

Makalenin Geliş Tarihi : 04.08.2009
Makalenin Kabul Tarihi : 01.09.2009

SiAlON SERAMİKLERİ VE Fe-ESASLI ALAŞIMLAR ARASINDA MEYDANA GELEN KİMYASAL ETKİLEŞİMLERİN İNCELENMESİ

Bilge YAMAN¹, Hasan MANDAL²

ÖZET: Üç farklı kompozisyona sahip SiAlON seramikleri ile saf demir ve dört ayrı tipteki çelik arasında meydana gelen kimyasal etkileşim; statik etkileşim çifti deneyleri yoluyla incelenmiştir. Etkileşim çifti deneyleri; 10⁻²mbar vakum altında, 1150°C'de 5-7MPa yük kullanılarak 15 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Etkileşime giren seramik-metal çiftlerinin ara yüzeyleri optik ve taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiş, enerji saçınımlı X-ışını spektrometresi (EDX) ile analiz edilmiştir. Bu çalışmada, seramik kompozisyonunun ve alaşım elementlerinin kimyasal reaktiviteye etkisi; etkileşim bölgeleri belirlenerek incelenmiş, SiAlON seramiklerinin çelik tipine bağlı olarak difüzyon eğilimleri karşılaştırılmış ve sonuçlar ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

ANAHTAR KELİMELEER: Kimyasal Etkileşim, Reaktivite, Etkileşim Çiftleri, SiAlON

INVESTIGATION OF CHEMICAL INTERACTIONS BETWEEN SiAlON CERAMICS AND Fe-BASED ALLOYS COUPLES

ABSTRACT : The chemical interaction between SiAlON ceramics in three different compositions and four different types of steel and also pure iron as reference, were investigated by means of static interaction couple experiments. The tests were carried out in 10⁻²mbar vacuum at 1150°C, under the pressure of 5-7MPa for 15 hours. Interfaces of reacted couples were analysed by optical and scanning electron microscope (SEM) including energy-dispersive X-Ray spectroscopy (EDX). In this study, the effects of alloying elements in steel and starting compositions of SiAlON on the chemical reactivity were investigated by comparing the tendency of diffusivity of SiAlON ceramics according to steel type and discussed in detail by determining the interaction zones.

KEYWORDS: Chemical Interaction, Reactivity, Interaction Couples, SiAlON

¹ Eskişehir Osmangazi Üniv., Mühendislik-Mimarlık Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Blm., Meşelik Kampüsü, 26480 ESKİŞEHİR

² Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fak., Malzeme Bilimi ve Müh. Blm., İki Eylül Kampüsü, 26555 ESKİŞEHİR

I. GİRİŞ

Silisyum nitrür (Si_3N_4) esaslı seramikler; 1970'li yılların sonlarından itibaren potansiyel kesici takım malzemeleri olarak çalışılmakta ve test edilmektedir [1]. Bu malzemeler; yüksek dayanım, tokluk, sertlik ve termal iletkenlik özelliklerinin kombinasyonuna sahip olduklarından dolayı aşınma uygulamaları için mükemmel aday malzemelerdir [2, 3]. Günümüzde nikel esaslı alaşımların ve dökme demirlerin yüksek hızlarda işlenmesinde başarı ile kullanılmaktadırlar [1,4]. Bununla birlikte; ticari Si_3N_4 -esaslı kesici uçlar ile çeliklerin işlenmesi; Si_3N_4 ve Fe esaslı alaşımlar arasındaki kimyasal etkileşim nedeni ile uygun olmadığı genel olarak bilinmektedir [5]. Yüksek sıcaklıklarda iş parçası ve kesici takım arasındaki uzun ve güçlü temas olması sebebiyle; Si_3N_4 -esaslı seramik uçlarda kimyasal veya difüzyon aşınmasının çalışılması oldukça önemlidir. Takımın bozunumu; mekanik ve kimyasal süreçler sonucu gerçekleşse de, çelik gibi iş parçası malzemelerinde yüksek işleme hızlarında sürekli talaş oluşumu sebebiyle, baskın aşınma; kimyasaldır [6]. Sonuç olarak; çelik-seramik etkileşiminin belirlenmesinde ve ölçülmesinde işleme deneyleri gerçekleştirilmeden silisyum nitrürlerin çelikle temasında meydana gelen çeşitli aşınma tiplerinin incelenmesi büyük önem taşımaktadır [7].

Takım-iş parçası arasındaki kimyasal etkileşim hakkında bilgi edinmek, işleme sırasında meydana gelen kimyasal etkileşimin talaşla birlikte uzaklaşması sebebiyle güç olabilmektedir [8]. Bu nedenle, SiAlON-çelik arasında oluşabilecek potansiyel etkinin araştırılması için statik etkileşim çifti deneyleri en etkili yolların başında gelmektedir[9].

