yapılan XRF analizlerinin incelemesi sonucunda, tüm zaman parametreleri boyunca Al_2O_3 miktarının, SiC tozunun içerisinde kademeli olarak arttığı gözlemlenmiştir. SiC tozunun içerisine karışan Al_2O_3 miktarı, 6 saat boyunca öğütülmüş tozda % 0,320 iken 144 saat öğütülmüş tozda % 1,876 seviyelerine kadar çıktığı görülmüştür. Ögütülen SiC tozunun XRF analizleri Tablo 6.3’de detaylı olarak verilmiştir.

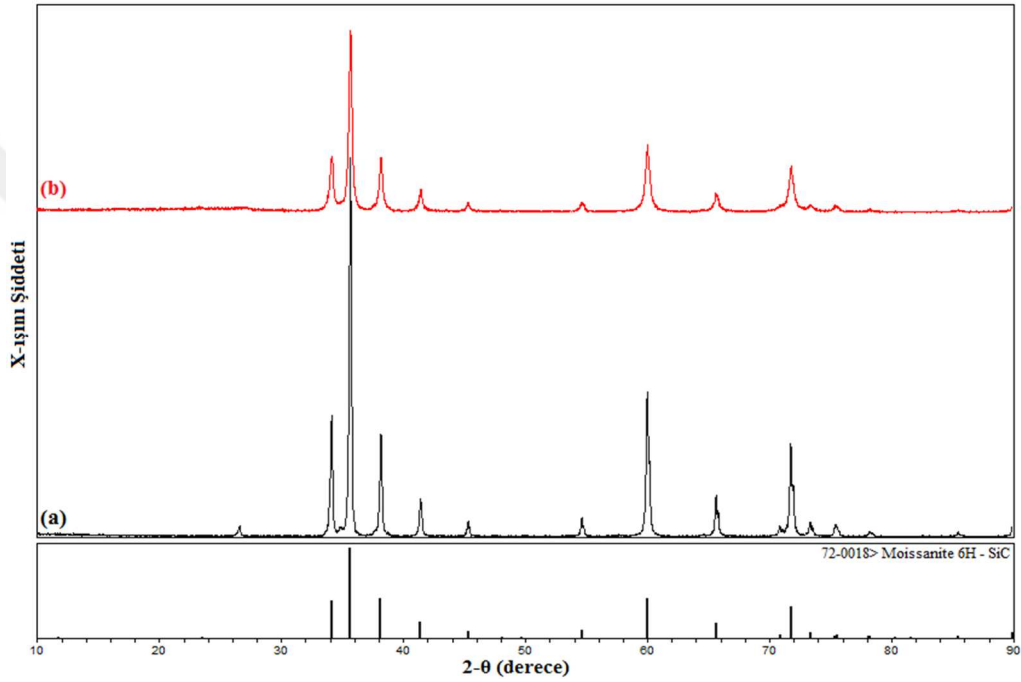
Tablo 6.3 144 saat boyunca öğütülen SiC tozunun XRF analizleri

| Öğütme zamanları | Kimyasal Bileşim (%) | | |
|--------------------|----------------------|---------|-----------|
| | Si | C | Al_2O_3 |
| Ticari SiC tozu | 64,99 | 38,01 | - |
| 6 saat öğütülmüş | 64,83 | 37,85 | 0,320 |
| 12 saat öğütülmüş | 64,691 | 37,711 | 0,598 |
| 24 saat öğütülmüş | 64,579 | 37,599 | 0,822 |
| 48 saat öğütülmüş | 64,3975 | 34,4175 | 1,185 |
| 72 saat öğütülmüş | 64,226 | 37,246 | 1,528 |
| 96 saat öğütülmüş | 64,092 | 37,112 | 1,725 |
| 120 saat öğütülmüş | 63,998 | 37,012 | 1,811 |
| 144 saat öğütülmüş | 63,8835 | 36,9065 | 1,876 |

6.4 Öğütülmüş SiC tozlarının X-Işınları Analizleri(XRD)

Ticari α -SiC tozu, 600°C’de 2 saat bekletilerek serbest C uçurma işlemi ve HF asitle temizleme ve yıkama işleminden sonra etüvde 80°C’de kurutularak ön işlemlerden geçirilmiştir. Bu işlemlerin devamında ise bilyalı değirmende 200 rpm/dk hızıyla 144 saat süreyle alümina bilyeler kullanılarak öğütülmüştür. 144 saat süreyle öğütülen SiC tozuna ve ticari SiC tozuna ait XRD diyagramları karşılaştırmalı olarak Şekil 6.13’de verilmiştir.

Şekil 6.13’de verilen X-ışını difraksiyon (XRD) analizlerinde, ticari α -SiC(6H) tozunun ve öğütülen α -SiC(6H) tozunun analizleri karşılaştırılmalı olarak detaylı bir şekilde incelendiğinde, öğütülen α -SiC(6H) ana piklerinin şiddetinin ticari SiC tozuna oranla azaldığı, piklerin küçüldüğü ve piklerin aralarının açıldığı görülmüştür. Bunun nedeni ise öğütülen α -SiC(6H) tozunun tane boyutlarındaki küçülmeler sonucu gerçekleştiği kanısına varılmıştır. Öğütme işleminin başarıyla gerçekleştiği SEM analizlerinin yanı sıra XRD analizleriyle de doğrulanmıştır.



Şekil 6.13 X-ışınları analizleri (a)Ticari α -SiC tozu (b)144 saat öğütülen α -SiC tozu

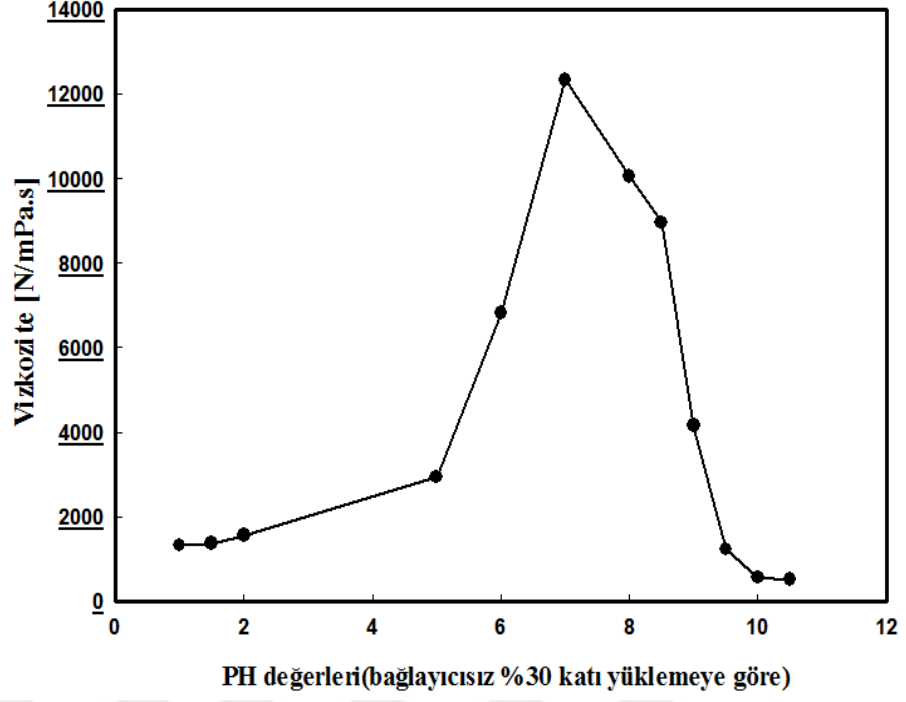
6.5 SiC Esaslı Döküm Çamurunun pH ve Viskozite Analizleri

SiC esaslı döküm çamurlarının hazırlanması esnasında içerisine farklı seramik katkı tozları ve kimyasal katkı maddeleri eklenmiştir. Bu kimyasal katkı maddelerinin başında dispersant ve bağlayıcı gelmektedir. Bu kimyasallar asidik ve bazik özelliğe sahip olabilmektedir. Bu durum da döküm çamurunun oluşturulması aşamasında en baştan son ana kadar sürekli olarak pH analizinin yapılmasını gerektirmektedir.

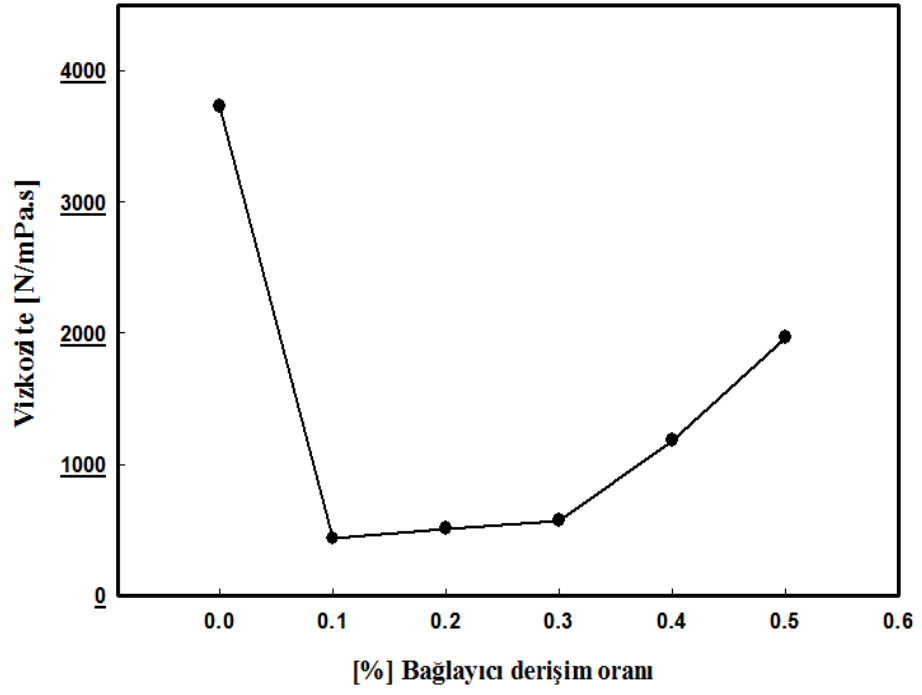
Hazırlanan SiC esaslı döküm çamurlarının pH analizleri(Adwa-AD800) cihazı ile yapılmıştır. Diğer bir aşamada ise döküm çamuru hazırlanırken ana bileşenleri

oluşturan SiC tozunun ve katkı tozlarının eklentisi(katı yükleme işlemi) gelmektedir. Katı yükleme işlemi, döküm çamurunun oluşturulmasında diğer bir önemli parametredir. Katı yükleme sonrası döküm çamurları oluşturulmuş ve vizkozite değerlerinin belirlenebilmesi için (Asphalt-A823) marka cihaz ile analizleri yapılmıştır.

