



SiAlON SERAMİKLERİNİN SİNERLEME DAVRANIŞI VE MİKROYAPI GELİŞİMİNİ ETKİLEYEN PARAMETRELER

Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ

Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye,
nurcan.acikbas@bilecik.edu.tr

Geliş Tarihi:09.05.2017

Kabul Tarihi:20.11.2017

ÖZ

SiAlON seramikleri, başlangıç tozları Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 , SiO_2 ve sinterlemeye yardımcı oksitler (Sm_2O_3 , CaO , Y_2O_3 , Yb_2O_3 vs.) kullanılarak uygun kompozisyon tasarımı sonrası üretilirler. SiAlON seramikleri, üstün mekanik özelliklerinden dolayı özellikle yüksek sıcaklık dayanımının istendiği uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. SiAlON seramiklerin mekanik özelliklerinde mikroyapı önemli bir rol oynar. SiAlON seramiklerinde mikroyapı gelişimi ve yoğunlaşma davranışı, başlangıç kompozisyonu, geçici sıvı fazın miktarı, kompozisyonu, $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü, başlangıç tozlarının spesifikasyonları, sinterleme ilaveleri türü ve ıslatma davranışı, ısıtma ve soğutma hızı, ön sinterleme koşulları, atmosfer, zaman ve sıcaklık tarafından kontrol edilmektedir. Malzeme özellikleri genellikle mikroyapıyla kontrol edilmekte ve mikroyapı da üretim prosesleri ve özellikle sinterleme aşaması tarafından kontrol edildiği için bu derleme makalede sinterleme parametreleri ve değişkenlerinin mikroyapı gelişimine etkisi açıklanmıştır.

Anahtar Kelimeler: SiAlON, Sinterleme, Mikroyapı, Yoğunlaşma

THE PARAMETERS AFFECTING SINTERING BEHAVIOUR AND MICROSTRUCTURAL EVOLUTION OF SiAlON CERAMICS

ABSTRACT

SiAlON ceramics are produced by suitable compositional design using Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 , SiO_2 starting powders and sintering aids (Sm_2O_3 , CaO , Y_2O_3 , Yb_2O_3 etc.) to the desired effect. SiAlON ceramics are widely and preferably used in high temperature applications due to their superior mechanical properties. Microstructure is the most important determining factor in the mechanical properties of SiAlON ceramics. The microstructural evolution and densification behavior of the SiAlON ceramics are controlled by specifications of the starting powders, starting composition, type and the wetting behavior of the sintering aid additives, quantity and composition of the transient liquid phase, $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation, heating and cooling rate, presintering conditions, sintering atmosphere, time and peak temperature. Since the material properties are generally controlled by microstructure which in turn controlled by production processes and especially the sintering stage, in this review article, the effect of sintering parameters and variables on the microstructural evolution is explained.

Keywords: SiAlON, Sintering, Microstructure, Densification

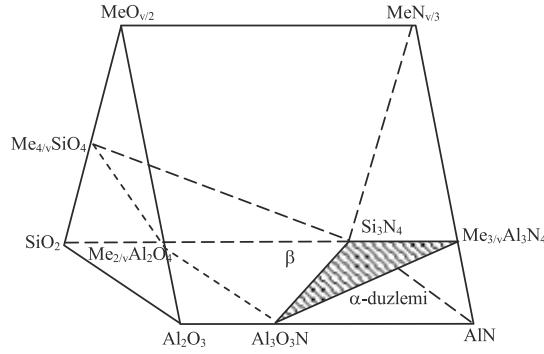
1. GİRİŞ

Si₃N₄ seramiklerinin bir üyesi olan, Si-Al-O-N sisteminde oluşan SiAlON'lar Si₃N₄ ve Al₂O₃'ün oluşturduğu bir katı çözüldür. Si₃N₄ yüksek kovalent bağlı (~%70) bir bileşik olup azot atomlarının (1400°C'de ki difüzyon katsayısı 6.8x10⁻¹⁰m²/s) ve silisyum atomlarının (1400°C'de ki difüzyon katsayısı 0.5x10⁻¹⁹m²/s) difüzyon katsayısı oldukça düşüktür [1]. Kovalent bağlı malzemelerde iyonların düşük mobilitesi difüzyon hızını azaltır. İyonların hareketleri yüksek sıcaklıkta artar fakat Si₃N₄ yaklaşık 1 atm. azot gaz basıncında 1877°C'de dekompoze olur [2]. Bu nedenle sinterleme ilavesi kullanılmaksızın Si₃N₄ ün yoğunlaştırılması neredeyse imkansızdır. 1961'de Deeley ve arkadaşları ilk kez Si₃N₄'ün oksit ilavesi kullanarak sıcak presleme tekniği ile sinterlenebileceğini bulmuşlardır [3]. Ancak kullanılan oksit ilaveleri tane sınır fazında kalarak malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bunun üzerine Oyama (Japonya) ve Jack ve Wilson (İngiltere) birbirlerinden bağımsız yapılan çalışmalar sonrasında 1971-72 yıllarında SiAlON seramiklerini bularak Si₃N₄'ün yüksek sıcaklık uygulamalarındaki kısıtlayıcı özelliğinin üstesinden gelmeye çalışmışlardır [4,5].

Bu seramikler Si₃N₄'de Si ve N ile O ve Al'un kısmi yer değiştirmesi sonucu oluşmakta ve bu yer değiştirme sonucu ilk olarak β'-SiAlON (Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}) elde edilmiştir. Burada z, Al ve O'in yer değiştirme miktarlarını (Si₃N₄ kristal yapısı içinde çözünme miktarını) göstermektedir. z değeri 0 ile 4.2 arasında değişmektedir [6]. Burada β-Si₃N₄ yapısında Al³⁺, Si⁴⁺'nin yerine girer ve O²⁻'in N³⁻'ün yerine girmesiyle yük dengesi sağlanır. Al-O ve Si-N bağ uzunlukları benzer olduğu için (0.175 ve 0.174 Å) yüksek çözünürlük ve yer değiştirme sonrasında çok az latis deformasyonu (strain) oluşur. Sonuçta birim hücre boyutu çok az genişler. Metal:ametel oranı her zaman 3:4 olarak muhafaza edilir.