Bu çalışmada, üç farklı kompozisyona sahip β -SiAlON seramikleri ile farklı alaşım yüzdelerine sahip Fe-esaslı alaşımlar kullanılarak kimyasal kararlılığa etkileri araştırılmış ve performans testleri gerçekleştirilmeden kimyasal etkileşim mekanizmasının belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, SiAlON seramiklerinin çelikleri işleme sırasında oluşan yüksek sıcaklıklar nedeniyle meydana gelen düşük performansları; 1150°C sıcaklıkta seramik-metal çiftleri tutularak statik etkileşim deneyleri ile araştırılmış ve ayrıntılı olarak açıklamaya çalışılmıştır.

II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çizelge 1’de gösterilen üç farklı SiAlON kompozisyonu yaş öğütme tekniği ile izopropil alkol ortamında Si_3N_4 bilyalar kullanılarak eksenel değirmende 4 saat süre ile 300 dev/dk hızla karıştırılmıştır. Elde edilen çamur alkolün uzaklaştırılması amacıyla döner kurutucuda kurutulmuş ve $250\mu\text{m}$ ’lik elekten geçirilerek tozlar şekillendirilmeye hazır hale getirilmiştir. El presi kullanılarak 25 MPa basınç altında tek eksenli preslendikten sonra soğuk izostatik presle (CIP) 300 MPa basınç altında preslenerek peletlerin homojen ve yüksek yaş yoğunluğa ulaşması sağlanmıştır.

Çizelge 1. Kullanılan toz ve miktarları.

(SiAlON Kod)	Başlangıç toz kompozisyonu (%ağ.)						
	Si_3N_4	Al_2O_3	AlN	Y_2O_3	ZrO_2	CaCO_3	Sm_2O_3
V2	77,96	20,04	-	-	-	-	2,0
Z2	64,87	23,64	9,49	-	-	-	2,0
Z1,7	68,33	19,7	7,9	3,0	1,0	0,08	-

SiAlON seramikleri; basınçsız sinterleme yöntemi ile sinterlenmiş, yoğunlukları Arşimet prensibine göre ölçülmüştür. Rigaku Rint marka X-Işınları cihazı yardımıyla CuK_α ışınması kullanılarak faz analizi, Zeiss Supra 50VP marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapısal analizler gerçekleştirilmiştir. Kesit yüzeyleri parlatılmış olan numunelerin sertlikleri Vickers sertlik ölçme yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu yöntemle göre numune yüzeyine 10 kg yük 10 sn süreyle uygulanarak kırılma tokluğu değerlerine ulaşılmıştır. Her numuneden her bir yük değeri için 3’er adet ölçüm alınmıştır. Alaşım elementleri miktarının difüzyona etkisini belirlemek amacıyla düşük alaşımlı (St37), yüksek kromlu (X42Cr13), karbon çeliği (Ck 45), yüksek karbonlu ve yüksek alaşımlı çelik (X210Cr12) ve referans malzeme olarak saf demir seçilmiş, element yüzdeleri Çizelge 2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2. Kullanılan çelik alaşımları ve element yüzdeleri (%ağ).

DIN / (Kod)	C	Si	Mn	Cr	V
Saf Demir (Fe)	0,01	0,0	0,0	0,0	0,0
St 37	≤0,20	-	≤1,40	-	-
X42Cr13 (420)	0,38	≤1,10	≤1,00	13,60	0,30
Ck 45	0,45	≤0,40	0,65	-	-
X210Cr12 (D3)	2,10	0,30	0,30	11,80	-

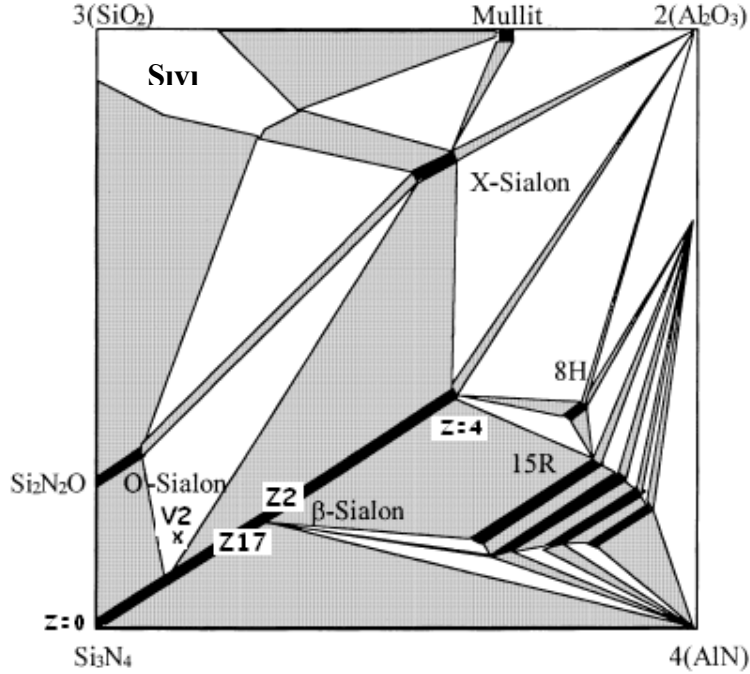
Difüzyon deneyleri; Aveiro Üniversitesi, Seramik ve Cam Mühendisliği Bölümü, Portekiz’ de gerçekleştirilmiştir. Metal numuneler; 5x5x2mm ve seramik numuneler; 3x3x0,5mm boyutlarında kesilmiş ve her iki yüzeyleri de parlatılmıştır. Difüzyon deneyleri; 1150°C’ de 10⁻² mbar vakum altında ve 5-7 MPa yük altında 15 saatte grafit pota kullanılarak yüksek sıcaklık fırınında metal-seramik-metal dilimleri olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Test sıcaklığına 10°C/dk hızla çıkmıştır. Etkileşim deneyleri yapılmış numuneler ortadan kesilerek ara yüzeyleri parlatılmış ve meydana gelen difüzyon, taramalı elektron mikroskopunda (SEM-Hitachi S4100) bulunan enerji saçınımlı x-ışını spektrometresi (EDX-Quantax 400) ile elementel analizler yapılarak belirlenmiştir.