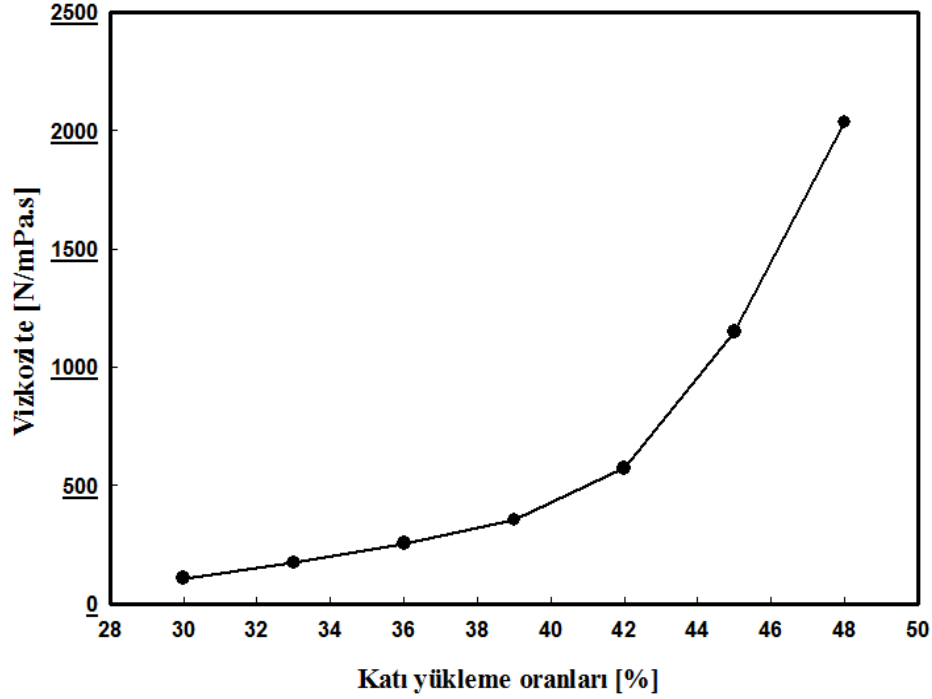
Döküm çamurunun reolojik olarak uygun bir şekilde oluşturulup dökülmesi ve numunenin şekillendirilmesi için kullanılan bağlayıcının belirli bir yüzde(%) derişimde oluşturulması gerekmektedir. Bu işlem için %0,1 derişim oranından %0,5 derişime oranına kadar bağlayıcı içeren süspansiyonlar hazırlanmış ve katı yükleme yapılarak döküm çamurları oluşturulmuştur. Hazırlanan döküm çamurların vizkozite analizleri incelenerek karşılaştırılmış ve %0.3 derişimli bağlayıcı oranı ile oluşturulan döküm çamurunun daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir. Bu analiz işleminden sonra döküm çamurlarına yapılan katı yükleme işleminin, optimum değerinin belirlenmesi için katı yükleme %30 oranından başlanarak kademeli olarak her katı yüklemeye %3 oranında aritmetik bir şekilde arttırılarak %48 oranına kadar yapılmıştır. Katı yükleme oranının optimum değerinin belirlenmesi için döküm çamurunun vizkozite analizleri yapılmış ve yapılan analizler incelenerek optimum katı yükleme oranı %42 olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum bağlayıcı derişimi ve katı yükleme oranı ile hazırlanan döküm çamurunun vizkozitesine bağlı olarak pH analizleri de yapılmış ve 10-10.5 arası optimum pH değerleri belirlenmiştir. Döküm çamuruna yapılan analizlerin hepsi SigmaPlot 12 programı kullanılarak çizilmiş ve aşağıda sırasıyla verilmiştir.



Şekil 6.14 Döküm çamurunun vizkozite, pH değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 6.15 Döküm çamurunun % bağlayıcı derişim oranları(%42 katı yükleme, pH: 10 değerlerine göre)



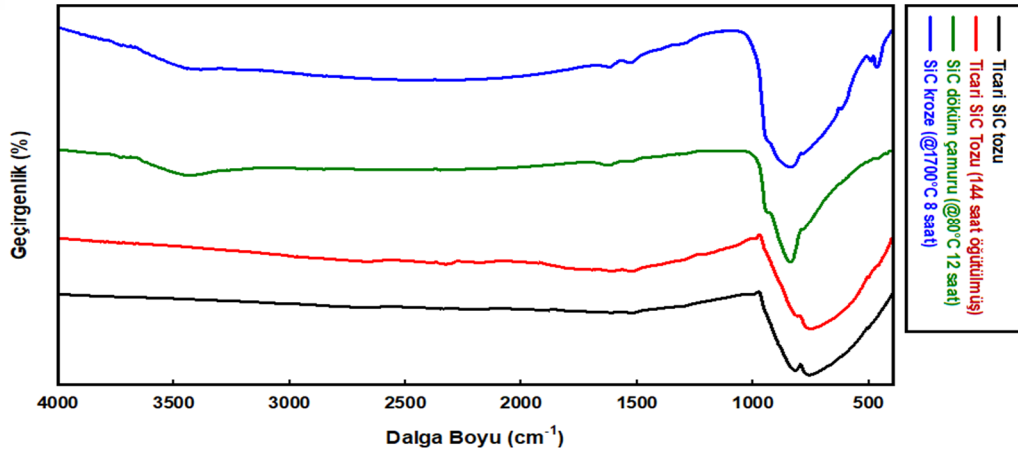
Şekil 6.16 Döküm çamurunun viskozitesinin % katı yükleme oranına göre değişimi(%0.3 CMC-Na içeriğine ve pH: 10 değerine göre)

6.6 Sinterlenen SiC Esaslı Seramiklerin ve SiC tozlarının FT-IR Analizleri

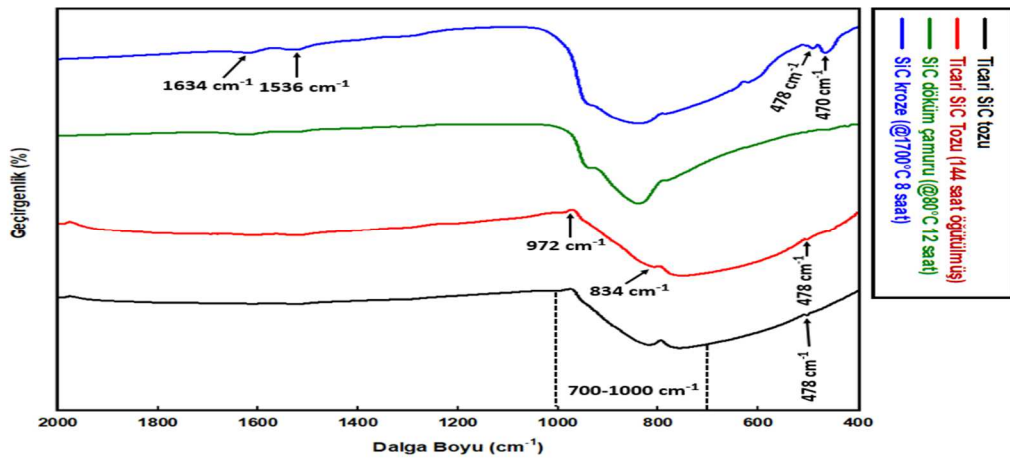
Şekil 6.17’de ticari SiC tozunun, 144 saat süreyle öğütülmüş SiC tozunun, SiC esaslı seramik çamurunun ve 1700°C’de sinterlenen SiC esaslı seramik krozenin fourier dönüşümlü infrared spektraları (FT-IR) spektrometreleri analizleri sonuçları ve Şekil 6.18’de ise aynı numunelerin FT-IR spektralarının detaylı bant aralıkları verilmiştir.

Ticari SiC tozunun öğütülmesi ve döküm çamurunda kullanılması ve sonrasında kroze şeklinde sinterlenmesi sonucu oluşturulan tüm numunelerde, 700 cm^{-1} ile 1000 cm^{-1} arasındaki dalga boylarında SiC’ün yoğun absorpsiyon bandı şeklinde olduğu belirlenmiştir. Bu dalga boyları arasında 834 cm^{-1} ve 972 cm^{-1} civarlarında 2 adet güçlü pikin olduğu görülmektedir ve bu piklerin SiC’ün karakteristik gerilme titreşimleri olduğu belirlenmiştir[91]. Bu karakteristik piklerin yanı sıra ticari SiC tozu ve öğütülmüş SiC tozu için 478 cm^{-1} civarında küçük titreşimler olduğu görülmüştür ve bu titreşimler Si-(OH)_n bandına ait olduğu belirlenmiştir. Si-(OH)_n titreşimlerinin ve pik tepelerinin kimyasal dağlama işlemi sonrası azalarak kaybolduğu bilinmektedir[91]. Aynı zamanda SiC tozu ve öğütülmüş SiC tozu için 1992 cm^{-1} dalga boyundaki karakteristik tepelerin ise (C-H) aromatik bileşiği olduğu ve bu bileşiğin

Sinterlenmiş SiC esaslı kroze ve kurutulmuş döküm çamuru numunelerinde sıcaklık etkisiyle kaybolduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra sinterlenen SiC esaslı kroze için 470 cm^{-1} ve 478 cm^{-1} civarlarında titreşimlerin az da olsa artarak orta kuvvette 2 pike dönüştüğü görülmüştür. Aynı zamanda FT-IR spektraları detaylı olarak incelendiğinde(Şekil 6.18) SiC döküm çamuru ve SiC esaslı kroze analizlerinde 1536 cm^{-1} ve 1634 cm^{-1} civarında küçük tepelerin varlığı belirlenmiştir ve bu tepeler zayıf $\nu(\text{C} = \text{O})$ bandı varlığını göstermektedir. Zayıf $\nu(\text{C} = \text{O})$ bandının varlığı SiC esaslı çamurun ve krozenin yüzeyinde, anizotropik kimyasal reaksiyonların ve az da olsa oluşan oksidasyonun varlığının bir göstergesi olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda bu iki numune için 3500 cm^{-1} civarında $\nu(\text{OH})$ bandı varlığı görülmektedir ve bu bandın varlığı absorbe edilen su moleküllerini ifade etmektedir[91,92].



Şekil 6.17 Ticari SiC tozu, öğütülmüş SiC tozu, SiC döküm çamuru ve sinterlenen SiC krozenin FT-IR analizleri



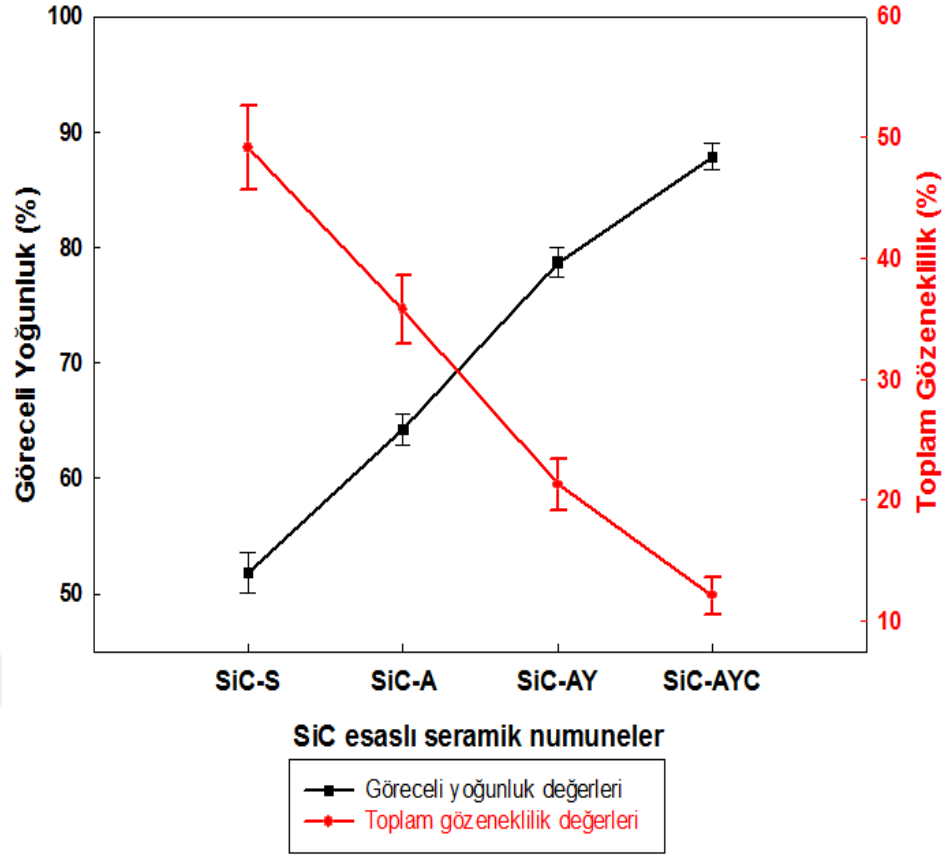
Şekil 6.18 Ticari SiC tozu, öğütülmüş SiC tozu, SiC döküm çamuru ve sinterlenen SiC krozenin detaylı bant aralıklarını gösteren FT-IR analizleri