1978 yılında Hampshire ve arkadaşları yeni bir tür SiAlON tipi olan α'-SiAlON'u bulmuşlardır [7]. α'-SiAlON'un genel formülü Me_{m/x}Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n} olup Me bir metal atomunu, x bu atomun valans değerini, m ve n ise yer değiştirme katsayılarını göstermektedir. α'-SiAlON'da Si'un yerini Al'un girmesiyle oluşan yük dengesizliği birim hücrede iki tane arayer boşluğu olduğu için iki yolla sağlanabilir. Birincisi, β'-SiAlON'daki gibi N'un yerine O'in girmesiyle ve ikinci olarak da metal katyonlarının arayer boşluklarına girmesiyle elde edilir. Burada Me; Li, Na, Mg, Ca, Sr, Y ya da bir lantanit iyonu olabilir. Bu iyon yük dengesini sağlaması yanında α'-SiAlON yapısını kararlı kılmaktadır. Kristal yapıdaki boşlukların boyutu (0.13 nm), yapıyı kararlı kılmak katyonlara bir sınırlama getirmektedir. Yani yapıya girebilecek iyon boyutu önemlidir. Al-N bağ uzunluğu (0.187 Å), Si-N ve Al-O bağ uzunluğundan bir hayli farklı olması nedeniyle latis distorsiyonuna sebep olur. Buradan da anlaşılacağı üzere, SiAlON tek bir malzeme değil, malzeme grubunun genel adıdır. Bu ad altında toplanan diğer SiAlON' lar; O'-SiAlON, (α+β) kompozit SiAlON ve son günlerde yeni çalışma konusu olan fonksiyonel aşamalı SiAlON seramikleri bulunmaktadır [8-12].

Malzeme özellikleri temelde kristal yapı/atomik yapı (bağ türü, bağ mukavemeti, atom türü vs.) ve mikroyapı (tane boyutu, tane şekli, tane boyut dağılımı, gözeneklilik seviyesi, tane sınır fazı türü, miktarı, vs.) olmak üzere iki faktör tarafından kontrol edilir. SiAlON seramikleri, Si₃N₄ kristal yapısı üzerine kurulmuş bir malzeme olduğu için, Si₃N₄'ün kristal yapısını anlamak oldukça önemlidir. Si₃N₄'ün α, β ve γ olmak üzere üç polimorfu vardır. α ve β Si₃N₄'ün heksagonal yapıda olduğu (a=b≠c, α=β=90° ve γ=120°) ve γ Si₃N₄'ün ise kübik kristal yapıda olduğu (a=b=c, α=β=γ=90°) bulunmuştur [13-15]. α-Si₃N₄ için belirtilen a= 0.7749-0.7757 nm ve c=0.5616-0.5622 nm ve P31c boşluk grubudur. β-Si₃N₄ için ise a= 0.7605-0.7608 nm ve c=0.2907-0.2911 nm ve P63/m boşluk grubudur. α ve β kristal yapılarında, SiN₄ tetrahedral ünitelerinin bağlanmasından oluşan bir ağ yapısı vardır ancak bu ünitelerin [0001] yönündeki dizilimi farklıdır. β yapısı (Şekil 1a) bir birim hücrede Si₆N₈ atomlarını içerir ve ABAB... dizilimi gösterip c eksenine paralel x=2/3 y=1/3 birim hücre pozisyonunda uzun kanallar vardır. α yapısı (Şekil 1b) ABCDABCD... şeklinde dizilim göstermekte bu dizilim sonrasında Si₁₂N₁₆ birim hücrede 2/3, 1/3, 3/8 ve 1/3, 2/3, 7/8'de yeralan iki büyük arayer boşluğu bulunmaktadır. Bu boşluklar α'-SiAlON katı çözelti oluşumunda büyük rol oynar.



Şekil 3. Me-Si-Al-O-N sistemini gösteren Jöneck Prizması

2. MİKROYAPI GELİŞİMİ

Seramik malzemelerin özellikleri daha çok mikroyapı ile kontrol edilir. Mikroyapı gelişimini etkileyen faktörler: i) hammadde özellikleri, ii) proses koşulları ve iii) malzeme kompozisyonu şeklinde sıralanabilir. Hammadde yani başlangıç tozlarının üretim yöntemi (nitridasyon, buhar faz sentezi, karbotermal nitridasyon, diimide sentezi) ve toz özellikleri ve kompozisyonları, nihai malzeme özelliklerini belirler [20]. Farklı yöntemlerle üretilmiş başlangıç tozlarının, partikül boyutu, partikül boyut dağılımı, partikül şekli, yüzey alanı, aglomerasyon derecesi, toz akışkanlığı, yaş yoğunluğu, reaktivitesi farklıdır. Toz karakteristikleri, yoğunlaşma derecesini belirleyen faktörlerden birisidir [21]. Örneğin, partikül boyut dağılımı optimum paketleme sağlıyorsa yüksek yaş yoğunluk eldesi ve az çekme gözlenir. Benzer şekilde, yüksek yüzey alanına sahip tozların reaktivitesi fazla ve daha kolay yoğunlaşırlar. Sinterleme ilavelerinin toz olarak değil de, silisyum nitrür tozu üzerine metal organik kaplama olarak ilavesi daha homojen sıvı faz dağılımının elde edilmesini ve yoğun malzeme eldesi için gerekli sinterleme ilave miktarının azalmasını sağlar.

Başlangıç silisyum nitrür tozunun $\alpha:\beta$ faz oranı da mikroyapı gelişimine önemli derecede etkisi olup yoğunlaşma ve tane büyümesini etkiler [22-25]. Diğer önemli başlangıç tozu özelliği, kullanılan tozların kimyası/safsızlık derecesidir. Safsızlıklar kompozisyon tasarımında ekstra hammadde olarak hesaplanır ve nihai mikroyapı ve kompozisyona etkileri vardır. Proses değişkenlerinin de mikroyapı gelişimine önemli derecede katkıları vardır. Uygulanan öğütme şekli, yeterli partikül boyutu ve partikül boyut dağılımı sağlamalı ve kirlilikleri minimuma indirmelidir. Yüksek yaş yoğunluklar sinterleme esnasında çekmeyi azaltığı için şekillendirmede maksimum yaş yoğunluk eldesi istenir [26].

Sinterleme aşaması malzeme üretim sürecinin bir parçası olup, mikroyapı eldesinde önemli bir yeri vardır. Metal ya da seramik tozlar, ısı enerjisi kullanılarak, yoğunluğu kontrol edilebilen parçaların üretimi için sinterlenirler. Sinterleme için itici güç, toplam arayüzey enerjilerinin azalmasıdır. Seramikler yüksek sıcaklıkta ergidikleri ve kırılgan olmaları nedeniyle plastik deformasyona uğramadıkları için metaller gibi, ergitme/katılaştırma/soğuk işleme gibi tekniklerle üretilemedikleri için sinterlenirler. Sinterlemedeki amaç, uygulama alanına göre uygun mikroyapı tasarımıdır [27].