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

III.1. Sinterleme Davranışı

Kompozisyonal etkinin araştırılabilmesi için sinterlemeye yardımcı farklı katyon türleri ilavesi ile üç farklı β-SiAlON kompozisyonu tasarlanmıştır. Başlangıç toz yüzdesi Tablo 1’de gösterildiği gibi V2 ve Z2 kodlu SiAlON seramikleri; 1750°C’de, Z1,7 ise 1700 °C’de 2 saat süre ile grafit potada azot kontrollü atmosferde basınçsız sinterleme yöntemi ile sinterlenmiştir. V2 olarak kodlanmış seramik, Si₃N₄- 2(Al₂O₃) bağ doğrusu üzerinde X-SiAlON fazı içeren kompozisyondur. X-SiAlON (Si₁₂Al₁₈O₃₉N₈), mullite (Al₆Si₂O₃) çok benzer bir yapısı vardır ve mullit-Si₃N₄ arasında çok dar katı ergiyik aralığına sahiptir [10]. Sinterlenmiş numunelerde X-SiAlON fazının istenmesindeki amaç; bu fazın demir alaşımları ile temasında meydana gelen çözünme-difüzyon esasına dayanarak yüksek alümina içeriği nedeniyle kimyasal kararlılığın

yüksek olmasını sağlamaktır. Z2 ve Z1,7; %100 β -SiAlON fazı içerecek şekilde tasarlanmıştır. Z1,7 kompozisyonunda zirkonya katkısı ile termokimyasal özelliklerin iyileştirilmesi ve yüksek sıcaklık kullanımları için refrakterliğin artırılması hedeflenmiştir. Tasarlanan kompozisyonların Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 - SiO_2 faz diyagramındaki yeri Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1. Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 - SiO_2 sisteminin 1700°C’ deki faz diyagramında tasarlanan kompozisyonların gösterimi.

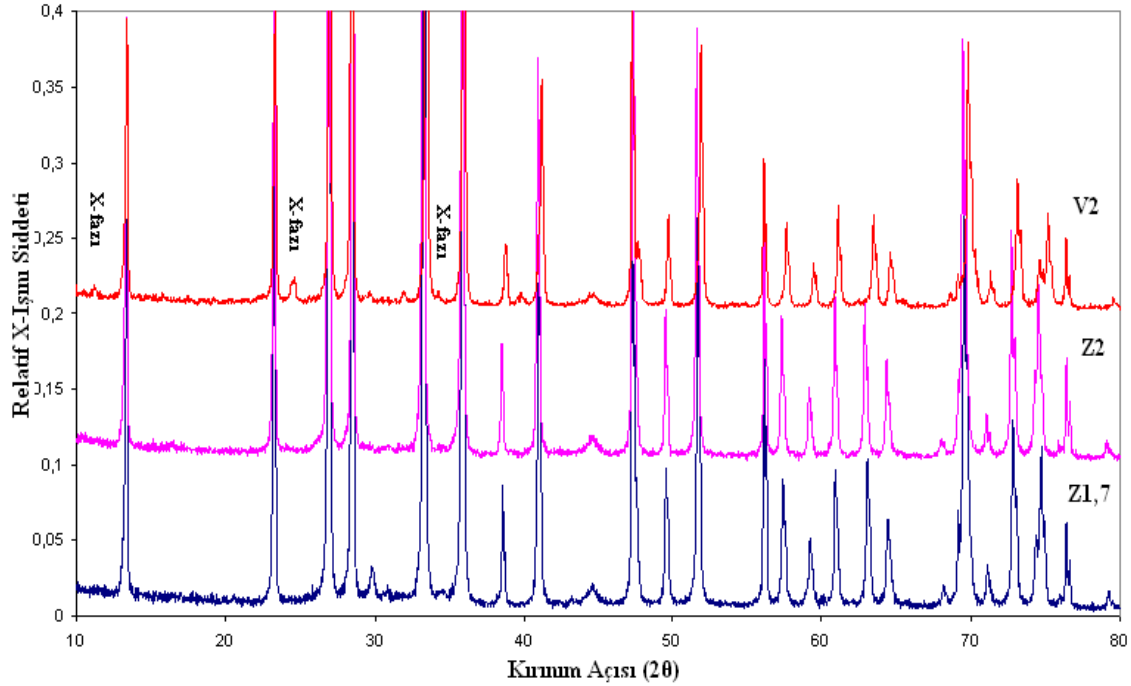
Sinterlenmiş numunelerin Arşimet yöntemine göre ölçülen teorik yoğunluk ve açık gözeneklilik değerleri Çizelge 3’de verilmiştir.