6.7 Sinterlenen SiC Esaslı Seramiklerin Göreceli Yoğunluk ve Toplam Gözeneklilik Sonuçları

Katkısız olarak ve 3 farklı katkı tozu kompozisyonları kullanılarak sitokiyometrik oranlarda karıştırılıp hazırlandıktan sonra dökülerek şekillendirilen ve 1700°C' de 8 saat süre ile sinterlenen SiC esaslı seramik numunelerin her birisi için göreceli yoğunluk ve toplam gözeneklilik miktarları belirlenmiştir. SiC esaslı seramikler sırasıyla, katkısız olarak sinterlenen saf SiC (SiCS), ağırlıkça %10 Al₂O₃ katkısı kullanarak sinterlenen SiC-A, ağırlıkça %10 Al₂O₃-Y₂O₃ (6:4) katkı kombinasyonu kullanarak sinterlenen SiC-AY ve ağırlıkça %10 Al₂O₃-Y₂O₃-CaO (7:2:1) katkı kombinasyonu kullanarak sinterlenen SiC-AYC olarak adlandırılmıştır.

Elde edilen sonuçlar detaylı olarak incelendiğinde, farklı katkı kombinasyonları kullanımı ile yapı içerisindeki yoğunlaşmanın arttığı bunun sonucunda da göreceli yoğunluk değerlerinde artış ve gözenek miktarlarında azalma olduğu belirlenmiştir. En düşük göreceli yoğunluk değerinin ve en yüksek gözenek miktarının SiC-S numunesinde olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca en yüksek göreceli yoğunluk değerinin ve en düşük gözenek miktarının SiC-AYC seramik numunesinde olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni ise en düşük ötektik bileşimin mevcut kompozisyon etrafında oluştuğu kanısına varılmıştır. İkili katkı kombinasyonu içeriğine sahip olan SiC-AY numunesini kıyasla göreceli yoğunluk değerinin yüksek olması ve gözenek miktarının daha düşük olması da bu kanıyı doğrular nitelikte olduğu düşünülmektedir. Aynı zamanda SiC-AYC seramik numunesinden sonra en iyi göreceli yoğunluk değerinin ve en düşük gözenek miktarının SiC-AY numunesinde olduğu gözlemlenmiştir. Bu numunelerin yanı sıra katkısız olarak hazırlanan ve içerisinde sadece öğütme işleminden gelen çok az miktardaki Al₂O₃ içeriğine sahip SiC-S numunesi ve tek katkılı olarak daha yüksek miktarda Al₂O₃ içeren SiC-A numunesinin göreceli yoğunluk değerlerinin çok düşük seviyelerde olduğu ve gözenek miktarlarının yüksek değerlerde olduğu belirlenmiştir.

Sitokiyometrik oranlarda karıştırılıp hazırlanan ve alçı kalıba döküm yöntemi ile şekillendirilen ve 1700°C' de 8 saat süreyle sinterlenen SiC esaslı seramik numunelerin (SiC-S,SiC-A,SiC-AY-SiC-AYC) göreceli yoğunluk-toplam gözeneklilik grafiği Şekil 6.19'da detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 6.19 Sinterlenen SiC esaslı seramiklerin göreceli yoğunluk-toplam gözeneklilik grafikleri

6.8 Sinterlenen SiC Esaslı Seramiklerin SEM Fotoğrafları

Sabit sıcaklık (1700°C) ve bekleme süresi(8 saat) belirlenerek sinterlenen SiC esaslı seramik numunelerin üretimi esnasında katkısız ve farklı katkı tozları kombinasyonları kullanılarak üretim işlemi gerçekleştirilmiştir. Üretimi sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen SiC esaslı seramik malzemeler(SiC-S,SiC-A,SiC-AY-SiC-AYC), literatüre uygun bir şekilde metalografik olarak hazırlanmış ve dağlama işlemi gerçekleştirildikten sonra ise mikroyapı görüntüleri alınmıştır.

1700°C'de üretilen SiC-S numunesinin mikroyapısı incelendiğinde, yapı içerisinde SiC taneleri birbiriyle çok fazla etkileşime girmemiş ve boyun oluşumunun da tam olarak gerçekleşmediği görülmüştür(Şekil 6.20). SiC-S numunesinde sinterleme işlemi gerçekleşmemiştir. Bu durum sıcaklığın düşük olmasına, katkı maddesinin olmamasına ve SiC'ün genel yapısından kaynaklı olduğu anlaşılmıştır.

Al₂O₃ katkı tozu kullanılarak üretilen SiC-A numunesinin mikroyapısı detaylı olarak incelendiğinde, Al₂O₃ katkısının SiC taneleri arasındaki etkileşimi arttırdığı

görülmüştür. Katkı tozunun SiC taneleri arasında az da olsa sıvı faz oluşturduğu ve boyun oluşumu başlangıcını desteklediği ve SiC-S numunesine göre daha iyi bir sinterleme potansiyeli gösterdiği yüksek boyutlu fotoğraflarda görülmüştür. belirlenmiştir. Ancak sinterleme işleminin tam olarak gerçekleşmediği gözlemlenmiştir.

Al_2O_3 - Y_2O_3 ikili katkı kombinasyonu kullanılarak üretilen SiC-AY numunesinin mikroyapı analizleri incelendiğinde, SiC-S ve SiC-A numunelerine göre sinterleme işleminin daha iyi gerçekleştiği ve daha yoğun bir yapı olduğu gözlemlenmiştir. Hesaplamalar sonucu elde edilen gözenek miktarlarının ve göreceli yoğunluk değerlerinin mikroyapı görüntüleri ile uyumlu sonuçlar oluşturduğu belirlenmiştir.

Katkı tozlarının ikili kombinasyonundan sonra Al_2O_3 - Y_2O_3 -CaO üçlü katkı kombinasyonu kullanılarak üretilen SiC-AYC numunesinin analizlerinin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde SiC-S, SiC-A ve SiC-AY numunelerine göre sinterleme işleminin çok daha iyi bir şekilde gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Sinterleme işleminin iyi bir şekilde gerçekleştiği SiC-AY numunesiyle kıyaslandığında ise daha da yoğun bir yapının olduğu ve sinterlemesinin daha iyi seviyelerde olduğu belirlenmiştir. Bu iki numunenin karşılaştırılması sonucu yapılan hesaplamalar ile elde edilen gözeneklilik ve göreceli yoğunluk değerleri ile birlikte mikroyapı görüntüleriyle uyumlu olarak SiC-AYC numunesinin daha yüksek yoğunluğa sinterlendiği belirlenmiştir.

Sabit sinterleme sıcaklığında katkısız ve farklı katkı kombinasyonları kullanılarak üretilen seramik yapıların makro seviyede gözle yapılan incelemelerinde kompakt bir şekilde görülmesine rağmen mikro seviyede yapılan incelemelerde (SEM) üretilen seramik numunelerin katkısız olarak ve tek katkı tozu kullanılarak sinterlenmesinin zor olduğu saptanmıştır.

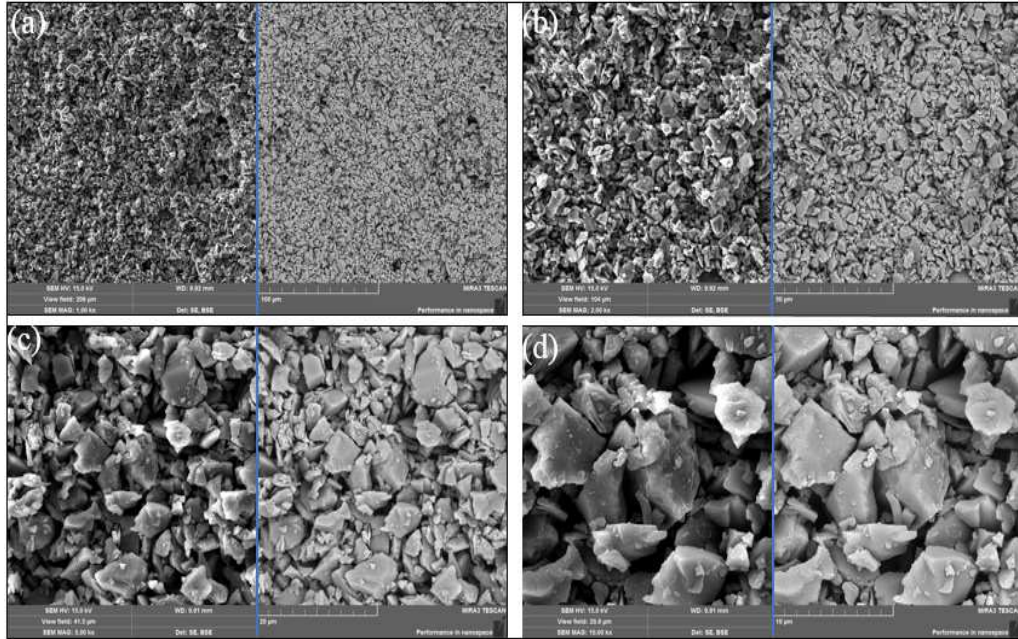
Ancak katkı tozları ve kombinasyonları etkisiyle herhangi bir camsı faz varlığı olmadan sinter ve yoğunlaşma işleminin meydana geldiği görülmüştür.