SiAlON seramikleri geçici sıvı faz sinterlemesi tekniği ile sinterlenirler. Geçici sıvı faz sinterlemesinin uygulanabilmesi için, bileşenlerin birbiri içinde çözünebilmesi ve son bileşimin tek faz bölgesinde olması gerekir. Geleneksel sıvı faz sinterlemesinde, tamamen yoğunlaşma için yeterli miktarda sıvı faz olmak zorundadır. Geçici sıvı faz sinterlemesinde ise, “yeterli süre için yeterli sıvı” olmak zorundadır [28]. Sıvı faz bileşenlerinin kristal faz içindeki katı çözeltisi ve malzeme yoğunlaşması rekabet halinde olup birlikte gerçekleşir. Eğer nihai SiAlON taneleri çok çabuk oluşursa, geçici sıvı faz miktarı azaldığı için yoğunlaşma engellenir. Geçici sıvı faz sinterlemesinde tane sınırları içermeyen tamamen yoğun malzemelerin sinterlenmesi teorik olarak mümkündür.

SiAlON seramiklerini sinterlemek için genelde gaz basınçlı sinterleme (GPS), sıcak presleme (HP), sıcak izostatik presleme, basınçsız sinterleme, spark plazma sinterleme (SPS) ve mikrodalga sinterleme teknikleri kullanılmaktadır. SPS, toz partikülleri arasındaki boşluğun, yüksek sinterleme basıncı (~50 MPa) ve elektrik enerjisi ile doldurulması sonucu, hızlı ısıtma ve soğutma hızlarının uygulanabildiği (~600°C/dak.) oldukça kısa bir zaman aralığında (10-15 dak.) yüksek kalitede malzeme üretimini sağlayan yakın zamanda geliştirilmiş bir sinterleme tekniğidir [29,30]. Mikrodalga sinterleme tekniğinde, mikrodalga enerjisini kullanarak hızlı ve homojen ısıtma ve sinterleme hızı ile yüksek yoğunlukta ve ince mikroyapıda SiAlON seramiği eldesi mümkündür. Bu yolla Xu ve ark. 20α:80β faz kompozisyonundaki α¹-β¹ SiAlON seramiklerini yaklaşık teorik yoğunlukta 10 dakika sinterleme süresinde elde etmişlerdir [31]. HP'de SiAlON oluşturacak başlangıç tozları tek yönlü basınç altında (20-50 MPa) yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılır. Böylece yeniden yapılanma ve tane sınır difüzyonu artırılır. Bu tekniğin en önemli dezavantajı sadece kolay şekillerin üretilmesi ve işlemin kolayca otomasyona çevrilememesidir [32]. Diğer bir yöntemde izostatik basınç (~300 MPa) uygulanmasıdır (HIP) [33]. Bu teknik yüksek sıcaklık özelliklerini arttıran, ihmal edilebilecek miktardaki kalıntı camsı tane sınır fazı ile yoğun SiAlON seramikleri üretimine olanak sağladığı için oldukça ilgi çekicidir. HP'de olduğu gibi maliyet yüksek olduğundan dezavantaj oluşturmaktadır. Gaz basınçlı sinterleme tekniği, yoğun, kompleks şekilli silisyum nitrür esaslı seramiklerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir sinterleme tekniğidir [34,35]. HIP'e göre ekonomik olarak avantajlı ve basınçsız sinterlemeye göre de daha iyi ısı ve mekanik özellikte olan malzeme üretimine imkân tanır. GPS'de azot basıncı, toz kompaktının ısıl dekompozisyonunu engelleyerek, yüksek sıcaklıklarda sinterlemeye imkân tanır. Daha az ve daha refrakter sinterleme ilavelerinin kullanımını sağlayarak malzemenin yüksek sıcaklık özellikleri iyileşir.

Gaz basınçlı sinterleme tekniğinde itici güç, kapıları basıncı ve uygulanan dış basıncın toplamı olup aşağıdaki eşitlikte verilmiştir:

$$P_t = \frac{\gamma_s}{r} + P_{appl} f(\rho, geo) \quad (1)$$

Burada, $f(\rho, geo)$ relatif yoğunluk ve tane geometrisinin fonksiyonudur. Artan sinterleme basıncı ile sinterleme hızı artar. Ekstra basınç uygulanarak yoğunlaşma için itici güç ve sinterleme kinetikleri hızlandırılır.

Si₃N₄ esaslı seramiklerin yoğunlaşma mekanizması ile ilgili Kingery, Petzow ve German tarafından pekçok araştırma yapılmıştır [36-39]. Sinterlemede birinci aşama, sıvı faz oluşumundan hemen sonra gerçekleşen tanelerin yeniden düzenlenme aşamasıdır. Bu aşamada taneler yeniden düzenlenir ve paketleme artar. Hızlı bir proses olup, sıvı fazın miktarı, viskozitesi, yaş yoğunluk, ıslatma, sinterleme sıcaklığı, tane boyutu ve tane şekli bu aşamayı önemli derecede etkiler. Kingery bu aşamadaki yoğunlaşma için viskoz akışın baskın mekanizma olduğunu belirtmiştir ve yoğunlaşmanın süreye bağlılığını aşağıdaki Eşitlik ile açıklamıştır:

$$\Delta L / L_0 \approx 1/3 \Delta V / V_0 \approx t^{1+y} \quad (2)$$

Burada $\Delta L/L_0$ relatif lineer büzülme, t sinterleme sıcaklığında bekleme süresi ve $1+y$ de 1 'den büyük olan bir üsttür. Proses esnasında itici güç artar ve por boyutu azalır. Yeniden düzenlenme aşaması için geliştirilmiş başka yaklaşımlarda vardır. Ancak bu yaklaşımlar oldukça karmaşıktır [20].

İkinci aşamada yeniden düzenlenme önemli derecede azalır ve çözünme-yeniden çökme prosesi aktif olur. İkinci aşama için itici güç, temas noktalarındaki yüksek çözünürlük ve küçük ve büyük taneler arasındaki kimyasal potansiyel farkıdır. Kapıları kuvvetler taneler arasındaki temas noktalarında kimyasal potansiyel farkı oluştururlar. Kimyasal potansiyeldeki fark, temas noktalarındaki atomların çözünmesine sebep olur ve çözünen atomlar temas noktalarından uzak bölgelerde çöklerler. Bu durum çekme ve yoğunlaşmaya sebep olur. Yoğunlaşmaya ek olarak, küçük tanelerin çözünmesi ve büyük taneler üzerine çökmesi ile tane büyümesi gerçekleşir [28].