Çizelge 3. Sinterlenmiş numunelerden elde edilen yoğunluk değerleri.

Numune	%T.Y.	%A.G.
V2	99,67	0,01
Z2	99,36	0,02
Z1,7	99,78	0,01

III.2. Faz Karakterizasyonu

Etkileşim çifti olarak kullanılan SiAlON seramiklerinin sinterlenmesi sonucu oluşan fazları belirlemek amacı ile X-ışınları difraksiyon analizine tabi tutulmuştur. Elde edilen XRD desenleri Şekil 2’ de her bir numune için karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Her üç numuneye ait desende de β -SiAlON fazına ait karakteristik pikler görülmektedir. En üstte gözüken V2’ye ait desende görüldüğü gibi diğer numunelerin içerdiği β -fazının haricinde V2 kompozisyonu X-fazı da içermektedir.



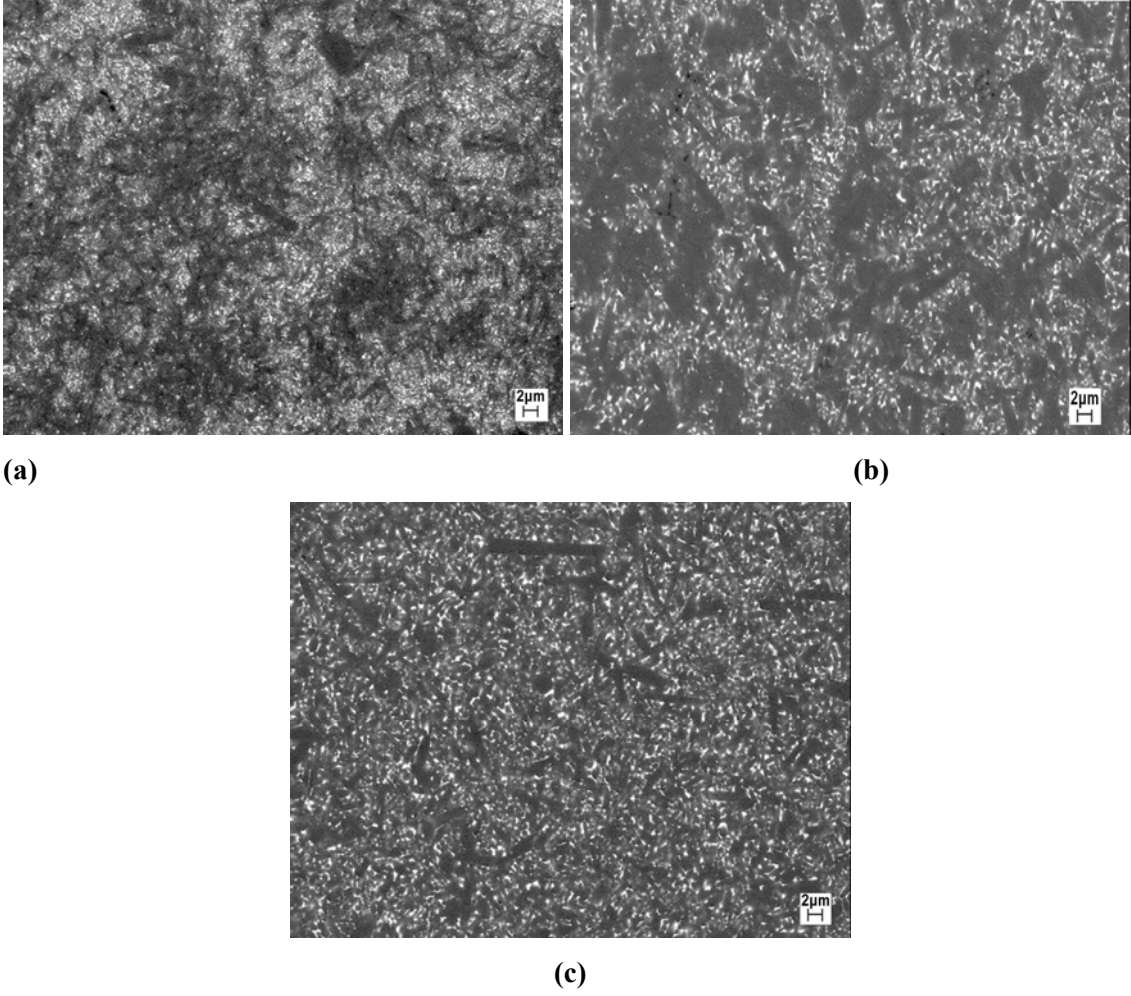
Şekil 2. Sinterlenen SiAlON seramiklerine ait temsili XRD desenleri.