1700°C'de sinterleme işlemi uygulanan SiC-S numunesinin normal yüzeyine ve kırılma yüzeyine ait SEM görüntüleri Şekil 6.20 ve Şekil 6.21'de verilmiştir. 1700°C'de sinterlenen SiC-S seramik numunesinin SEM fotoğrafları analizlerinde

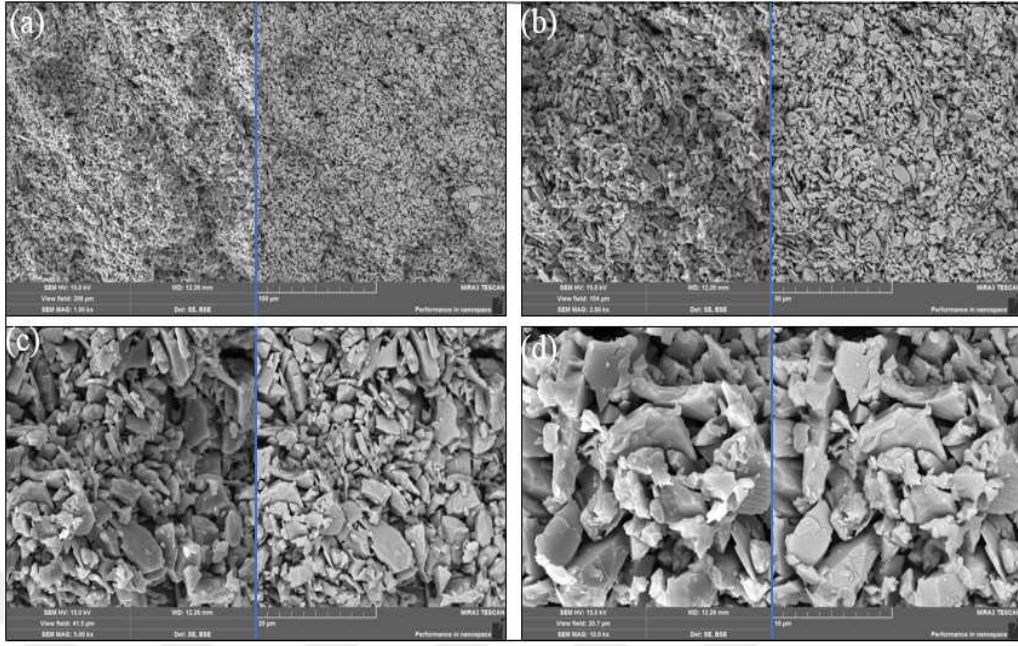
sinterleme işleminin gerçekleşmediği, daha yüksek sıcaklığa ve katkı tozları eklentisine ihtiyaç duyduğu tespit edilmiştir. Mikroyapı fotoğrafları detaylı olarak incelendiğinde küçük tane boyutuna sahip SiC tozlarının birbirine tutunmaya çalıştığı ancak boyun verme işleminin gerçekleşmediği kanısına varılmıştır. Aynı koşullarda ağırlıkça %10 Al₂O₃ katkı içeriği kullanılarak sinterlenen SiC-A numunesinin normal yüzeyinin ve kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri Şekil 6.22 ve Şekil 6.23'de verilmiştir. SiC-A seramik numunesinin SEM fotoğrafları analizlerine bakıldığında sinterleme işleminin kısmı olarak gerçekleştiği ve tane sınırları arasında sıvı fazın varlığının az da olsa olduğu görülmüştür. Bu durum küçük tane boyutuna sahip SiC taneleri arasında Al₂O₃ katkı tozunun tanelerinin kısmi miktarda sıvı faz oluşumuna yol açtığı ve boyun vermeye çalıştığı kanısına varılmıştır. Ancak sinterleme işleminin tam olarak gerçekleşmediği belirlenmiştir. Bu durum sinterleme sıcaklığının düşük gelmesi ve katkı tozunun tek olarak kullanılması sonucu tane sınırları arasında sıvı fazın etkili bir şekilde oluşmaması sonucu sinterleme işleminin tam olarak gerçekleşmediği kanısına varılmıştır.

Tek katkı tozunu kullanılarak üretilen numuneden sonra Al₂O₃-Y₂O₃ katkı kombinasyonu (ağırlıkça 6:4) kullanılarak sinterlenen SiC-AY numunesinin normal yüzeyinin ve kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri Şekil 6.24 ve Şekil 6.25'de verilmiştir. SiC-AY seramik numunesinin SEM fotoğrafları analizleri detaylı bir şekilde incelendiğinde sinterleme işleminin SiCA'ya kıyasla daha iyi bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. İncelemelerde SiC taneleri arasında Al₂O₃-Y₂O₃ katkı kombinasyonunun sıvı faz oluşumunu daha çok desteklediği ve boyun oluşumuna katkısının daha iyi seviyelerde olduğu kanısına varılmıştır. Bu durum diğer iki numuneye kıyasla SiC-AY numunesinin daha yoğun bir yapı şeklinde eldesi ile sonuçlanmıştır. Yapılan literatür incelemelerinde Al₂O₃-Y₂O₃ katkı sistemlerinde en düşük ötektik erime noktası yaklaşık olarak 1760°C'ye denk gelmektedir[93]. Bu durum da 1700°C'de 8 saat süreyle sinterlenen SiC-AY numunesinin en düşük ötektik erime noktasına kısmen yaklaşarak sıvı faz oluşumunu desteklediği ve bu durumun sonucu olarak ötektik erime noktasına yaklaşan sıcaklıktan dolayı artan difüzyon sonucunda kütle taşınımı ile yoğunluk artışı diğer iki numuneye kıyasla daha fazla olmuştur.

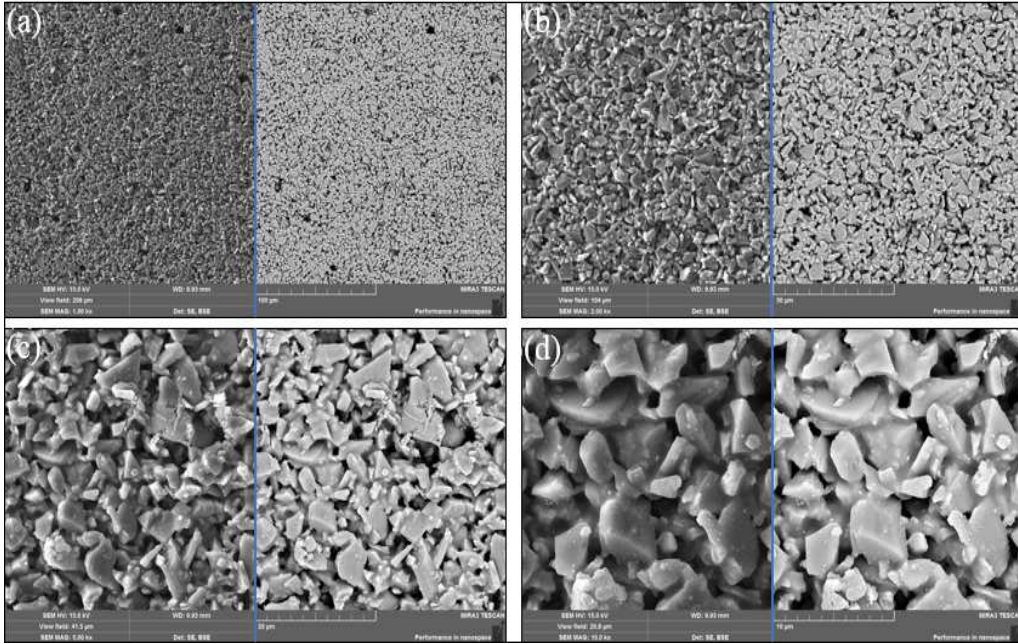
Al_2O_3 - Y_2O_3 -CaO üçlü katkı kombinasyonu (ağırlıkça 7:2:1) içeriğiyle sinterlenen SiC-AYC seramik numunesinin normal yüzeyine ve kırılma yüzeyine ait SEM görüntüleri Şekil 6.26 ve Şekil 6.27’de verilmiştir. SiC-AYC seramik numunesinin SEM fotoğrafları analizleri detaylı olarak bakıldığında diğer üretilen numunelere kıyasla sinterleme işleminin çok daha iyi bir şekilde gerçekleştiği açıkça görülmüştür. Önceden üretilen numuneler arasında sinterlemenin iyi bir şekilde gerçekleştiği SiC-AY numunesi ile karşılaştırıldığında SEM analizlerinin yanı sıra gözeneklilik ve göreceli yoğunluk değerleriyle destekli olarak çok daha iyi bir şekilde gerçekleştiği kanısına varılmıştır. Yapılan literatür incelemelerinde Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 sisteminde en düşük ötektik sıcaklık yaklaşık olarak $1350^{\circ}C$ iken Al_2O_3 -CaO- SiO_2 sisteminde ise en düşük ötektik sıcaklık $1170^{\circ}C$ civarındadır[94]. Benzer bir şekilde yukarıda da belirtildiği gibi Al_2O_3 - Y_2O_3 sisteminde en düşük ötektik erime sıcaklığı $1760^{\circ}C$ iken Al_2O_3 - Y_2O_3 -CaO sisteminde en düşük ötektik erime sıcaklığı $1600^{\circ}C$ civarındadır[93,94]. İkili katkı kombinasyonuna ek olarak CaO eklentisi ile üçlü katkı kombinasyonu oluşturularak en düşük ötektik erime sıcaklığını düşürerek sıvı faz oluşumunun artırılması ile SiC-AYC numunesinin daha iyi bir sinterlenme işlemi sonucu çok daha yoğun bir yapının eldesinin gerçekleştiği ve SiC esaslı seramik malzemeler arasındaki en iyi numunenin SiC-AYC numunesi olduğu belirlenmiştir.



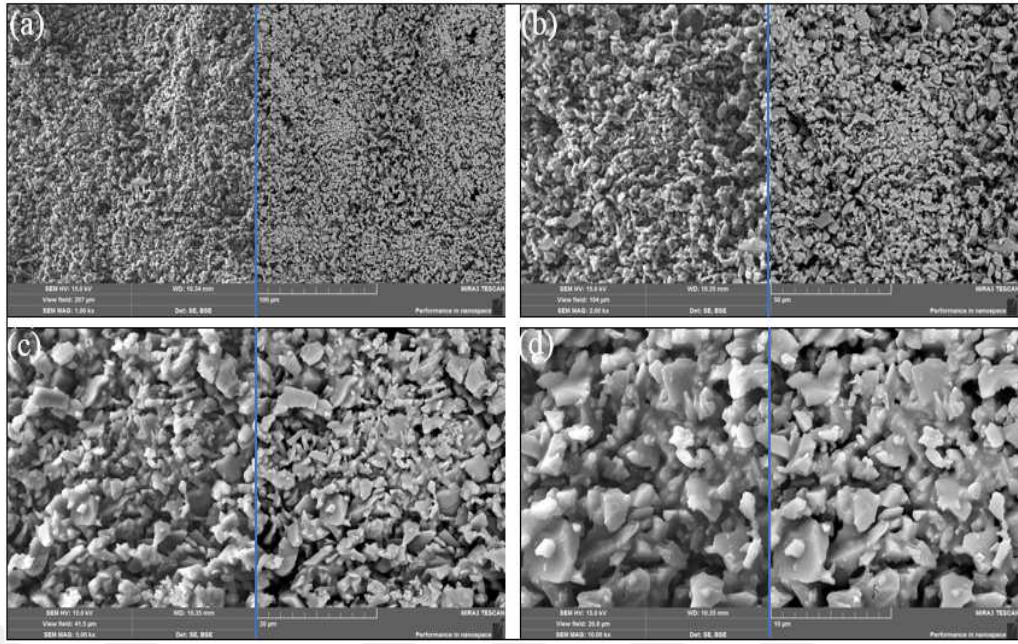
Şekil 6.20 $1700^{\circ}C$ 'de sinterlenen SiC-S numunesinin normal yüzeyinin SEM görüntüleri (a)X1000 (b)X2000 (c)X5000 (d)X10000



