

Basınçsız sinterlenmiş silisyum karbürde içyapının kırılma tokluğuna etkisi

İsmail YILDIRIM*, Alaeddin ARPACI

İTÜ Makine Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 34469, Gümüşsuyu, İstanbul

Özet

Bu çalışmada, farklı içerikte SiC karışımlar hazırlanmış, tek yönlü ve soğuk izostatik presleme tekniği ile preslenmişlerdir. Şekillendirilen numunelerin yaş yoğunlukları tespit edilmiş, piroliz işlemi silisyum karbür numunelerde sinterleme öncesi ara işlem olarak kullanılmıştır. Numuneler, katı - katı ve katı - sıvı difüzyonu tekniği ile açık atmosfer ve argon gaz atmosferinde farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenerek üretilmişlerdir. Elde edilen numunelerin sinterleme sonrasında sahip oldukları, porozite, yoğunluk, sinterleme küçülmesi, sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçların literatürde verilen değerlerle uyum içinde olduğu belirlenmiştir

Anahtar Kelimeler: Silisyum karbür (SiC), sinterleme, yaş yoğunluk, yoğunluk, küçülme, kırılma tokluğu.

The microstructure effects on fracture toughness of pressureless sintered silicon carbide

Abstract

In this study, eight group silicon carbide compositions were prepared and pressed using by uni-axially and cold isostatically pressing techniques. Green density has been observed for the pressed sample and Pyrolysing process is used as pro-process for carbonizing the Phenolic resins. Phenolic resins have been used to avoid the decomposition of silicon carbide and stabilize the structure. Solid state and liquid phase sintering techniques have been used for the sintering. Temperature and time are used as sintering parameters. Densities and porosity have been measured by Archimedes method and fracture toughness have been tested by indentation fracture toughness. CAB12 Coded composition ($B_4C + Al_2O_3 + Y_2O_3 + carbon$) sintered at 2150 °C. The density of samples has been measured as 3.02 gr/cm³ indentation fracture toughness were obtained 4.57 MPa.m^{1/2} after sintering. CAJ09 Coded composition (HPI SiC + $Al_2O_3 + Y_2O_3 + carbon$ additives) has been sintered at 2000 °C. The density of sintered samples was measured as 3.12 gr/cm³ and 4,39 MPa.m^{1/2} indentation fracture toughness values were obtained after sintering. Al_2O_3 and Y_2O_3 reaction resulted in a phase being Y_5Al_3 observed by XRD analysis. CAK01- CAK07 Coded compositions (#70 SiC + HPI SiC + $Al_2O_3 + Y_2O_3 + carbon$ additive) has been sintered at 2000 °C. The density of sintered samples was measured as 2.48 – 2.62 gr/cm³. Fracture toughness cannot be measured due to the 20.61 - 24.76 % porosity of the sample. Al_2O_3 and Y_2O_3 reaction resulted in a phase being $Al_5Y_3O_{12}$ observed by XRD analysis. The obtained results have been observed in a good harmony compared to literature survey.

Keywords: Silicon carbide (SiC), sintering, green density, density, indentation fracture toughness.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: İsmail YILDIRIM. idivrigi@hotmail.edu.tr; Tel: (212) 509 85 47.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Makine Fakültesi'nde tamamlanmış "Alümina ve silisyum karbürün mukavemet özellikleri üzerine üretim şartları ve bileşimin etkisi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 19.06.2003 tarihinde dergiye ulaşılmış, 03.09.2003 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.06.2004 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

Silisyum karbür çok sert aşındırıcı bir malzemedir. Seramik malzeme grupları içinde; yüksek aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı, yüksek ısıl şok mukavemeti, uygun ısıl genleşme ve iletkenlik katsayısı gibi üstün özellikleri nedeniyle ile gaz tribünlerinde ve aşınmaya maruz otomobil parçalarında kullanımı büyük önem kazanmıştır (Sixta vd., 2001; Waye, 1967). “SiC” olarak da tanımlanan ve doğada direkt rastlanılmayan silisyum karbür, Acheson adı verilen proses ile “1” no’lu eşitlikte verilen reaksiyon sonunda elde edilirler (Neil, 1983; Schwartz, 1992).