İşaretlenmemiş pikler β -SiAlON’dur.

III.3. Mikroyapı Karakterizasyonu

Mikro yapı çalışmaları numunelerin parlatılmış yüzeyleri üzerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Görüntüler; atom numarasına göre kontrast veren geri yansıyan elektron görüntülerinden (BEI) elde edilmiştir (Şekil 3). Bu görüntülerde ortalama atom ağırlığı daha küçük olan β -SiAlON taneleri, yüksek aspekt oranına sahip iğnemsî ve siyah olarak, ortalama atom ağırlığı daha büyük olan taneler arası amorf faz ise beyaz olarak

gözlemlenmiştir. Bu tane sınırlarındaki amorf faz sinterleme esnasında taneler arasındaki difüzyonu artırarak yoğunlaşmayı sağlamaktadır. Şekil 3-a'da görüldüğü gibi sinterlenmiş mikro yapıda asimetrik X-SiAlON taneleri birbiriyle bloklanmış halde, fakat yapıda homojen olarak dağılmıştır. Z1,7; daha düşük sinterleme sıcaklığına bağlı olarak diğer kompozisyonlara göre daha ince tane yapısına sahiptir. Mikroyapılardan görüldüğü gibi gözenek mevcudiyeti gözlenmemiştir.



Şekil 3. (a) V2, (b) Z2, (c) Z1,7 SiAlON seramiklerinin mikroyapısal görüntüsü.

III.4. Mekanik Özellikler

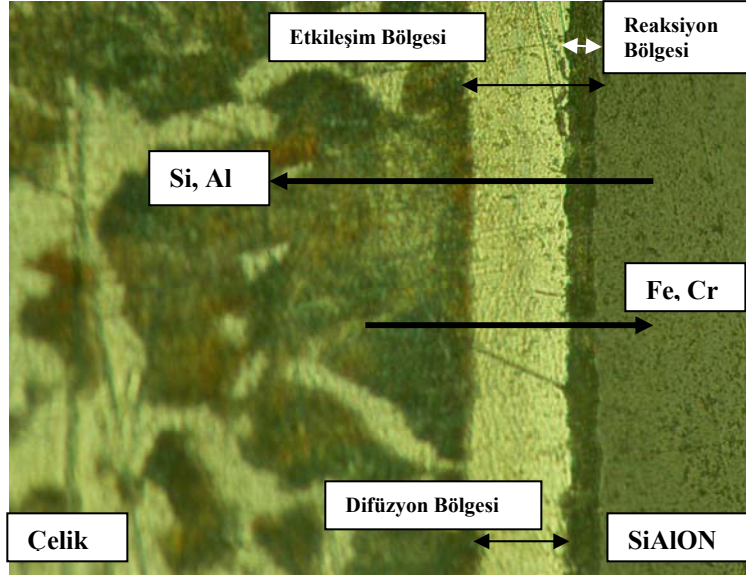
Çizelge 4’de SiAlON seramikleri için sinterlemeden sonra ölçülen mekanik değerler verilmiştir. SiAlON seramiklerinin mekanik özellikleri; faz içeriğine ve mikroyapıya (gözeneklilik, tane büyüklüğü, dağılımı, ikincil fazlar vb.) bağlıdır. β -SiAlON sahip olduğu iğnemsî mikroyapı nedeniyle yüksek aspekt oranına ve bu sebeple yüksek tokluk değerlerine sahiptir. Z2 SiAlON seramiğinde, yüksek z değerinden dolayı (Çizelge 1) diğerlerine göre nispeten daha düşük kırılma tokluğu değeri elde edilmiştir.

Çizelge 4. Etkileşim çifti olarak kullanılan SiAlON seramiklerinin özellikleri.