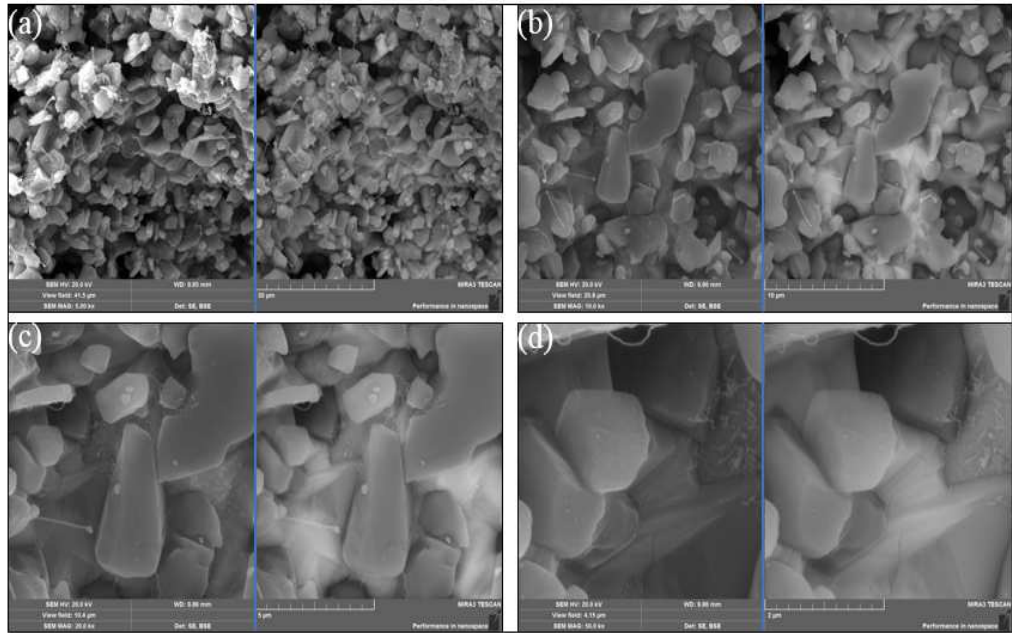
Şekil 6.21 1700°C’de sinterlenen SiC-S numunesinin kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri (a)X1000 (b)X2000 (c)X5000 (d)X10000



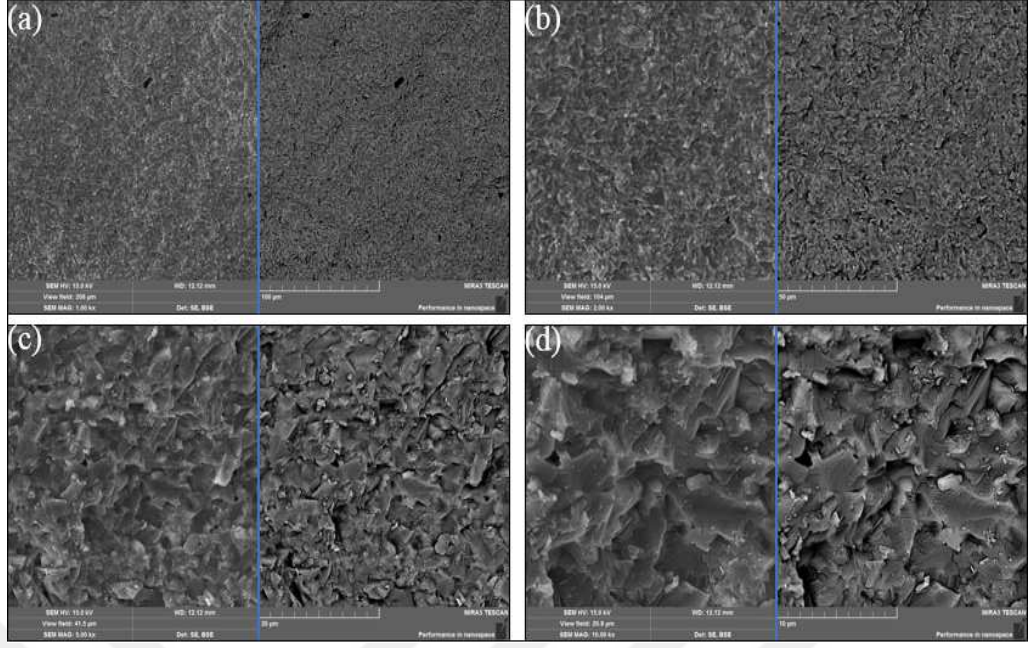
Şekil 6.22 1700°C’de sinterlenen SiC-A numunesinin normal yüzeyinin SEM görüntüleri (a)X1000 (b)X2000 (c)X5000 (d)X10000



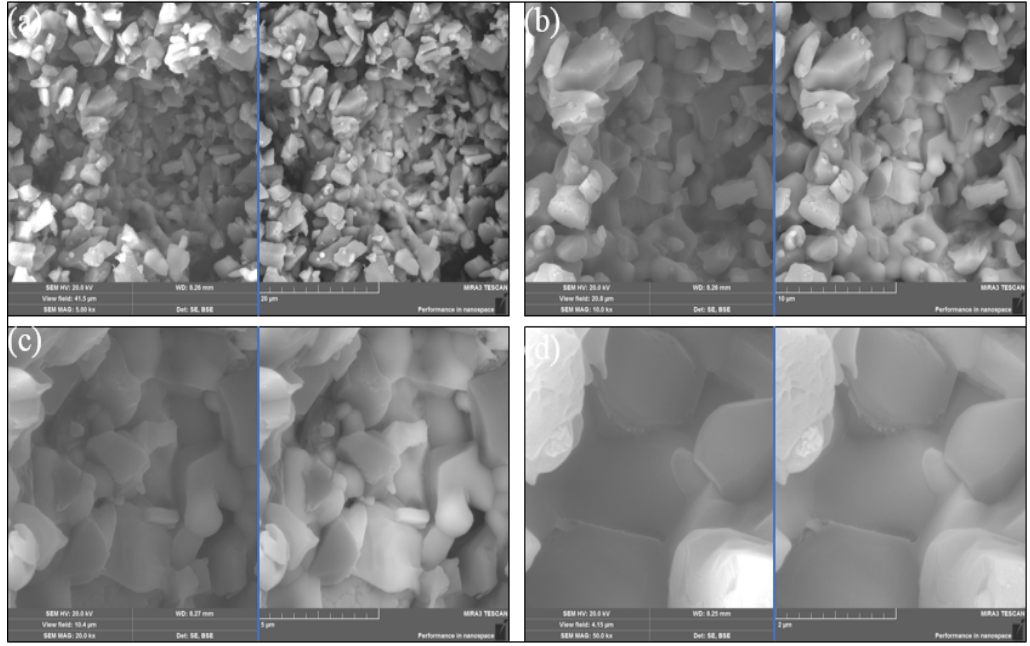
Şekil 6.23 1700°C’de sinterlenen SiC-A numunesinin kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri (a)X1000 (b)X2000 (c)X5000 (d)X10000



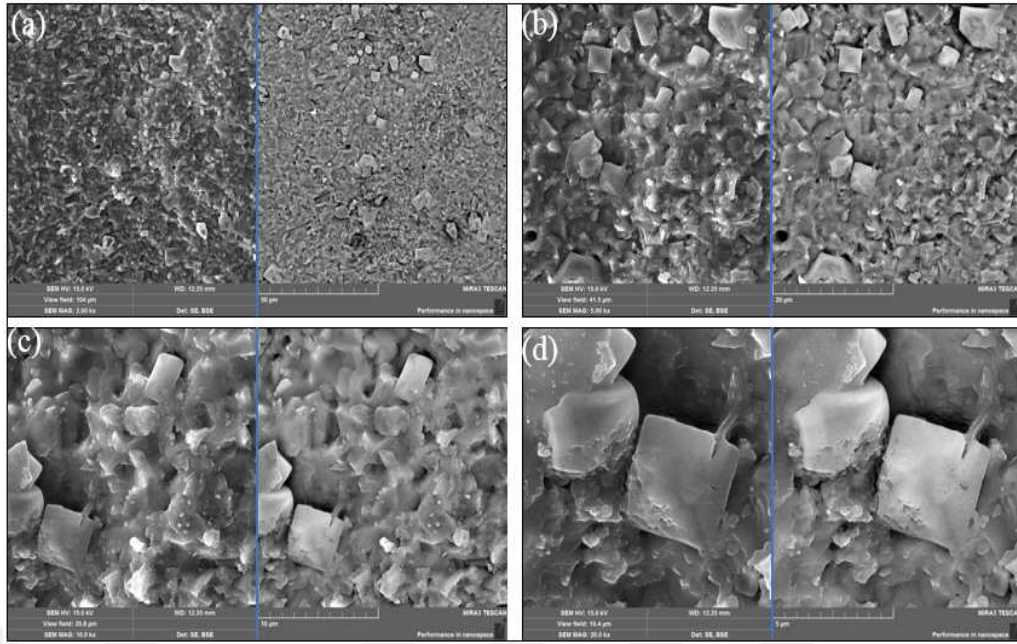
Şekil 6.24 1700°C’de sinterlenen SiC-AY numunesinin normal yüzeyinin SEM görüntüleri (a)X5000 (b)X10000 (c)X20000 (d)X50000



Şekil 6.25 1700°C’de sinterleme işlemi uygulanan SiC-AY numunesinin kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri (a)X1000 (b)X2000 (c)X5000 (d)X10000



Şekil 6.26 1700°C’de sinterlenen SiC-AYC numunesinin normal yüzeyinin SEM görüntüleri (a)X5000 (b)X10000 (c)X20000 (d)X50000



Şekil 6.27 1700°C’de sinterlenen SiC-AYC numunesinin kırılma yüzeylerinin SEM görüntüleri (a)X2000 (b)X5000 (c)X10000 (d)X20000

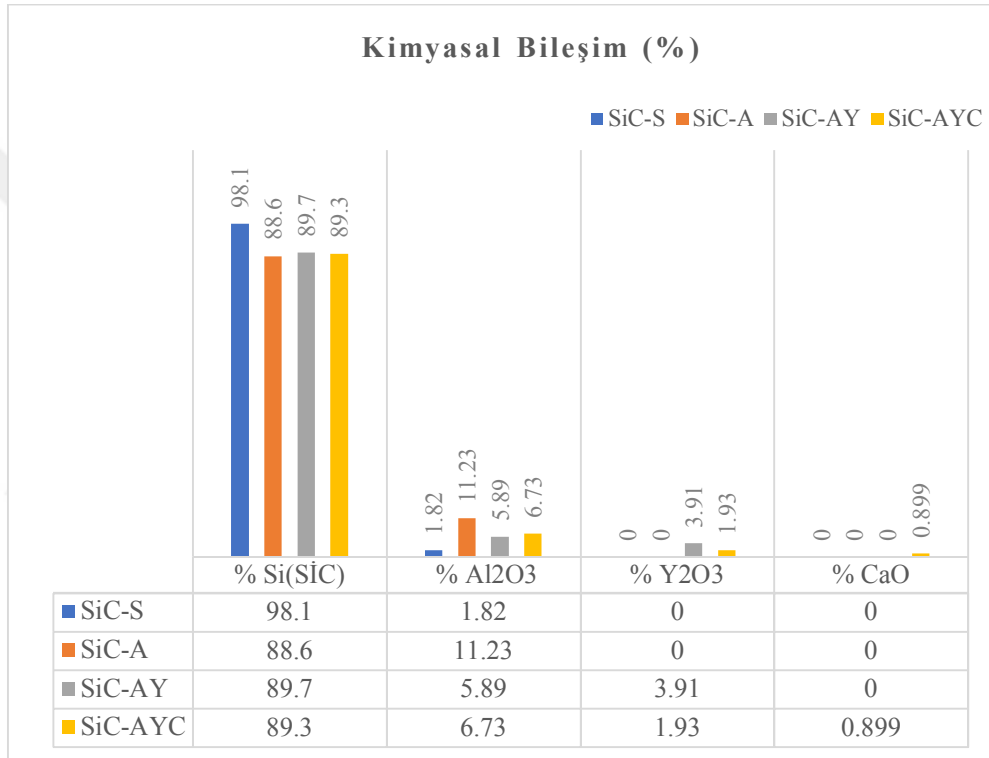
6.9 Sinterlenen SiC Esaslı Seramiklerin XRF Analizleri

Katkısız olarak ve 3 farklı katkı tozu kompozisyonları sitokiyometrik oranlarda karıştırılıp hazırlanan ve 1700°C’de 8 saat süreyle sinterlenen SiC esaslı seramik numunelerin(SiC-S,SiC-A,SiC-AY-SiC-AYC) X-ışını floresans(XRF) cihazı ile analizleri yapılmıştır. SiC esaslı seramik numunelerin kimyasal bileşim içeriklerinin belirlenmesi için analiz işlemleri mining modunda 120 saniye süreyle bekletilerek gerçekleştirilmiştir.