Silisyum Karbür’ün saflık oranı, elde edilen silisyum karbür’ün rengini etkilemektedir. Saflık; % 98.5’un altında olursa, siyah, % 99’a çıkarsa, koyu yeşil ve % 99.8’ün üzerinde ise; açık yeşil rengini almaktadır (Neil, 1983). Sentetik bir malzeme olan silisyum karbürün, 1400 – 1800 °C’larda “β” formundaki kübik, 2000 °C’ların üzerinde ise, “α” formunda Hegzagonal olmak üzere iki değişik kristal yapıya sahip olduğu, ifade edilmektedir (Neil, 1983 ; Chawla, 1993; Neil ve Crowe, 1995).

Silisyum karbür, 2500 °C’da erimeden bozunduğu için, basınçsız ve katkısız, yüksek yoğunluğa sinterlenmesinin imkansız olduğu belirtilmektedir (Saito, 1988; Reed, 1995; Wachman, 1989). İlk olarak, Procheska’nın düşük oksijen içerikli mikronaltı β-SiC’ü, % 0.5 Boron ve % 1 Karbon katkıları ile 1950 - 2100 °C aralığında vakum ve inert atmosferde, % 96 - 99 yoğunluğa sinterlediği ifade edilmektedir (Xu vd., 2001; Prochazka, 1976; Prochazka ve Charles, 1973). Başarılı olan diğer bir çalışma ise Omari ve Takei tarafından ilk olarak kullanılan Al₂O₃ ve Y₂O₃ katkıları ile silisyum karbürün sıvı faz yardımı ile basınçsız kontrollü atmosferde sinterlenmesi için yapılan çalışmadır (Mulla vd., 1991; Van Dijen ve Mayer, 1996). Silisyum karbürün basınçsız sinterlenmesinde katkı malzemeleri kullanılsa dahi içyapıda genellikle kalan % 5 civarındaki porozite, morfolojik şekil ve dağılım yapısına da bağlı olarak; mekanik özelliklerin, mukavemetin,

elastisite modülünün ve sertliğin düşmesine sebep olmaktadır (Carneim ve Green 2001; Dean vd., 1996).

Bu çalışmada, % 2 karbon ilaveli mikronaltı ve iri taneli silisyum karbürün, B₄C, Al₂O₃ ve Y₂O₃ katkıları ile farklı bileşimlerde içyapıya sahip numunelerin üretimi ve elde edilen numunelerin içyapı farkının kırılma tokluklarının değişimine etkisi incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar

Bu çalışmada, sekiz grup numune hazırlanmıştır. CAB12 kodu verilen birinci grup numunelerde, 0.8 µm ortalama tane büyüklüğünde, 10.3 m²/g yüzey alanına sahip, XRD analizinde α-SiC olduğu tespit edilen, üreticisi Lonza tarafından “HP1” kodu ile tanımlanmış mikronaltı silisyum karbür (%97), oranında ortalama tane büyüklüğü 0.7 µm., 17-22 m²/g yüzey alanına sahip Starck bor karbür (% 1) ve IL 1392 kodlu sıvı fenolik reçine (%2) katkıları kullanılmıştır.

CAJ09 kodu verilen ikinci grup ve CAK01-CAK07 kodları verilen altı grup numunede, yukarıda özellikleri verilen “HP1” ile #70 kodu verilen ortalama tane büyüklüğü 100 µm olan iri taneli silisyum karbürün kullanıldığı 0.4 µm ortalama tane büyüklüğü, 5 m²/g yüzey alanlı Alcoa A1000 Al₂O₃ (%10) ve 0.8 µm ortalama tane büyüklüğünde, 10-16 m²/g yüzey alanına sahip Starck Y₂O₃ (%2) malzemeleri; % 2 oranında fenolik reçine ile Tablo 1’de verilen oranlarda kullanılmışlardır.