Numune	HV(GPa)	K _{IC} (MPam ^{1/2})
V2	14,80±0,09	3,29±0,02
Z2	15,09±0,21	2,73±0,04
Z1,7	14,86±0,12	3,28±0,03

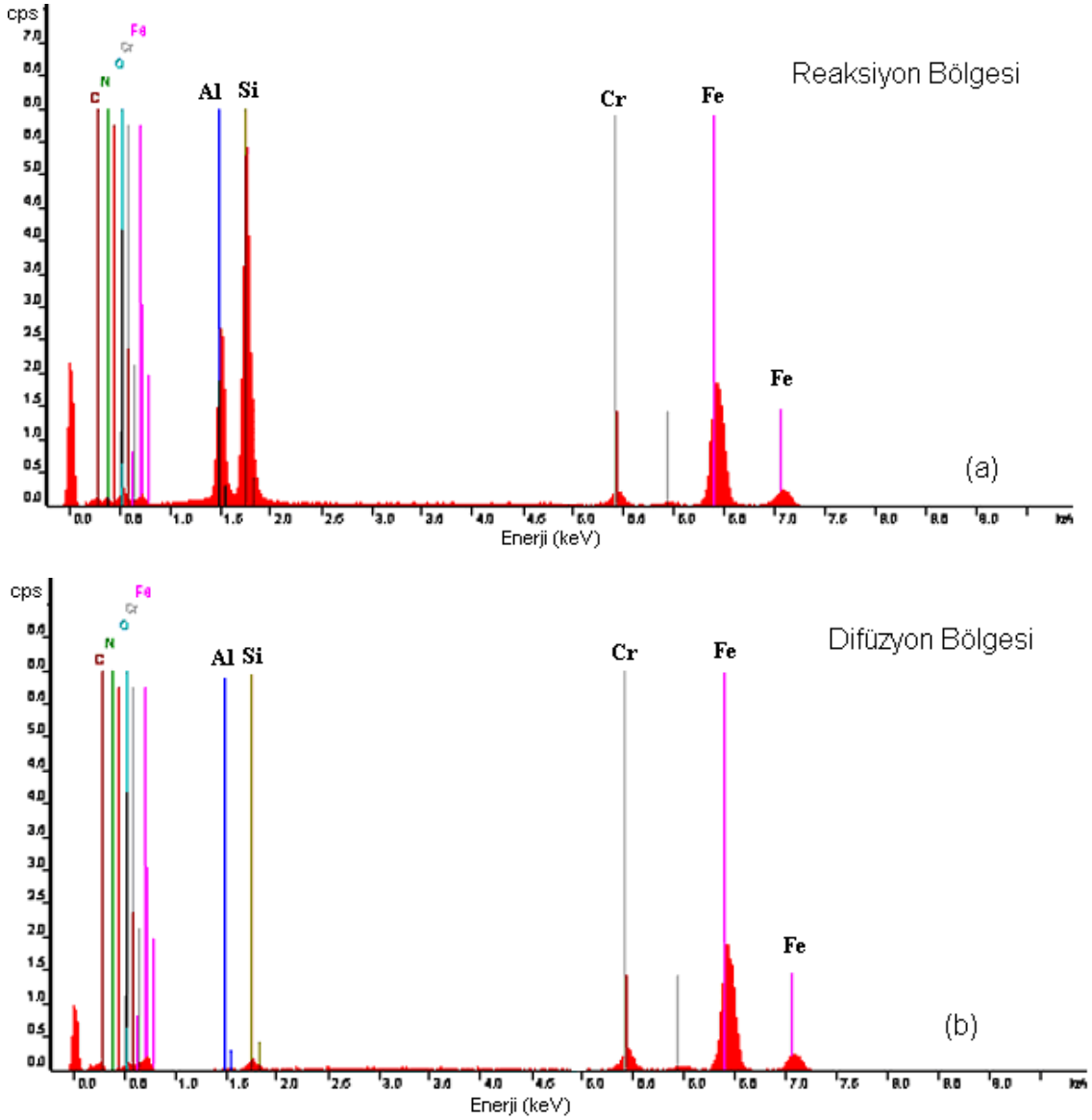
III.5. Etkileşim Deneyleri

Statik etkileşim çifti deneyleri sonrasında SiAlON seramiklerinin saf demir ve çelik alaşımlarıyla yüksek sıcaklıkta temasının bir sonucu olarak meydana gelen reaksiyon ve difüzyon bölgeleri belirlenmiştir. Bu bölgelerin örnek gösterimi difüzyon çifti kesit alanı olarak Şekil 4’de verilmiştir. Burada reaksiyon bölgesi; etkileşime girmiş seramiğin kalınlığını, difüzyon bölgesi ise; çelik tarafındaki, seramiğin çeliğe doğru difüzyonunun kalınlığı olarak tanımlanmıştır.



Şekil 4. Ck45-Z1,7 çiftinin 1150°C' de 15 saat süre etkileşiminden sonra oluşan ara yüzey optik mikroskop görüntüsü (X500).