Yapılan XRF analizleri detaylı olarak incelendiğinde dışarıdan katkı tozu eklentisi yapılmadan sinterlenen SiC-S numunesinin %98.1 SiC ve %1.82 Al₂O₃ kimyasal bileşimi değerlerinden oluştuğu görülmüştür. Bu numune içerisindeki Al₂O₃ varlığı SiC tozunun öğütme işlemlerinde kullanılan Al₂O₃ bilyelerden geldiği yukarıda yapılan çalışmalarda detaylı olarak anlatılmıştır. SiC-A numunesinin XRF analizleri incelendiğinde ise %88.6 SiC ve %11.23 Al₂O₃ kimyasal bileşiminden değerlerini içerdiği gözlemlenmiştir. İkili katkı tozu kombinasyonu ile hazırlanan ve sinterlenen SiC-AY numunesinin XRF analizlerinde ise %89.7 SiC, %5.96 Al₂O₃ ve %3.91 Y₂O₃ kimyasal bileşim değerlerinden oluştuğu gözlemlenmiştir. Diğer bir numune olan üçlü katkı kombinasyonu eklentisi ile hazırlanan ve sinterlenen SiC-AYC numunesinin XRF analizlerine bakıldığında ise %89.3 SiC, %6.73 Al₂O₃, %1.93 Y₂O₃ ve %0.899

CaO kimyasal bileşim değerleri içerdiği görülmüştür. Sonuç olarak 4 farklı kimyasal bileşime sahip SiC esaslı seramik numunelerin XRF analizlerinin sonuçları incelendiğinde, numunelerin sinterleme öncesi hazırlanması sırasında belirlenen katkı tozlarının kimyasal bileşim içerik değerlerine oldukça yakın sonuçların çıktığı kanısına varılmıştır. Sinterlenen SiC esaslı seramik numunelerin XRF analizlerinin sonuçları detaylı olarak Tablo 6.4’de verilmiştir.

Tablo 6.4 Sinterlenen SiC esaslı Seramiklerin XRF değerleri sonuçları



6.10 SiC Esaslı Döküm Çamurlarının ve SiC Esaslı Seramiklerin X-Işınları Analizleri

Sitokiyometrik oranlarda 4 farklı kompozisyonda hazırlanan SiC esaslı döküm çamurları sırasıyla, saf α -SiC tozundan hazırlanan(SiC-Sd), %10 Al₂O₃ katkısı ile hazırlanan (SiC-Ad), %10 Al₂O₃-Y₂O₃ katkısı ile hazırlanan(SiC-AYd) ve % 10 Al₂O₃-Y₂O₃-CaO üçlü katkı kombinasyonundan hazırlanan(SiC-AYCd) döküm çamurlarının ve alçı kalıba döküm yöntemi ile şekillendirilip, 1700°C’de 8 saat süreyle sinterlenen SiC esaslı seramiklerin(SiC-S, SiC-A, SiC-AY, SiC-AYC) X-ışınları

analizleri yapılmıştır. SiC esaslı döküm çamurlarının ve sinterlenen SiC esaslı seramiklerin X-Işınları diyagramları sırasıyla Şekil 6.28 ve 6.29’da verilmiştir.

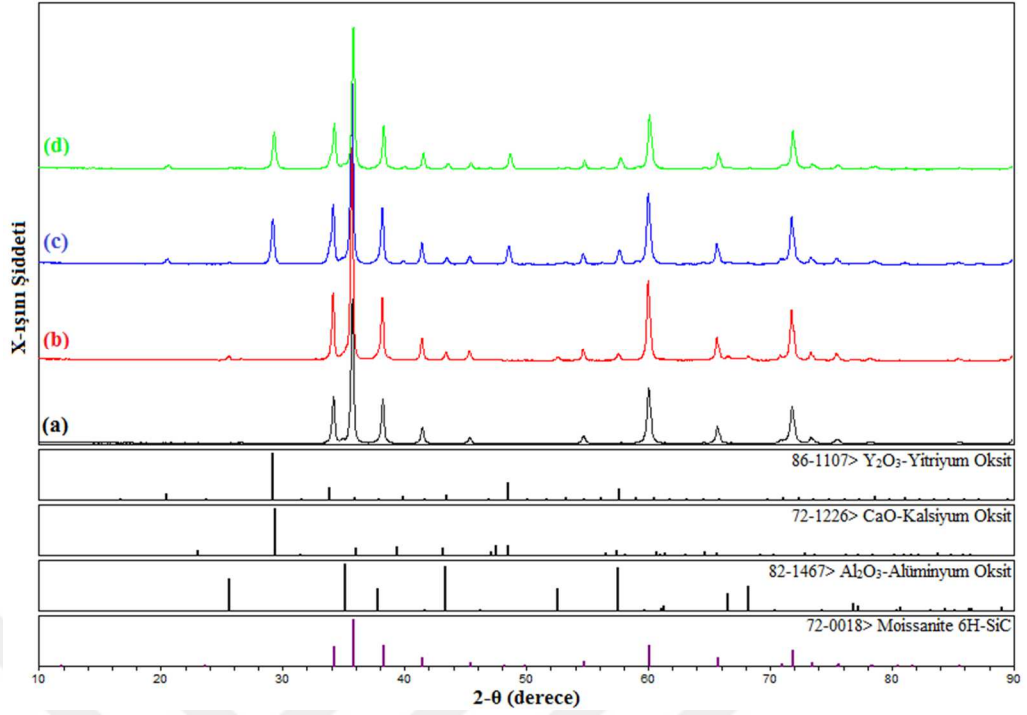
Döküm çamurları için yapılan XRD analizleri detaylı olarak incelendiğinde, SiC-Sd çamurunun hekzagonal kristal yapıya ait SiC-6H (JCPDS:72-0018) politipinden oluştuğu belirlenmiştir.

SiC-Sd çamurunun XRD analizlerinde ikincil bir faza rastlanmamıştır. SiC-Ad çamurunun XRD analizine bakıldığında, yapı içerisinde SiC-6H (JCPDS:72-0018) politipinin ve Al_2O_3 (JCPDS: 82-1467) piklerinin olduğu gözlemlenmiştir. SiC-AYd’nin ve SiC-AYCd’nin XRD analizleri incelendiğinde, yapı içerisinde beklenildiği gibi sırasıyla SiC-6H politipinin, Al_2O_3 , Y_2O_3 (JCPDS: 86-1107) ve CaO (JCPDS: 72-1226) piklerinden oluştuğu gözlemlenmiştir.

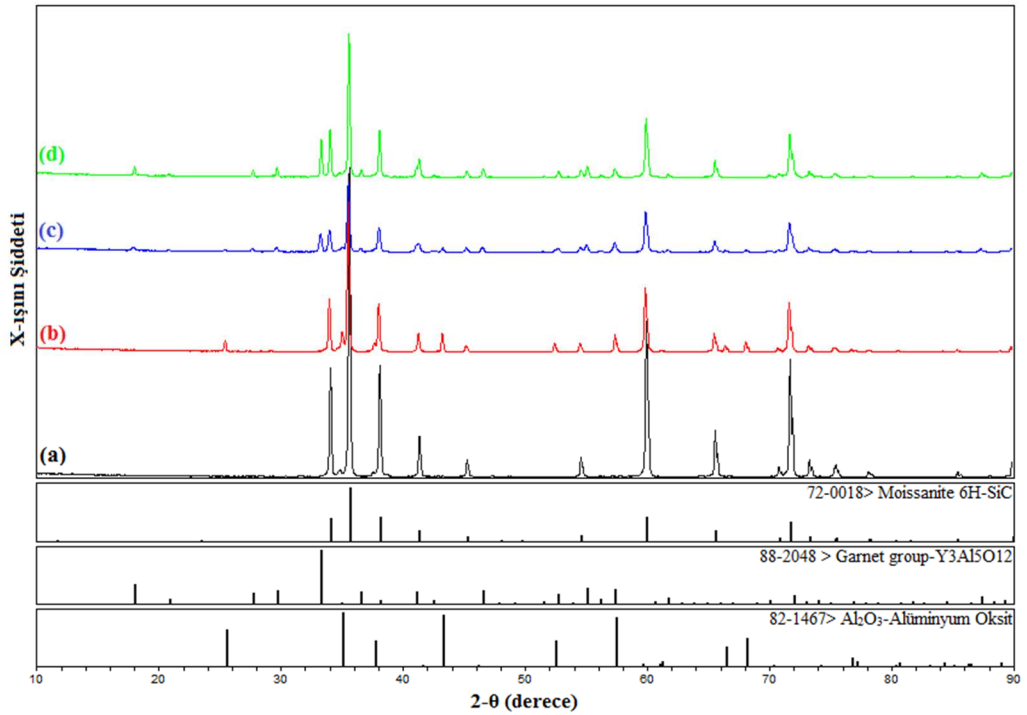
1700°C’de 8 saat süreyle sinterlenen SiC esaslı seramik numunelerin XRD analizlerinden;

Yüksek sıcaklığın etkisiyle tüm numunelerde diğer XRD analizlerinden farklı olarak piklerin daha keskin bir hal aldığı, yapı içerisindeki katkı malzemelerinin varlığından dolayı ikincil fazların oluştuğu gözlemlenmiştir. Elde edilen bütün kompozisyonlarda oluşan ana pikin hekzagonal kristal yapısına sahip SiC-6H olduğu görülmüştür. SiC-6H ve Al_2O_3 katkılı SiC-A numunesinin XRD analizlerinde Al_2O_3 ’e ait piklerin oluştuğu görülmüştür(Şekil 6.29 (b)). Al_2O_3 ’in yüksek sinterleme sıcaklığının etkisiyle, SiC-6H matris içerisinde Al_2O_3 ’in çözünerek tıpkı Al_2O_3 - Y_2O_3 -CaO ilavelerinde olduğu gibi sıvı faz sinterlemesine öncülük ettiği ve yapı içerisine dahil olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen SEM fotoğrafları incelendiğinde, XRD ışınlarında tespit edilen bulguların SEM analizleri ile de uyumlu olduğu görülmüştür.