Tablo 1. Numune gruplarına göre kullanılan karışımlar ve oranları

NO	TANIM	HP1 SiC	#70 SiC	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
1	CAJO9	88	0	2	10
2	CAK01	0	88	2	10
3	CAK03	8.8	79.2	2	10
4	CAK04	17.6	70.4	2	10
5	CAK05	26.4	61.6	2	10
6	CAK06	35.2	52.8	2	10
7	CAK07	44	44	2	10

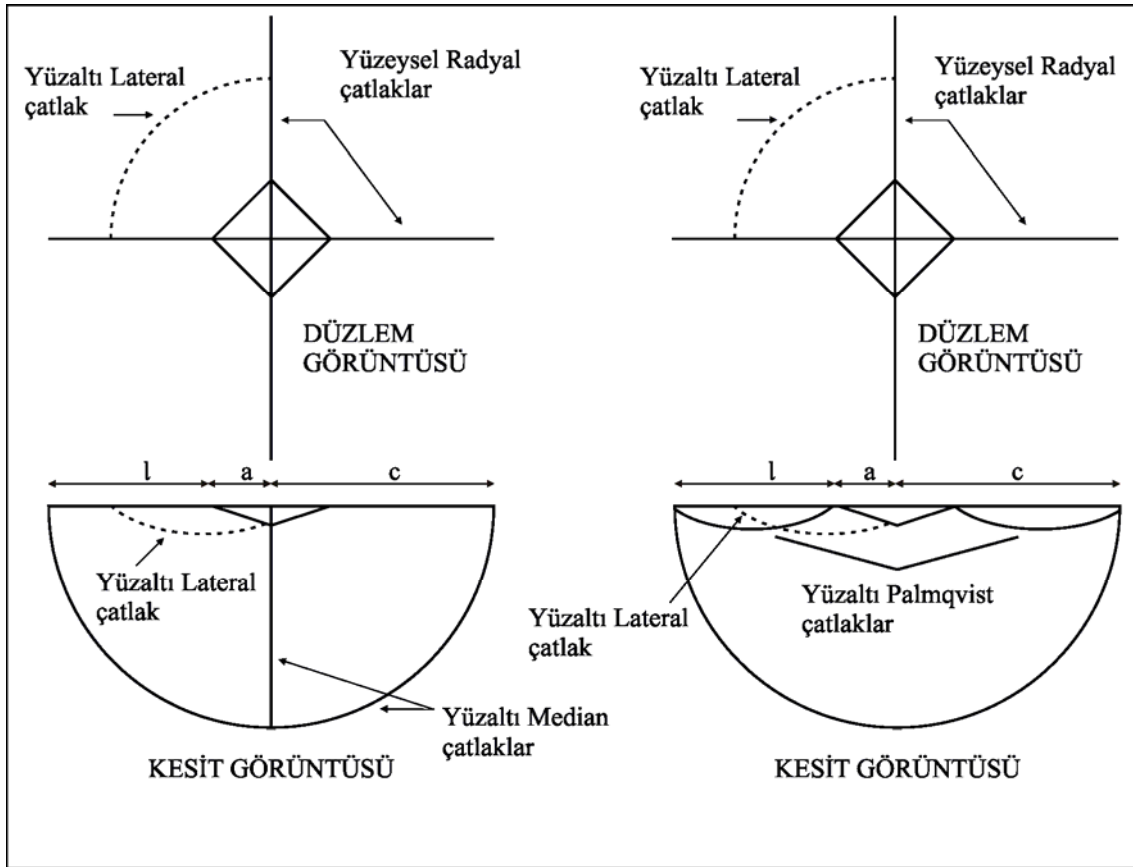
Hazırlanan bu karışımlar, Isopropanol Alkol ortamında 10 mm çapında silisyum karbür bilyeler kullanılarak polietilen kaplarda sekiz saat süreyle karıştırılmıştır. Silisyum karbürün sinterlenmesinde meydana gelebilecek yapısal bozunmayı önlemek ve reaksiyonları kontrol altına almak için, ağırlıkça % 2 oranında IL1392 kod'lu sıvı fenolik reçine karıştırma esnasında, karışımlara eklenmiştir. Çamur halindeki karışımlar, laboratuvar ölçekli "Buchi 190" sprey kurutucu kullanılarak granül haline getirilmişlerdir. Sprey kurutmadan sonra % 3.01 - 3.07 aralığında nem içerdiği tespit edilen granüller, 35 MPa basınçla, tek eksenli olarak şekillendirilen karışımlar bir kez de numune kesitinin her yerinde eşit yaş yoğunluğun sağlanması için 210 MPa'da soğuk izostatik olarak preslenmişlerdir. Elde edilen numunelerin; kütle ölçümleri ve yaş yoğunlukları ölçülmüş, 600 °C'a kadar Azot gaz atmosferinde ısıtılarak piroliz işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu işlem esnasında numunelerde karbon kaybı oluşup oluşmadığını belirlemek için; numunelerin kütle ölçümleri tekrar yapılmıştır. Bor karbür