DeneySEL sonuçlar; bütün seramik-metal çiftlerinde etkileşim bölgelerinin genişliği farklı olmakla birlikte kimyasal etkileşimin gerçekleştiğini göstermektedir. EDX analizlerine göre, SiAlON kompozisyonlarının çelikle temasında 1150°C' de çözünmesi sonucu oluşan silisyum ve alüminyum, çelik tarafına difüze olmaktadır. Aynı zamanda, bu etkileşme sonucunda çelik tarafından da demir ve alaşım elementleri SiAlON tarafına difüze olmaktadır. Şekil 5'de V2-D3 etkileşim çifti deneyinden sonra elde edilen EDX analizi gösterilmektedir. Reaksiyon bölgesinde gerçekleştirilen EDX analizinde Fe ve Cr alaşım elementine rastlanmıştır (Şekil 5-a). Difüzyon bölgesinde (Şekil 5-b) ise Si ve Al bulunmaktadır. Şekil 4'de ayrıca difüzyon ve reaksiyon bölgelerinde meydana gelen etkileşim şematik olarak gösterilmektedir.

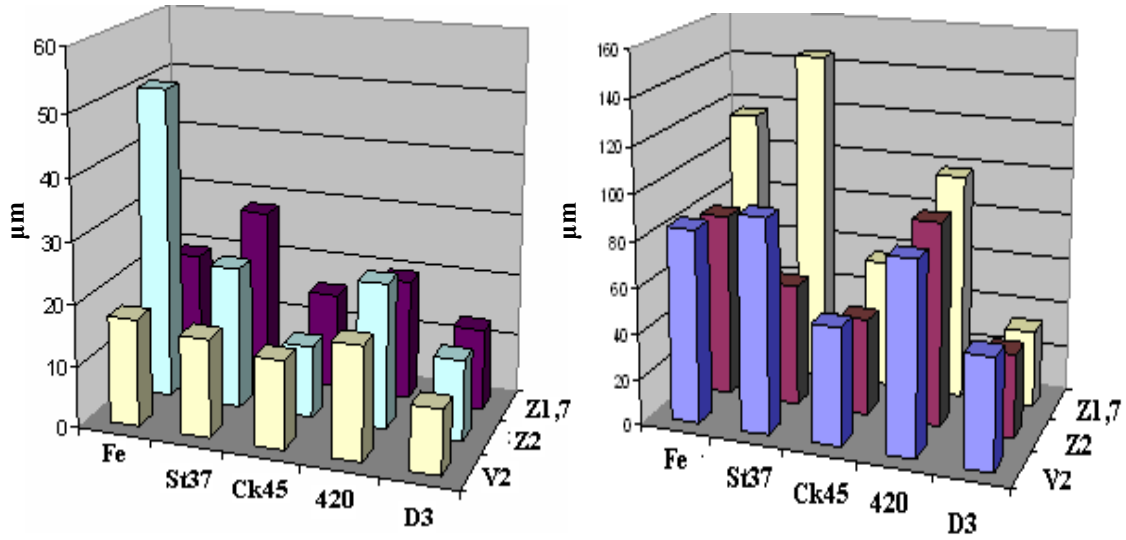


Şekil 5. V2-D3 etkileşim çifti deneyinden sonra elde edilen EDX analizi.

a) Reaksiyon bölgesi, **b)** Difüzyon bölgesi.

SiAlON kompozisyonunun ve fazların kimyasal stabilite üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla seramik tarafında meydana gelen reaksiyon bölgelerinin kalınlıkları ölçülerek sonuçlar karşılaştırılmış ve Şekil 6 (a)' da gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre; seramikleri kendi arasında karşılaştıracak olursak; bütün demir esaslı alaşımlarla genel olarak en az reaktivite gösteren

SiAlON seramiği V2 olmuştur. V2 kodlu SiAlON seramiğinde meydana gelen reaksiyon bölgeleri karşılaştırıldığında minimum reaktivite (μm) X210Cr12 (D3) çeliği ile etkileşim çifti deneyinde meydana gelmektedir. D3 çeliği yüksek alaşım elementi yüzdesine sahip olsa bile, düşük etkileşimin meydana gelmesinin sebebinin V2 seramiğinin diğerlerinden farklı olarak X-fazı içermesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 1150°C’de X-fazı içeren SiAlON seramiğinin çeliklerle diğer β -SiAlON kompozisyonlara göre daha inert kaldığı görülmektedir.



Kod	Fe	St37	Ck45	420	D3	Kod	Fe	St37	Ck45	420	D3
V2	17,44	15,91	14,20	18,31	10,35	V2	84,67	93,30	51,40	83,82	48,18
Z2	50,78	22,95	11,70	23,55	13,01	Z2	80,13	53,28	42,44	88,62	36,49
Z1,7	19,54	28,30	15,83	19,66	13,17	Z1,7	116,67	145,40	56,40	98,40	33,67

(a)

(b)

Şekil 6. Saf demir ve çelik alaşımları ile etkileşiminin sonucunda SiAlON tarafında meydana gelen (a) reaksiyon bölgelerinin (μm), (b) difüzyon bölgelerinin (μm) karşılaştırılması.