Sinterleme süresi arttıkça, sıvı ile dolu gözeneklerin konkav bölgelerden malzeme taşımasıyla porlar yok edilir. Porlar dolarken, taneler sıvı ile dolu por içine doğru büyürler ve mikroyapı homojen hale gelir. Çözünme-çökme prosesi, klasik Ostwald Ripening prosesidir. Ostwald ripening yoğunlaşma prosesine yardımcı olmaktadır [28].

Çözünme çökeltme esnasında hızı belirleyen iki önemli mekanizma vardır: arayüzey reaksiyonu ve difüzyon. Hangi mekanizmanın üstün olacağı reaksiyon kinetiklerinden elde edilen aktivasyon enerjileri ile karar verilir. Yüzey reaksiyonunda, aktivasyon enerjisi 290-435 kJ/mol dür. Bu değer Si-N bağ enerjisi ile benzerdir. Difüzyon mekanizmasında, reaksiyon aktivasyon enerjisi 580-730 kJ/mol'dür. Yüzey reaksiyon kontrollü mekanizma difüzyon mekanizması ile kıyaslandığında, sıvı kompozisyonundaki değişimlere ve sıvı faz miktarına hassas değildir [40].

Kingery'nin küresel partiküllerin çözünme-yeniden çökeltme prosesi için türetmiş olduğu ve difüzyon kontrollü yoğunlaşma için uygun olan denklem aşağıdaki şekildedir.

$$\Delta L / L_0 = (6 k_2 \delta D C_0 \gamma_{LV} V_0 / k_1 R T)^{1/3} r^{-4/3} t^{1/3} \quad (3)$$

Burada da $\Delta L/L_0$ relatif lineer büzülmeyi, k_2 eşitlik sabitini, δ tane sınır fazı kalınlığını, D katının sıvı içine difüzyonunu, γ_{LV} sıvı/katı yüzey enerjisini, V_0 başlangıç hacmini, k_1 eşitlik sabitini, R gaz sabitini, T sıcaklığı, r tane yarıçapını ve t sinterleme süresini göstermektedir.

Tane sınırı reaksiyon kontrollü yoğunlaşma için ise aynı eşitlik aşağıdaki şekilde modifiye edilmiştir. Eşitlikte k_3 bir denklem sabitidir.

$$\Delta L / L_0 = (6 k_3 k_2 C_0 \gamma_{LV} V_0 / k_1 R T)^{1/2} r^{-1} t^{1/2} \quad (4)$$

Yukarıda verilmiş olan eşitlikler incelendiğinde çekmenin, sinterleme süresinin küp kökü ile doğru orantılı olması durumunda, sinterlemenin difüzyon kontrollü olduğu, karekökü ile orantılı olması durumunda ise tane sınır reaksiyonları ile kontrol edildiği sonucuna varılmaktadır.

Üçüncü ve son aşama ise katı hal difüzyonu sürecidir. Çekme ve yoğunlaşma hızı katı bünye oluşumuyla önemli derecede azalır. Tane büyümesi üstün mekanizmadır.

Yoğunlaşma mekanizmasının belirlenmesi için zamana karşı çekme diyagramı takip edilir. Bu tür diyagramlarda eğrinin eğimi, zaman üssünü verir. Buna yönelik olarak Hampshire ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada MgO dop edilmiş Si_3N_4 için eğrinin eğimi 1/3, Y_2O_3 dop edilmiş Si_3N_4 için ise aynı değer 1/5 olarak bildirilmiştir. Yoğunlaşmanın MgO dop edilmiş sistemde reaksiyon kontrollü, Y_2O_3 dop edilmiş sistemde ise difüzyon kontrollü olduğu şeklinde açıklanmıştır [41].

3.SiAlON SERAMİKLERİNDE YOĞUNLAŞMA VE MİKROYAPI GELİŞİMİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Yoğunlaşma ve mikroyapı gelişimini etkileyen faktörler, başlangıç kompozisyonu, geçici sıvı fazın miktarı, kompozisyonu, $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü, başlangıç tozlarının spesifikasyonları, sinterleme ilaveleri türü ve ıslatma davranışı, ısıtma ve soğutma hızı, ön sinterleme koşulları, atmosfer, zaman ve sıcaklık şeklinde sıralanabilir. Diğer yandan sinterleme sonrasında üretimde tekrar edilebilirlik de oldukça önemlidir [42].

3.1.Basınç ve Atmosferin Etkisi

Yüksek gaz basınçları Si_3N_4 'ün elementlerine ayrışma sıcaklığını daha yüksek sıcaklıklara öterler ve daha az tane sınırı fazı ile malzemelerin daha yüksek oranlarda yoğunlaşmasını sağlar. Yüksek basınç tanelerin yeniden düzenlenmesini kolaylaştırır ve difüzyonu artırır [35]. En ideal durum, başlangıçta Si_3N_4 'ün bozunumunu engelleyecek azot basınçlarında kapalı gözenek seviyesine ulaşılmalı, sonrasında yoğunlaşmayı arttırmak için yüksek basınçlara çıkılmalıdır. Yüksek sıcaklık ve basınçlarda, sinterleme işlemi gaz basıncı altında yapılsa bile uzun süre sinterleme sonrasında sinterleme ilaveleri buharlaşacağı için porlar oluşur.

Yüksek basınçlarda sinterleme işlemi genelde azot ve argon gaz karışımıyla yapılmaktadır. Daha önceden yapılmış çalışmalarda Biswas ve Riley iki aşamalı sinterleme işlemi uygulayarak, birinci basamakta düşük azot basınçlarında (3 bar) ön sinterleme yaparak, farklı çekmeler sonrasında ikinci basamakta sadece argon, argon ve azot gazları karışımı ve sadece azot ile sinterleme rejimi uygulamışlardır [35]. Bu çalışmalara göre tamamen kapalı gözenek seviyesine ulaşıp ikinci basamakta argon ve azot gaz karışımıyla sinterleme sonrası yüksek yoğunlaşma elde edildiği görülmüştür. Bunun sebebini α -Si₃N₄ taneleri ve sıvı faz arasındaki azot atomu konsantrasyon farkı, argon gazı ile sinterleme yapıldığında azot gazı ile sinterleme yapıldığından daha fazla olduğu görüşüne dayandırmaktadır. Henry'nin kuralına göre azot gazı ile sinterleme yapıldığında sıvı faz azotça zenginleşir ve azot oksinitrür yapısı içerisine girmektedir. Bununla birlikte tanelerin sıvı faz içinde çözünme oranı argon gazı ile sinterleme yapıldığı duruma göre daha fazla olmalıdır. Azotça zengin olan sıvı faz içinde silisyum nitrür tanelerinin çözünürlüğü sınırlanır. Dahası azot çözünürlüğü ile artan viskozite azot basıncı uygulandığı durumda atomların hareketini engelleyerek yoğunlaşma yavaşlar. Son aşamada yoğunlaşma, gözeneklerin kapanma hızı ve buharlaşma hızına bağlıdır. Gözenek kapanma oranı,