1700°C’de 8 saat süreyle sinterlenen tüm numunelerin XRD analizlerinde, SiC’ün sinterlemesi esnasında en büyük sorun olan oksitlenme probleminin görülmediği ve yapı içerisinde herhangi bir şekilde camsı bir fazın oluşmadığı açıkça görülmüştür.



Şekil 6.28 SiC esaslı döküm çamurlarının X-Işınları analizleri a)SiC-Sd, b)SiC-Ad, c)SiC-AYd, d)SiC-AYCd



Şekil 6.29 Sinterlenen SiC esaslı seramiklerin X-Işınları analizleri a) SiC-S, b) SiC-A, c)SiC-AY, d)SiC-AYC

7. GENEL SONUÇLAR

Yapılan bu tez çalışmasında SiC esaslı seramikler alçı kalıba döküm yöntemiyle şekillendirilip, geleneksel sinterleme yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde sabit sıcaklıkta(1700°C) üretilmiştir. SiC esaslı seramiklere, sinterleme prosesine yardımcı Al₂O₃-Y₂O₃-CaO katkı ilaveleri yapılmış ve değişen katkı ilaveleri SiC esaslı seramiklere etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda sırasıyla belirtilmiştir;

- Ticari α -SiC tozuna yapılan öğütme işlemlerinde, HF asitle ön işlem uygulanarak öğütülen tozun tane boyutunun ön işlem uygulanmadan öğütülen SiC tozuna oranla tane boyutunun daha küçük olduğu görülmüştür.
- SiC esaslı döküm çamurlarının hazırlanması işleminde bağlayıcı olarak CMC-Na'un kullanımının daha iyi sonuçlar verdiği ve % 0.3 katkılı CMC-Na eklentisi ile hazırlanan döküm çamurlarının vizkozite analizleri ile uyumlu olarak optimum kullanım için uygun olduğu anlaşılmıştır.
- SiC esaslı döküm çamurları oluşturulurken yapılan optimum katı yükleme değerinin, vizkozite analizleri ile uyumlu olarak hacimce %42 olduğu görülmüştür.
- SiC esaslı döküm çamurlarına yapılan XRF analizlerinde şekillendirilen numunelerin sitokiyometrik oranlarla uyduğu görülmüştür.
- SiC esaslı döküm çamurlarının optimum bir şekilde oluşturulmasından sonra alçı kalıba slip döküm yöntemi ile şekillendirilmesinin uygun olduğu görülmüştür.
- Alçı kalıba slip dökümü gerçekleştirilen, SiC esaslı döküm çamurlarının kalıpta bekleme süresininin 2.5 dakika olduğu ve bu sürenin optimum bekleme süresi olduğu anlaşılmıştır.
- Şekillendirilip kalıptan çıkarılan SiC esaslı yaş seramik numunelerin ilk kurutma işlemi için, 24 saat süreyle oda sıcaklığında bekletilmesi ve ikinci kurutma işlemi için 24 saat süreyle 80°C'de etüvde bekletilmesinin optimum kurutma değerleri olduğu görülmüştür.

- SiC esaslı seramik numunelerin sinterleme işlemi için optimum sıcaklık değerinin 1700°C ve bekleme süresinin optimum değerinin ise 8 saat olduğu anlaşılmıştır.
- Üretilen SiC esaslı seramik numunelerde en iyi göreceli yoğunluk değerinin yapılan yoğunluk analizleri ile doğru orantılı olarak SiC-AYC numunesinde olduğu anlaşılmıştır.
- Üretilen SiC esaslı seramik numunelerine yapılan XRF analizlerinde seramik numunelerin sitokiyometrik oranlarla uyumlu olduğu görülmüştür.
- SEM analizlerinde yüzey morfolojisine bakılarak sinterleme işleminin en iyi gerçekleştiği numunenin SiC-AYC numunesi olduğu(Şekil 6.30) ve göreceli yoğunluk ölçümleri ile doğru orantılı olarak uyduğu görülmüştür.
- XRD analizlerine bakıldığında ise üretilen tüm SiC esaslı seramikler için herhangi bir oksit fazına veya yapı içerisinde camsı faz varlığına rastlanmamıştır.



Şekil 6.30 Sinterlenen SiC-AYC seramik potaların görüntüsü

8. KAYNAKLAR

- [1] **Somiya, S., Inomata, Y.** (1991). Silicon Carbide Ceramics, *Ed. Elsevier Applied Science*, 13p, London.
- [2] **Shaffer, P.T.** (1991). Handbook of Advanced Ceramic Materials, *Advanced Refractory Technologies Inc.*, New York.
- [3] **Pierson, H.O.** (1996). Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, *Noyes Publications*, New Jersey.
- [4] **Feng, Z.C., Zhao, J.H.** (2000). Silicon Carbide Materials, Processing and Devices, *Taylor&Francis Books Inc.*, New York.
- [5] **Çınar, F., Gençkan D., Yucel, O.** (2012). Spark Plasma Sintering of B₄C-SiC composites, *Solid State Science*, 14, 1660-1663.
- [6] **Weimer, A.W.** (1997). Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, *Chapman&Hall*, Colorado.
- [7] **Hermann, M., Neher, R., Brandt, K.O.A.** (2004). Micro-segregations in liquid phase sintered silicon carbide ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 1495-1501.
- [8] **Zawrah, M.F. & Shaw, L.** (2003). Liquid-phase sintering of SiC in presence of CaO, *Ceramics International*, 30, 721-725.
- [9] **Shaffer, P.T.B. (1969)**, A review of the structure of silicon carbide, *Acta. Cryst. Sec. B*, 25(3), pp. 477-488.
- [10] **Fan, J., Chu, P.K.** Silicon Carbide Nanostructures, *Engineering Materials and Processes*, p. 7-9.
- [11] **Inomata, Y.** (1991) Crystal chemistry of silicon carbide in Silicon Carbide Ceramics – 1: Fundamental and solid reaction, *Elsevier Science Publishers Ltd.*, 1-11p. UK.
- [12] **Popper, P.** (1960) Special Ceramics, *The Brit. Ceram. Res. Assoc.*, Stoke-on-Trent, 209p. U.K.
- [13] **L. S. Ramsdell**, (1947). American Mineralogist, table of contents volume 32-64, USA.
- [14] **Pandey, D., Krishna, P.** (1982). Polytypism in Close-Packed Structures, Current Topics in Metaterials, *North Holland Pub. Co.*, Amsterdam.
- [15] **More, K.L., Ryu, J., Carter, C.H., Jr. and Davis, R.F.** (1985). Defects in silicon carbide: their electrical and physical consequences, *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mater.*, 12(1-4), pp. 243-270.
- [16] **Verma, A.R., Krishna, P.** (1965). Polymorphism and polytypism in crystals, 1st ed., *John Wiley & Sons Inc.*, pp. 89. New York.
- [17] **Saddow, S.E., Agarwal, A.** (2004). Advances in Silicon Carbide Processing and Applications, *Artech House Inc.*, London.
- [18] **Öğünç, H.** (2006) Sıcak Presleme Sinterlenmiş alfa SiC Matriksli B₄C Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi). 74s, İstanbul.
- [19] **Munro, R.G.** (1997). Material properties of a sintered α -SiC, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, volume 26 (5), 1195-1203.
- [20] **Tanaka, H.** (1991). Silicon Carbide Ceramics – 1, *Elsevier Applied Science*, 231-238p., New York.
- [21] **Fisher, G.R., Barnes, P.** (1990). Toward a Unified View of Polytypism in Silicon Carbide, *Philosophical Magazine*, 61, 217-236.

- [22] **Adams, D.M.** (1981). *Inorganic Solids*, John Wiley & Sons., New York.
- [23] **Zimmermann, U.** (2003). *Design, Processing and Characterization of Silicon Carbide Diodes*, KTH Royal Institute of Technology, Department of Microelectronics and Information Technology, Stockholm.
- [24] **Evans, A.** (1990). *An Introduction to Crystal Chemistry* (2nd ed.), Cambridge University Press., Cambridge.
- [25] **Huheey, J.E., Keiter, E.A., Keiter, L.E.** (1993). *Inorganic Chemistry*, Harper Collins College Publisher, New York.
- [26] **Prochazka, S.** (1989). Why is it difficult to sinter covalent substances?, *General Electric Corp. Res. And Dev. Center Technical Information Series*, Report n. 81CRD025, Schenectady, New York.
- [27] **Dollof, R.T.** (1960) WADD Technical Report, Wright, Contract No. AF 33 (616)-6286, 60-143p.
- [28] **Telle, R.** (1994). Boride and carbide ceramics, *Materials Science and Technology Structure and properties of ceramics*, 163-266p., Weinheim, Germany.
- [29] **Kippenberg, W.F.** (1963) *Philips Res. Rep.*, 161-274p.
- [30] **Jepps, N.W., Page, T.F.** (1983). Progress in crystal growth and characterization of polytype structure, Vol. 7, ed P. Krishna, Pergamon Press, Oxford, U.K.
- [31] **Cheng, C., Needs, R.J., Heine, V., Churcher, N.** (1987). *Europhysy. Lett.*, 3, 475-479p.
- [32] **Cheng, C., Needs R.J., Heine, V.** (1988). *Journal of Physics C*: 21, 1049-1063p.
- [33] **Heine, V., Cheng, C.** (1990). Geometry and thermodynamic: common problems of quasi-crystals, liquid crystal and incommensurate insulator, ed. J.C. Toledano, Plenum press, New York.
- [34] **Heine, V., Cheng, C., Needs, R.J.** (1991). *Journal of the American Ceramic Society*, 10, 2630-2633p.
- [35] **Heuer, A.H., Fryburg, G.A., Ogbuji, L.U., Mitchell, T.E., Shinozaki, S.E.** (1978). *Journal of the American Ceramic Society*, 9-10, 406-412p.
- [36] **Mitchell, T.E., Ogbuji, L.U., Heuer, A.H.** (1978). *Journal of the American Ceramic Society*, 9-10, 412- 413p.
- [37] **Mitchell, T.E., Ogbuji, L.U., Heuer, A.H.** (1981). *Journal of the American Ceramic Society*, 2, 91-99p.
- [38] **Ogbuji, L.U., Mitchell, T.E., Heuer, A.H., Shinozaki, S.** (1981). *Journal of the American Ceramic Society*, 2, 100-104p.
- [39] **Padture, N.P.** (1994). *Journal of the American Ceramic Society*, 77, 519-23p.
- [40] **Kim, Y.W., Mitomo, M., Hirotsuru, H.** (1995). *Journal of the American Ceramic Society*, 78, 3145-3148p.
- [41] **Cao, J.J., MoberlyChan, W.J., De Jonghe, L.C., Gilbert, C.J., Ritchie, R.O.** (1996). *Journal of the American Ceramic Society*, 79, 461-69p.
- [42] **Sciti, D., Guicciardi, S., Bellosi. A.** (2001). *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 621-632p.
- [43] **Zhan, G.D., Xie, R.J., Mitomo, M., Kim, Y.W.** (2001). *Journal of the American Ceramic Society*, 84, 945-950p.
- [44] **Zhang, X.F., Yang, Q., De Jonghe, L.C.** (2003). *Acta Materialia*, 51, 3849-3860p.
- [45] **Sugiyama, S., Togaya, M.** (2001). *Journal of the American Ceramic Society*, 84, 3013-3013p.