katkılı numuneler 2150 °C'da, $Al_2O_3 + Y_2O_3$ katkılı diğer numuneler ise, 2000 °C'da bir saat süre ile Argon atmosferinde kapalı grafit kaplarda basınçsız sinterlenmişlerdir. Elmasla taşlanarak paralellığı sağlanan numunelerin, yoğunluk, porozite, kırılma tokluğu gibi karakterizasyon deneyleri yapılmıştır.

Kırılma tokluğu (K_{1C})

Malzemenin kırılma tokluğunun belirlenmesinde, "R-Curve" ve "Indentasyon Fracture Toughness" (Vickers sertlik cihazında) gibi farklı metotlar kullanılmakla birlikte, seramiklerde; gerek numune hazırlama, gerekse deneyin yapılışı diğer metotlara göre daha kolay olduğu için; "Vickers Indentasyon" metodu tercih edilmektedir (Neil, 1983; Kim ve Kim, 1990).

Bu yöntemde, sertlik ölçme cihazının elmas piramit ucu, parlatılmış seramik malzeme yüzeyine belli bir yük ile uygulanır. Yükün uygulandığı malzemenin yüzeyinde, Şekil 1'de görülen iz ve bu izin köşelerindeki çatlaklar



Şekil 1. Vickers indentasyon tekniğinde kullanılan Piramidin oluşturduğu iz i (Ponton ve Ravlings, 1989)