$$P_p << 2\gamma_{iv}/r \quad (5)$$

eşitsizliğine dayanmaktadır. Burada P_p gözenek içindeki gaz basıncını, γ_{iv} sıvı-buhar yüzey gerilimini ve r gözenek yarıçapını göstermektedir. Gözenek içindeki gaz basıncı $2\gamma_{iv}/r$ değerinden daha az olduğunda gözeneklerin kapanması kolaylaşacaktır. Argon ve azot gaz karışımları ile yüksek yoğunluk elde edilmesinin sebebi, argonun γ_{iv} değerinin azalmasına sebep olduğu düşüncesidir. Diğer bir görüşte ise, yine yüksek argon basıncı ve düşük azot basınçlarında daha az tane büyümesiyle daha yüksek yoğunluk değerlerine ulaşılabileceği şeklindedir. Sadece azot gazı atmosferinde sinterleme yapıldığında, daha fazla tane büyümesi ve yüksek aspekt oranlarında β taneleri gözlenmiştir. Sıcak preslemede uygulanan tek yönde basınç ise iğnemi tanelerin tercihli yönlenmesine sebep olur.

3.2. Sıcaklık ve Zamanın Etkisi

Yüksek sıcaklıklar Si₃N₄'ün dekompoze olmaması koşuluyla yoğunlaşmayı hızlandırır [26]. Sinterleme süresince, toplam yüzey alanını azaltarak yüzey enerjisini azalttığı için boyuna kütle taşınımı ile boyun büyümesi gereklidir. Boyun büyümesiyle oluşan yapısal değişiklikler birkaç olası difüzyon mekanizmasına bağlıdır. Atomik ya da iyonik hareket için minimum enerjiye ihtiyaç vardır. Difüzyon, atomların ya da iyonların bulunduğu enerjinin aktivasyon enerjisine eşit ya da fazla olmasına bağlıdır. Bu aktivasyon enerjisi atomlar arası bağları kırmak için gerekli olan ve diğer bölgelere hareketi sağlamak için gerekli olan enerjidir. Mevcut bölgelerin yoğunluğu ve bu bölgelere gitmek için yeterli enerjideki atomların sayısı Arrhenius sıcaklığı ilişkisiyle değişir. Yüksek sıcaklıklarda sinterleme, aktive olmuş atomların ve mevcut bölgelerin sayısı arttığı için daha hızlıdır. Burada N/N_0 mevcut bölgelerdeki aktive olmuş atomların, toplam atomlara oranı, E uygun aktivasyon enerjisi, k Boltzman sabiti ve T mutlak sıcaklıktır [43].

$$N/N_0 = \exp(-E/kT) \quad (6)$$

Sinterleme sıcaklığında, birçok malzeme yüksek tane büyüme oranı gösterir. Başlangıç tane boyutundaki farklar, tane sınırlarında kuvvetler oluşturularak tane büyümesine sebep olur. Sıcaklık arttıkça tane sınırı hareket hızı artar. Gözenekler tane sınırlarından daha yavaş hareket ettikleri için tane sınırları gözeneklerden uzaklaşır. Tane sınırı hareketinin gerilimi altında, gözenekler hacim ya da yüzey difüzyonu ile ya da buharlaşma-yoğunlaşma ile hareket eder. Bu durum ısıtma hızının yakından kontrolünü gerektirir.

Yoğunlaşma ilerledikçe, gözeneklerin hareketi yavaşlar. Yoğunlaşma oranı tane boyutu, yoğunluk, sıcaklık ve zamana bağlı olmasına rağmen, en etkili faktör sıcaklıktır. Sinterlemenin başlangıç aşamasının sonunda kütle difüzyonu aktif değilse, yoğunlaşma olmaz ve gözenek büyümesi ile tane büyümesi gerçekleşebilir. Yoğunlaşma ile gözenekler yuvarlaklaşır. Sinterlemenin ikinci aşamasında yüzey taşınımı aktiftir. Yüzey taşınımı yoğunlaşma ya da çekmeye neden olmaz. Sinterlemenin son aşaması yavaş ilerler ve difüzyon ile küresel gözenekler kapanır. Eğer gözeneklerin içinde gaz varsa matris içindeki gazların çözünürlüğü gözenek eliminasyon hızını etkileyecektir. Bu nedenle, sinterleme için vakum tercih edilebilir ya da sinterleme malzemesinin çözüneceği atmosferde sinterleme yapılabilir. Uzun sinterleme süreleri yoğunlaşmanın tamamen elde edilmesine fayda sağlar, ancak tane büyümesi artar. Zamanla uygulanan gazın çözünürlüğü ve difüzyon hızı artar. Küçük tane boyutlu, tamamen yoğun malzeme eldesi için basınç artırılarak sinterleme zamanı azaltılır [26].

3.3. Geçici Sıvı Faz Miktarının Etkisi

Sıvı faz miktarı, kullanılan sinterleme ilavelerinin miktarı, nitrürlerin yüzey oksitleri ve safsızlıklar tarafından belirlenir. Yüksek miktardaki sıvı faz basınçsız sinterleme tekniği ile üretime imkân tanır. Ancak, yüksek sıvı faz miktarı tane sınır fazının miktarını artırarak malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Sıvı faz kompozisyonu kullanılan sinterleme ilavelerinin türüne bağlıdır. Sıvının viskozitesi, katı taneleri ıslatma davranışı ve tane çözünürlüğü sıvı fazın özelliklerine bağlıdır. Sıvı fazın kompozisyonu sinterleme kinetiklerini belirlemede oldukça önemli olsa da, nihai denge fazları, verilen sıcaklık ve basınçta faz diyagramlarında seçilen kompozisyon tarafından belirlenir [44].

3.4. Başlangıç Kompozisyonunun Etkisi

Kompozisyon, sıvı fazın miktarını, ötektik sıcaklığını, viskozitesini ve ıslatma/çözünme davranışlarını belirler. Bu özellikler $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünün derecesini, yoğunlaşma hızını, SiAlON çözünürlük seviyesini ve denge fazlarını belirler. Sinterleme ilaveleri seçilirken dört önemli faktör göz önüne alınır: i) sinterlenme özelliği, ii) iğnemi mikroyapı oluşturma özelliği, iii) tane sınır fazı refrakterliği, iv) sıvı fazın krsitalleşme özelliği [26, 45-47].