- [46] **Gunnas, A.E., Olsen, A., Skogstad, A., Bye, E.** (2005). Morphology and structure of airborne-SiC fibres produced during the industrial production of non-fibrous silicon carbide, *Journal of Materials Science*, 40(22): 6011–7p.
- [47] **Foreland, S., Bye, E., Bakke, B., Eduard, W.** (2008). Exposure to fibres, crystalline silica, silicon carbide and sulphur dioxide in the Norwegian silicon carbide industry, *Ann Occup Hyg*, 52(5):317–36p.
- [48] **Saint-Gobain** (2018). The art of silicon carbide, Saint-Gobain Courbevoie, France. (<http://www.sic.saint-gobain.com/the-art-of-silicon-carbide.aspx>), Erişim Tarihi:13 Kasım 2018.
- [49] **Weimer, A.W., Nilsen, K.J., Cochran, G.A., Roach, R.P.** (1993). Kinetics of Carbothermal Reduction Synthesis of Beta-silicon carbide, *Alche Journal*, 39, 493-503p.
- [50] **Emrulloğlu, S.B., Gül, S., Emrulloğlu, Ö.F.,** (2005). Kullanılmış SiC Kasetlerden Dökülebilir Refrakter Üretimi, *I. Endüstriyel Fırınlar ve Refrakter Sempozyumu*, Mart 24-26. Sakarya, Türkiye.
- [51] **Matsuno, M., Iwasaki, K.** (1991). Onoda silicon carbide powder, in Silicon Carbide Ceramics – 2: Gas phase reactions, fibers and whisker, joining, *Edited by S. Sömiya and Y. Inomata. Elsevier Science Publishers Ltd.*, 51-60pp, Barking, UK.
- [52] **Mulla, M.A., Krstic, V.D.** (1991). Low-temperature pressureless sintering of β -silicon carbide with aluminum oxide and yttrium oxide additions, *American Ceramic Society Bulletin*, 70(3), 439-443pp.
- [53] **Suzuki, K.** (1991). Pressureless-sintered silicon carbide with addition of aluminum oxide, in Silicon Carbide Ceramics – 2: Gas phase reactions, fibers and whisker, joining, *Edited by S. Sömiya and Y. Inomata. Elsevier Science Publishers Ltd.*, 163-182pp., Barking, UK.
- [54] **Bucevac, D.** (2009). Microstructure-mechanical properties relations in pressureless sintered SiC-TiB₂ composite ceramics,” *Queen’s University* (Ph.D. Thesis), Canada.
- [55] **Richerson, D.W.** (2006). Modern ceramic engineering: Properties, processing, and use in design, *3rd ed., CRC Taylor & Francis Ltd.*, 426pp., New York, USA.
- [56] **Mulla, M.A.** (1994). Pressureless sintering and mechanical properties of β -SiC with alumina additions, *Queen’s University* (Ph.D. Thesis), Canada.
- [57] **Yamada, K., Mohri, M.** (1991). Properties and applications of silicon carbide ceramics, in Silicon Carbide Ceramics – 1: Fundamental and solid reaction., *Edited by S. Sömiya and Y. Inomata. Elsevier Science Publishers Ltd.*, 13-44pp., Barking, UK.
- [58] **Ray, D., Flinders, M., Anderson, A., Cutler, R.A.** (2005). Hardness/toughness relationship for SiC armor, *27th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 24(3), 401-410pp.
- [59] **Bansal, N.P.** (2005). Handbook of ceramic composites, *1st ed., Kluwer Academic Publishers*, 128pp., New York, USA.
- [60] **Moore, G.E.** (1965). Cramming more components onto integrated circuits, *Electronics*, 38(8), 4-7pp.
- [61] **Eddy, C.R., Gaskill, D.K.** (2009). Silicon carbide as a platform for power electronics, *Science*, 324(5933), 1398-1400pp.

- [62] **Kingery, W.D.** (1976). Introduction to ceramics, *2nd ed.*, John Wiley & Sons Inc., 448. (5933), pp. 1398-1400. New York, USA.
- [63] **German, R.M.** (1985). Liquid phase sintering, *1st ed.*, Plenum Press, New York, USA.
- [64] **Rahaman, M. N.** (2003). Ceramic Processing and Sintering, *Marcel Dekker Inc.*, New York, USA.
- [65] **Kang, L.** (2005). Sintering Densification, Grain Growth and Microstructure, *Oxford, Butterworth-Heinemann.*, Oxford, U.K.
- [66] **German, R.M.** (1996). Sintering Theory and Practice, *Wiley.*, New York, USA.
- [67] **Saritas, S., Turker, M., Durlu, N.** (2007). Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri, *Türk Toz Metalurjisi Dergisi*, 6, 235-246p.
- [68] **Groover, M.P.** (1996). Fundamentals of Modern Manufacturing Processes and Systems, *Prentice-Hall Int. Inc.*, Ohio, Cleveland, USA.
- [69] **Archbold, J.** (1999). Sintering Temperature Effects on the Mechanical Properties of Porous-Coated Ti-6Al-4V ELI Alloy, University of Toronto (Master's Thesis), Metallurgy and Material Science Faculty, Canada.
- [70] **German, R.M.** (1994). Powder Metallurgy Science, *Princeton, Metal Powder Industries Federation.*
- [71] **Rahaman, M.R.** (2008). Sintering of Ceramics, *CRC Press.*, London, U.K.
- [72] **Boch, P., Niepe, J.** (2007). Ceramic Materials Processes, Properties and Applications, *Iste.*, London, U.K.
- [73] **Url-1**, <<http://www.nevoku.com/toz-uretim-yontemleri-ve-sinterleme-sakarya-genel-konular/viewdeck/19f62f2b-e764-4858-b200-25c9201d000e>>, alındığı tarih: 05.12.2018.
- [74] **David, W.R.** (1991). Ceramic and Glass Materials, *Advanced Refractory Technologies Inc.*, New York, USA.
- [75] **Jenkins, I., Wood, J.V.** (1991). Powder Metallurgy: An Overview, *Institute of Metals*, London, U.K.
- [76] **Carter, C.B., Norton, M.G.** (2007). Ceramic Materials Science and Engineering, *Springer*, New York, USA.
- [77] **Kingery, W.D.** (1976). Introduction to ceramics, *2nd ed.*, John Wiley & Sons Inc., pp. 448. (5933), pp. 1398-1400, New York, USA.
- [78] **Brinker, C.J., Scherer, G.W.** (1990). Sol-gel science, 1st ed., *Academic Press Inc.*, 415pp., San Diego, USA.
- [79] **German, R.M., Suri, P., Park, S.Y.** (2009). Review: Liquid Phase Sintering, *Journal of Mater Science*, 44, 1-39p.
- [80] **Weimer, A.W.** (1997). Thermochemistry And Kinetics, In Carbide, Nitride And Boride Materials Synthesis And Processing, *Chapman & Hall.*, New York, USA.
- [81] **Lin, P.K., Tsai, D.S.** (1997). Preparation and Analysis of a Silicon Carbide Composite Membrane, *Journal of the American Ceramic Society*, 80 [2] 365–72 p.
- [82] **Agnieszka, G., Zych, L., Wierzba, W.** (2015). SiC Products Formed by Slip Casting Method, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 12 [5] 957–966 p.
- [83] **Zhou, Y., Zhang, Y., Yuan, Z.** (2014). Gelcasting of silicon carbide ceramics using phenolic resin and furfuryl alcohol as the gel former, *Ceramics International*, 407873–7878 p.

- [84] **Li, Y., Lin, J., Gao, J., Qiao, G., Wang, G.** (2008). Fabrication of reaction-bonded SiC ceramics by slip casting of SiC/C suspension, *Materials Science and Engineering A*, 483–484 676–678 p.
- [85] **Shuang, L., Zhang, Y., Han, J., Zhou, Y.** (2013). Effect of carbon particle and carbon fiber on the microstructure and mechanical properties of short fiber reinforced reaction bonded silicon carbide composite, *Journal of the European Ceramic Society*, 33 887–896 p.
- [86] **Kannan, T.S., Rao, R.R., Roopa, H.N.** (1999). Effect of pH on the dispersability of silicon carbide powders in aqueous media, *Ceramics International*, 25 223–230 p.
- [87] **Jung, Y.G., Paik, U., Park, H.C., Choi, S.C., Ha, C.G., Kim, J.W.** (2002). Effect of particle dispersion on microstructure and strength of reaction-bonded silicon carbide, *Materials Science and Engineering A334*, 267–274 p.
- [88] **Song, S., Bao, C., Ma, Y., Wang, K.** (2017). Fabrication and characterization of a new-style structure capillarychannel in reaction bonded silicon carbide composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 37 2569–2574 p.
- [89] **Li, Y., Gao, J., Yang, J.** (2010). Preparation of Complicated SiC Green Bodies via Aqueous Slip Casting, *Key Engineering Materials*, Vols 434-435, 88-91 pp.
- [90] **Öksüz K.E.** (2018). BaTiO₃ Esaslı seramiklere çeşitli oksit ilavelerinin elektriksel özellikler üzerine etkisi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Doktora Tezi). 151s, Sakarya.
- [91] **Li, Y., Chen, C., Li, T., Yun, Y., Ming, L.** (2011). Surface charges and optical characteristic of colloidal cubic SiC nanocrystals, *Nanoscale Research Letters*, Vols 453-454, 6 pp.
- [92] **Fan, J.Y., Li, H.X., Cui, W.N.** (2009). Microstructure and infrared spectral properties of porous polycrystalline and nanocrystalline cubic silicon carbide, *Applied Physics letters*, Vol. 95, 2 pp.
- [93] **Gubernat, A., Zych, L., Wierzba, W.** (2015). SiC Products Formed by Slip Casting Method, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vols 957–966, 12 [5] pp.
- [94] **Eom, J.H., Seo, Y.K., Kim, Y.W.** (2016). Mechanical and Thermal Properties of Pressureless Sintered Silicon Carbide Ceramics with Alumina–Yttria–Calcium, *Journal of the American Ceramic Society*, Vols 1735-1741, 99[5] pp.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel bilgiler

| | |
|----------------------|---|
| Adı Soyadı | Yusuf Alper AKINALP |
| Doğum Yeri ve Tarihi | Tarsus, 27.08.1993. |
| Medeni Hali | Bekâr |
| Yabancı Dil | İngilizce |
| İletişim Adresi | Altaylılar Mahallesi 0271 sokak Piri Reis Apt. Kat:1 No: 2 Tarsus/Mersin |
| E-posta Adresi | yusufalperakinalp@gmail.com |

Eğitim ve Akademik Durumu

| | |
|---------------|-------------------------------|
| Lise | Cengiz Topel, 2011 |
| Lisans | Cumhuriyet Üniversitesi, 2016 |
| Yüksek Lisans | Cumhuriyet Üniversitesi, 2019 |

Uluslararası Toplantıda Sunulan Bildiriler

- Kerim Emre Öksüz, **Yusuf Alper Akinalp**, L.Cenk Kumruoğlu, Tribological Behavior of Distaloy DC Components, 10th International Conference On Materials Science & Engineering (BRAMAT 2017), 8-11 March 2017, Brasov, Romania.