Fe-esaslı alaşımlarda meydana gelen reaktivite sonuçları Şekil 6 (b)’de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre, çelik tipleri kendi arasında karşılaştırıldığında üç SiAlON numunesinde de en az reaktiviteyi gösteren alaşım X210Cr12 (D3) çeliğidir. Saf demirde, alaşım elementi

içermemesine karşın yüksek oranda difüzyon meydana gelmiştir. Çeliklerde meydana gelen difüzyon miktarları karşılaştırıldığında St37>420>Ck45>D3 olarak sıralanmaktadır. Hem saf demirdeki yüksek difüzyon miktarına, hem de çelikler arasındaki sıralama incelendiğinde difüzyonun karbon yüzdesine bağlı olarak (Çizelge 2) değiştiği görülmektedir. Şekil 6 (b)'de görüldüğü gibi C miktarındaki artış difüzyon hızını düşürmektedir. X210Cr12 (D3) çeliğinde meydana gelen daha az difüzyon; yüksek alaşım element yüzdesi (ağ.%11,80Cr, ağ.%0,3Mn) içerdiği halde bütün çelikler içerisinde en yüksek karbon yüzdesine sahip çeliktir. Bununla birlikte, X42Cr13 (420) ve Ck 45 çeliklerinde görüldüğü gibi, Cr ve Mn gibi, yüksek yüzdeye sahip alaşım elementlerinin difüzyonu artırıcı olumsuz etkisi vardır.

IV. GENEL SONUÇLAR

SiAlON kesici uç ve çelik iş parçası arasında kesme boyunca oluştuğu düşünülen ve bu doğrultuda deney sıcaklığı olarak seçilen 1150°C' de SiAlON seramiklerinin, çeliklerle güçlü bir ara yüzey oluşturarak farklı oranlarda çözündükleri ve difüze oldukları gözlemlenmiştir. Deneysel sonuçlar; silisyum ve alüminyumun çeliğe doğru difüze olurken; alaşım tarafından demir, krom, vanadyum gibi alaşım elementlerinin SiAlON tarafına difüzyonu olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak; statik etkileşim deneylerinden elde edilen verilere göre, kimyasal olarak daha stabil olmasından kaynaklı X-fazına sahip SiAlON seramiklerinin tüm çelik çeşitlerine nazaran yüksek karbonlu çeliklerin işlenmesinde kimyasal etkileşimi azaltarak performansı artıracak alternatif kompozisyonlar olabileceği saptanmıştır.

V. TEŞEKKÜR

Deneysel çalışmaların gerçekleşmesinde katkıları bulunan Aveiro Üniversitesi, Cam ve Seramik Mühendisliği Bölümü' ne ve Prof. Rui R. Ferreira Silva' ya teşekkür ederiz.

VI. KAYNAKLAR

- [1] F.J.Oliveira, R.F.Silva, J.M.Vieira, “Dissolution of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{pl})$ composite tool materials in carbon steels”, *Key Engineering Materials*, Vols. 132-136, pp. 2068-2071, 1997.
- [2] P. Campell, T. Laoui, J.P. Celis, O.Van Der Biest, “The influence of intergranular phases on the tribological performance of SiAlONs”, *Materials Science and Engineering*, A207, pp.72-86, 1996.
- [3] Y. Beppu, J.F. Yang, T. Ohji, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 22, 4, pp.285,2001.
- [4] J.Vleugels, P.Jacobs, J.P.Kruth, P.Vanherck, W.Du Mong, O.Van Der Biest, “Machining of steel with SiAlON ceramics: influence of ceramic and workpiece composition on tool wear”, *Wear*, 189, pp. 32-44, 1995.
- [5] J.Vleugels, O.Van Der Biest, “Machining of steel with SiAlON-based composites”, *Industrial Ceramics*, Vol. 21, pp.190-192, 2001.
- [6] R.F.Silva, F.J.Oliveira, F.P.Castro, J.M.Vieira, “Modelling of chemical wear in ferrous alloys/silicon nitride contacts during high speed cutting”, *Acta Mater.*, Vol. 46, pp.2501-2507, 1998.
- [7] M. Kalin, J.Vizintin, J.Vleugels, O.Van Der Biest, “Influence of mechanical pressure and temperature on the chemical interaction between steel and silicon nitride ceramics”, *J.Mater.Res.*, Vol 15, pp.1367-1376, 2000.
- [8] J.Vleugels, O.Van Der Biest, “Chemical wear mechanisms of innovative ceramic cutting tools in the machining of steel”, *Wear*, Vol. 225-229, pp. 285-294, 1999.
- [9] M. Kalin, J.Vizintin, J.Vleugels, O.Van Der Biest, “Chemical reactivity of silicon nitride with steel and oxidised steel between 500 and 1200°C”, *Mat. Sci. and Eng. A*, Vol. 281, pp. 28-36, 2000.
- [10] C.M. Sheppard, K.J.D.MacKenzie, “Silicothermal Synthesis and Densification of X-SiAlON in the Presence of Metal Oxide Additives”, *J. Euro. Ceram.*, Soc. 19, pp. 535-541, 1999.