Başlangıç kompozisyonu ıslatma davranışını da etkiler. Pearson'ın prensibine göre, kuvvetli asitler tercihli olarak kuvvetli bazlarla reaksiyona girmekte ve zayıf asitler zayıf bazlarla reaksiyona girmektedir [48]. Çizelge 1'de oksitlerin pH ları verilmiştir. Nitrürlerin asitliği doğal yüzey oksit tabakasının asitlik derecesi ile belirlendiğinden Si_3N_4 , AlN den daha kuvvetli asittir. Kuvvetli bazlar Li_2O , CaO, MgO, Nd_2O_3 , Sm_2O_3 ve Gd_2O_3 olup kuvvetli asit Si_3N_4 ile reaksiyona girerler. Zayıf bazlar Y_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 ise zayıf baz olan AlN ile reaksiyona girer. Bu hipotez ıslatma grafikleri (MgO hariç) ile örtüşmektedir. Yoğunlaşma esnasında oluşan arafazın Si/Al oranı sinterleme ilavesinin bazikliği ile alakalıdır. Bahsedilen oksitler için sıcaklıklara bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar Çizelge 2'de özetlenmiştir [49].

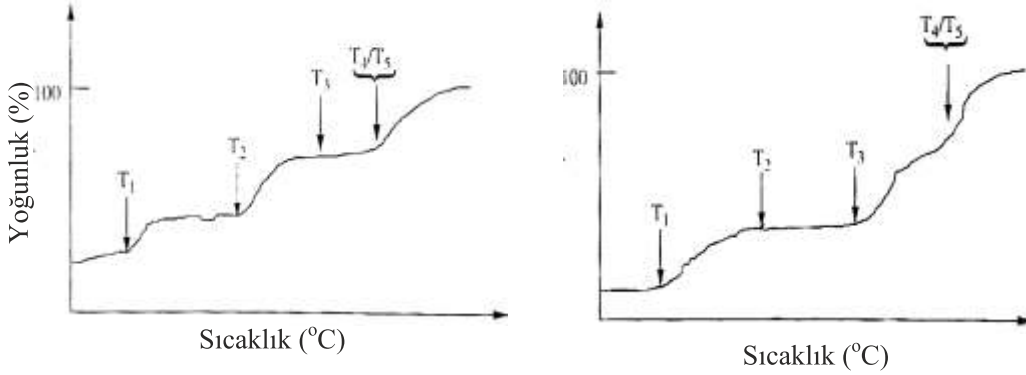
Çizelge 1. Bazı sinterleme ilavelerine ait pH değerleri [49]

Oksitler	Li_2O	CaO	MgO	Nd_2O_3	Gd_2O_3	Y_2O_3	Sm_2O_3	Dy_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
pH	11.76	10.67	10.27	8.93	8.88	8.86	8.77	8.75	8.72	8.49	7.64	3.36

Çizelge 2. Katyonlara ait ıslatma davranışı ve reaksiyon ürünlerinin karşılaştırılması [49]

İlavelerin Sınıflandırılması	İlaveler	Oksit erimesi sonrası oluşan fazlar	İlk nitrürün ıslatılması/arafaz	Nihai faz (1750°C)
Li ve Ca	Li	Ötektik+Sıvı	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{O}^1\text{-SiAlON}$	$\alpha^1\text{-SiAlON}$
	Ca	Ötektik+Sıvı	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{O}^1\text{-SiAlON}$	$\alpha^1\text{-SiAlON}$
Mg	Mg	Ötektik+Sıvı	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	$\alpha^1\text{-SiAlON} + \text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$
Hafif toprak alkaliler	Nd	Ötektik+Sıvı	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Melilit}$	$\alpha^1\text{-SiAlON} + \text{Melilit}$
	Sm	Ötektik+Sıvı	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Melilit}$	$\alpha^1\text{-SiAlON} + \text{Melilit}$
Ara toprak alkaliler	Gd	Ötektik+Sıvı	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Melilit}$	$\alpha^1\text{-SiAlON}$
	Dy	Ötektik+3 Dy_2O_3 .5 Al_2O_3	AlN/ $\beta^1\text{-SiAlON}$	$\alpha^1\text{-SiAlON}$
Ağır toprak alkaliler	Er	Ötektik+3 Er_2O_3 .5 Al_2O_3	AlN/ $\beta^1\text{-SiAlON}$	$\alpha^1\text{-SiAlON}$
	Yb	Ötektik+3 Yb_2O_3 .5 Al_2O_3	AlN/ $\beta^1\text{-SiAlON}$	$\alpha^1\text{-SiAlON}$

Menon ve Chen'in yaptığı çalışmada ötektik eriyiğinin Si_3N_4 ve AlN'ü ıslattığı sıcaklıklar ve çekme davranışı verilmiştir (Şekil 4a ve 4b) [50].



Şekil 4. Ötektik eriyiğinin Si₃N₄'ü (a) ve AlN'ü (b) ıslattığı durumdaki şematik çekme eğrileri [50]

Reaksiyon sırası aşağıdaki şekildedir:

- 1) T1→ötektik sıvısının oluşumu
- 2) T2→nitür tozlarının ıslatılması ve ara faz olarak çökme
- 3) T3→diğer nitür tozunun ıslatılması
- 4) T4→arafazın çözünmesi
- 5) T5→nihai faza (α' -SiAlON) çökme

3.5. $\alpha \rightarrow \beta$ Faz Dönüşümü ve Başlangıç Tozunun $\alpha:\beta$ Faz Oranının Etkisi

Yoğunlaşma geçici sıvının miktarı ve zamanıyla belirlense de sinterlemeyi etkileyen diğer faktörler de vardır. $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü bunlardan biridir. Dönüşüm ve yoğunlaşma birbiriyle ilişkilidir. Ancak bu ilişkinin doğası hala tam olarak bilinmemektedir. Serbest enerjideki değişim $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümüyle başlar ve sinterleme için ekstra itici güç sağlar. $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü sonrası yoğunlaşma artar. α -Si₃N₄ başlangıç tozu β -Si₃N₄ başlangıç tozuna göre daha çabuk çözünür ve çözünme-yeniden çökmeyi hızlandırır. Yoğunlaşma ve $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü birlikte gerçekleşir ve farklı hızlarda ilerleyebilirler [51]. Boskoviç ve ark. Y-Si-Al-O-N sisteminde $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü tamamen tamamlanmadan tamamen yoğunlaşmanın elde edildiğini gözlemlemişlerdir [52].

Sinterleme esnasında SiAlON seramiklerin oluşumunda bir ya da bir kaç faz dönüşümü gerçekleşir [53-55].

- 1) α -Si₃N₄ → α' -SiAlON
- 2) α -Si₃N₄ → β' -SiAlON
- 3) β -Si₃N₄ → β' -SiAlON
- 4) β -Si₃N₄ → α' -SiAlON

Bu dönüşümler yeniden yapılanmadır. Faz dönüşümleri başlangıç α/β Si₃N₄ tozunun oksit eriyiği içinde çözünmesini gerektirir ve böylece SiN₄ tetrahedrasındaki atomik bağlar kırılır. Çözünmeden sonra çökme esnasında termodinamik olarak kararlı faza dönüşerek bağlar yeniden oluşur. Bu reaksiyonların kinetiğindeki değişimler sıvı fazın viskozitesi ve miktarının değişmesini sağlar.

3.6. Isıtma ve Soğutma Hızının Etkisi

Hızlı ısıtma hızları ince β -Si₃N₄ tanelerinin sıvı faz içinde çözünürlüğünü sağladığı için, kaba mikroyapı oluşumuna sebep olur. Düşük ısıtma hızları ise, 1500-1700°C arasında abartılı tane büyümesine sebep olur. Yavaş ya da hızlı soğutma hızları tane sınırı fazının türünü (kristal ya da camı olmasını) etkilemektedir. Yavaş soğutma esnasında kristal faz oluşumu için yeterli süre verildiği için kristal faz oluşumu gözlenir [55].

4. SONUÇ

Yapılan çalışmada, SiAlON seramiklerinin sinterleme davranışı ve mikroyapı gelişimini etkileyen faktörler açıklanmıştır. SiAlON seramikleri katı çözeltiler oldukları ve yapısal seramik alanında kullanım potansiyelleri oldukça fazla olduğu için bu malzemelere yönelik mikroyapı tasarımları birçok araştırma grubu tarafından hala devam ettirilmektedir. Sonuç olarak, SiAlON seramiklerinde mikroyapı gelişimi ve yoğunlaşma davranışı, başlangıç kompozisyonu, geçici sıvı fazın miktarı, kompozisyonu, $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü, başlangıç tozlarının spesifikasyonları, sinterleme ilaveleri türü ve ıslatma davranışı, ısıtma ve soğutma hızı, ön sinterleme koşulları, atmosfer, zaman ve sıcaklık tarafından kontrol edilmektedir. Bahsi geçen parametrelerin değiştirilmesiyle farklı mikroyapı oluşumları gerçekleştirilmekte ve farklı özellikler ve farklı malzeme performansları elde edilmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] Kijima, K., and Shirasaki, S. I., "Nitrogen self-diffusion in silicon nitride", *The Journal of Chemical Physics*, 65(7), 2668-2671 (1976).
- [2] Thompson, D. P., "Preparation and properties of silicon nitride based materials", *Bonnell D A. Aedermannsdorf*, (1989).
- [3] Deeley, G. G., Herbert, J. M., and Moore, N. C., "Dense silicon nitride", *Powder Metallurgy*, 4(8), 145-151 (1961).
Oyama, Y., "Solid solution in the ternary system, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3$ ", *Japanese Journal of Applied Physics*, 11(5), 760 (1972).
- [4] Jack, K. H., and Wilson, W. I., "Ceramics based on the Si-Al-ON and related systems", *Nature*, 238(80), 28-29 (1972).
- [5] Jack, K. H., "SiAlONs and related nitrogen ceramics", *Journal of materials science*, 11(6), 1135-1158 (1976).
- [6] Hampshire, S., Park, H. K., Thompson, D. P., and Jack, K. H., " α' -SiAlON ceramics", *Nature*, 274(5674), 880-882 (1978).
- [7] Ekström, T., and Ingelström, I., "Characterization and properties of SiAlON materials", In *Proc. Int. Conf. Non-oxide Technical and Engineering Ceramics*, Elsevier Applied Science, London, UK, 231-253, (1986).
- [8] Shen, Z. J., and Nygren, M., "Laminated and functionally graded materials prepared by spark plasma sintering", In *Key Engineering Materials*, 206-213, 2155-2158 (2002).
- [9] Çalış, N., Kuşhan, Ş. R., Kara, F., and Mandal, H., "Functionally graded SiAlON ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 24(12), 3387-3393 (2004).
- [10] Çalış, N., Kara, A., Kara, F., and Mandal, H., "Development of laminar type functionally graded SiAlON ceramics", In *Key Engineering Materials*, 264-268, 1095-1098 (2004).
- [11] Çalış, N. "Functionally graded SiAlON ceramics", BSc Thesis, Anadolu University, (2002).
- [12] Grün, R., "The crystal structure of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$: structural and stability considerations between α - and $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ", *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 35(4), 800-804 (1979).
- [13] Kohatsu, I., and McCauley, J. W., "Re-examination of the crystal structure of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ", *Materials Research Bulletin*, 9(7), 917-920 (1974).
- [14] Jiang, J. Z., Kragh, F., Frost, D. J., Ståhl, K., and Lindelov, H., "Letter to the editor: Hardness and thermal stability of cubic silicon nitride", *Journal of Physics Condensed Matter*, 13, L515-L520 (2001).
- [15] Ekström, T., and Nygren, M., "SiAlON ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, 75(2), 259-276 (1992).
- [16] Thompson, D. P., "Preparation and properties of silicon nitride based materials", *Bonnell D A. Aedermannsdorf*, (1989).
- [17] Açıkbaz, N. Ç., Teğmen, S., Özcan, S., and Açıkbaz, G., "Thermal shock behavior of α' : β' -SiAlON-TiN composites", *Ceramics International*, 40(2), 3611-3618 (2014).
- [18] Kuşhan, S. R., Uzun, I., Doğan, B., and Mandal, H., "Experimental and finite element study of the thermal conductivity of α' -SiAlON ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, 90(12), 3902-3907 (2007).
- [19] Matovic, B. "Low temperature sintering additives for silicon nitride", PhD Thesis, Stuttgart, (2003).
- [20] Ozcan, S., Acikbas, G., Ozbay, N., Calis Acikbas, N., "The effect of silicon nitride powder characteristics on SiAlON microstructures, densification and phase assemblage", *Ceramics International*, 43(13), 10057-10065 (2017).

- [21] Mandal, H., and Açıkbş, N. Ç., "Processing, characterization and mechanical properties of SiAlONs produced from low cost β -Si₃N₄ powder", KONA Powder and Particle Journal, 30, 22-30 (2013).
- [22] Açıkbş, N. Ç., Kumar, R., Kara, F., Mandal, H., and Basu, B., "Influence of β -Si₃N₄ particle size and heat treatment on microstructural evolution of α' : β' -SiAlON ceramics", Journal of the European Ceramic Society, 31(4), 629-635 (2011).
- [23] Açıkbş, N. Ç., Kara, F., and Mandal, H., "Development of α' - β' SiAlON ceramics from different Si₃N₄ starting powders", Key Engineering Materials, 403, 107-108 (2009).
- [24] Kumar, R., Açıkbş, N. Ç., Kara, F., Mandal, H., and Basu, B., "Microstructure-mechanical properties-wear resistance relationship of SiAlON ceramics", Metallurgical and Materials Transactions A, 40(10), 2319-2332 (2009).
- [25] Mrotek, D., "Effect of compositional variations on the microstructural development of Ca/ α - β SiAlON materials", New Jersey, (1998).
- [26] Calis Acikbas, N., Acikbas, G., Yaman, B., Soylu, Ş., "Talaşlı imalatta kullanılan SiAlON esaslı kesici uçların mikroyapı tasarımı", 2. Uluslararası Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Kongresi, 12-13 Mayıs, Kocaeli, Türkiye, 350-351, (2017).
- [27] Kang, L., and Joong, S., "Sintering", Elsevier, Butterworth-Heinemann, (2005).
- [28] Shen, Z., and Nygren, M., "Kinetic aspects of superfast consolidation of silicon nitride based ceramics by spark plasma sintering", Journal of Materials Chemistry, 11(1), 204-207 (2001).
- [29] Ayas, E., Kara, A., and Kara, F., "A novel approach for preparing electrically conductive α/β SiAlON-TiN composites by spark plasma sintering", Journal of the Ceramic Society of Japan, 116(1355), 812-814 (2008).
- [30] Xu, G. F., Zhuang, H. R., Wu, F. Y., and Li, W. L., "Microwave reaction sintering of α - β -SiAlON composite ceramics", Journal of the European Ceramic Society, 17(5), 675-680 (1997).
- [31] Hwang, S. L., and Chen, I. W., "Reaction hot pressing of α' -and β' -SiAlON ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 77(1), 165-171 (1994).
- [32] Olsson, P. O., and Ekström, T., "HIP-sintered β -and mixed α - β SiAlONs densified with Y₂O₃ and La₂O₃ additions", Journal of materials science, 25(3), 1824-1832 (1990).
- [33] Li, H. X., Sun, W. Y., Wang, P. L., Yan, D. S., and Tien, T. Y., "The effect of GPS parameters on mechanical properties of Y- α -SiAlON ceramics", Ceramics international, 23(5), 449-456 (1997).
- [34] Biswas, S. K., and Riley, F. L., "Gas pressure sintering of silicon nitride-current status", Materials chemistry and physics, 67(1), 175-179 (2001).
- [35] Kingery, W. D., "Densification during sintering in the presence of a liquid phase", Journal of Applied Physics, 30(3), 301-306 (1959).
- [36] Kingery, W. D., and Narasimhan, M. D., "Densification during sintering in the presence of a liquid phase", Journal of Applied Physics, 30(3), 307-310 (1959).
- [37] Petzow, G., and Huppmann, W. J., "Liquid phase sintering- densification and microstructural development", Zeitschrift für Metallkunde, 67, 579-590 (1976).
- [38] German, R. M. "Liquid Phase Sintering", Plenum, New York, 5 (1985).
- [1] Brebec, G., Seguin, R., and Sella, C., "Diffusion of silicon in amorphous silica", Acta Metall., 28(3), 327-333 (1980).
- [39] Hampshire, S., and Jack, K. H., "The kinetics of densification and phase transformation of nitrogen ceramics", Special Ceramics, 7, 37-49 (1981).
- [40] Calis Acikbas N. and Acikbas, G., "Statistical Evaluation of Repeatability Analyses of SiAlON Production Process", ISEM2016: 3rd International Symposium on Environment and Morality, Alanya, Turkey, 1072-1081 (2016).
- [41] German, R. M., Messing, G. L., Cornwall, R. G., "Sintering Technology", Marcel Dekker Inc., Newyork, Basel, HongKong, (1996).
- [42] Chen, I. W., and Rosenflanz, A., "A tough SiAlON ceramic based on α -Si₃N₄ with a whisker-like microstructure", Nature, 389(6652), 701-704 (1997).
- [43] Açıkbş, N. Ç., and Demir, O., "The effect of cation type, intergranular phase amount and cation mole ratios on z value and intergranular phase crystallization of SiAlON ceramics", Ceramics International, 39(3), 3249-3259 (2013).
- [44] Açıkbş, N. Ç., and Mandal, H., "The fluorine effect on the grain-growth of A1: B1-SiAlON ceramics", Anadolu University Journal of Science and Technology A- Applied Sciences and Engineering, 17(5), 895-904 (2016).

-
- [45] Açıkbaz, N. Ç., Kara, A., Turan, S., Kara, F., Mandal, H., and Bitterlich, B., "Influence of type of cations on intergranular phase crystallisation of SiAlON ceramics", In Materials science forum, 554, 119-122 (2007).
- [46] Pearson, R. G., "Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry", Inorg. Chem., 27(4), 734-740 (1988).
- [47] Menon, M., and Chen, I. W., "Reaction densification of α' -SiAlON: I, wetting behavior and acid-base reactions", Journal of the American Ceramic Society, 78(3), 545-552 (1995).
- [48] Menon, M., and Chen, I. W., "Reaction densification of α' -SiAlON: II, densification behavior", Journal of the American Ceramic Society, 78(3), 553-559 (1995).
- [49] Açıkbaz, N. Ç., "Tribolojik Uygulamalara Yönelik SiAlON Seramiklerinin Geliştirilmesi", Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2009).
- [50] Bošković, S., and Nickel, K. G., "Preparation and properties of α/β SiAlON composites", In Science of Sintering, 1, 621-629 (1989).
- [51] Rosenflanz, A., and Chen, I. W., "Kinetics of phase transformations in SiAlON ceramics: II. Reaction paths", Journal of the European Ceramic Society, 19(13), 2337-2348 (1999).
- [52] Rosenflanz, A., and Chen, I. W., "Kinetics of phase transformations in SiAlON ceramics: I. Effects of cation size, composition and temperature", Journal of the European Ceramic Society, 19(13), 2325-2335 (1999).
- [53] Petzow, G., and Herrmann, M. "Silicon Nitride Ceramics. Structure and Bonding", 102, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 47-166 (2002).