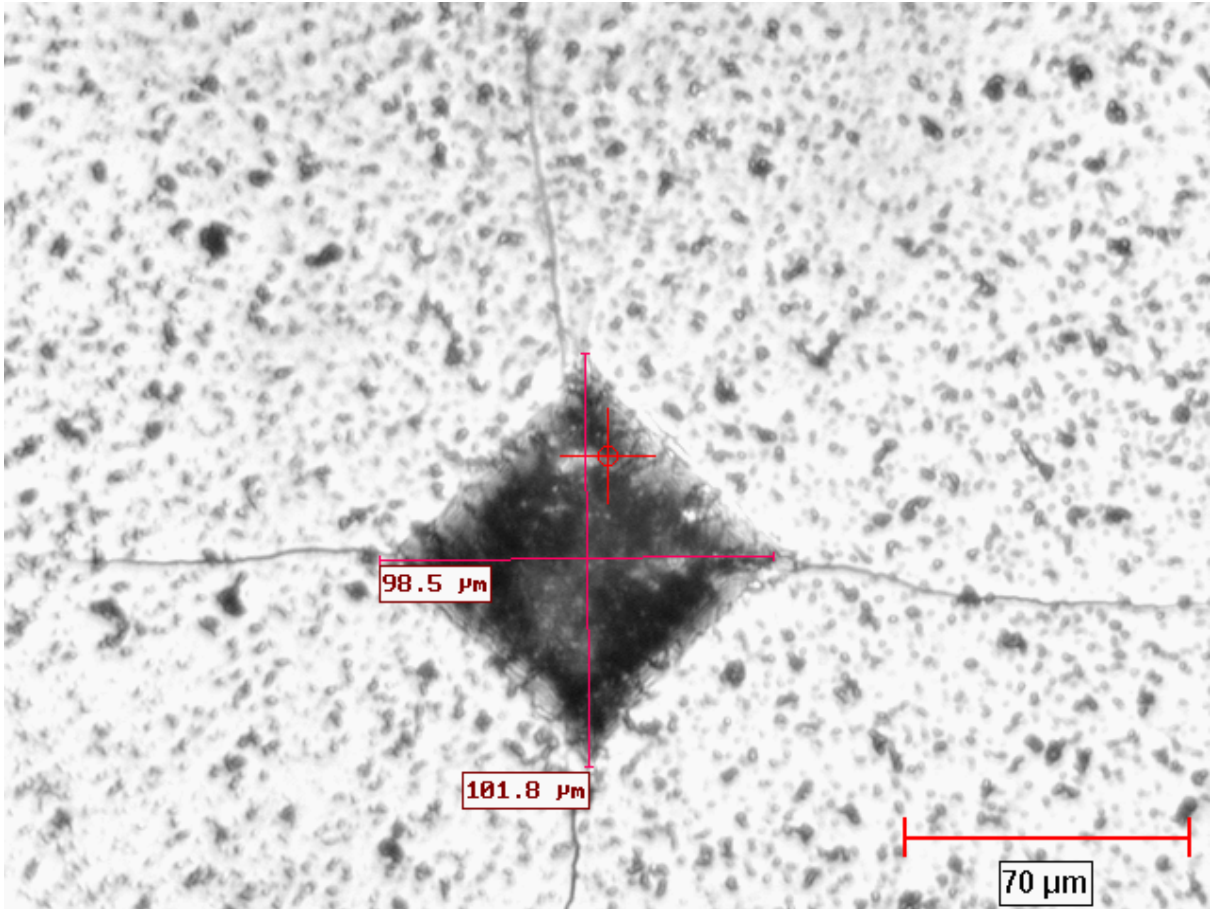
oluşur. İzin köşegenler arası uzunlukları ve çatlağın boyları ölçülür ve “2” no’lu eşitlik yardımı ile kırılma tokluğu hesaplanır (Ponton ve Ravlings, 1989). Kırılma tokluğu ve sertlik ölçümleri için sinterleme işlemini takiben numunelerin her iki tarafı da elmasla taşlanıp yüzeyi metalografik işlemlerle hazırlanmıştır. Vickers İndentasyon sertlik ölçme cihazı ile numune yüzeyine 100 Newton yük uygulanmıştır.

Numune yüzeyinde Şekil 2’de görülen piramit iz ve bu izin kenarlarında radyal çatlaklar oluşmuştur. Sertlik ve kırılma tokluğunun hesaplanmasında kullanılan bu izlerden radyal çatlakların uzunlukları ölçülmüş ve malzemenin elastisiklik modülü; E (GPa.), Sertliği, H (GPa.), yüzeye uygulanan yük; F (N), Çatlak Boyu; C_b (μm) olmak üzere; “2” no’lu eşitlik yardımı ile kırılma tokluğu hesaplanmıştır:

$$K_{Ic} = 0,016 * (E / H)^{0,5} * (F / C_b)^{1,5} \quad (2)$$

Sonuçlar ve tartışma

Tek yönlü olarak 35 MPa basınçla, şekillendirildikten sonra bir kez de kesitinin her yerinde eşit yaş yoğunluğunun sağlanması için 210 MPa’da soğuk izostatik olarak preslenen numunelerin; kütle ölçümleri ve yaş yoğunlukları ölçülmüş, 600 °C’a kadar Azot gaz atmosferinde ısıtılarak piroliz işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu işlem esnasında numunelerde karbon kaybı oluşup oluşmadığını belirlemek için; numunelerin kütle ölçümleri tekrar yapılmıştır. Bor karbür katkılı CAB12 kod’lu numuneler 2150 °C’da, diğer numuneler ise, 2000 °C’da bir saat süre ile Argon atmosferinde kapalı grafit kaplarda basınçsız sinterlenmişlerdir. Elmasla taşlanarak paralelliği sağlanan numunelerin, yoğunluk, porozite, kırılma tokluğu karakterizasyon deneyleri yapılmıştır. Arşimet prensibi ile belirlenen bazı değerler Tablo 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Elmas piramidin numune yüzeyinde oluşturduğu indentasyon izi

Tablo 2. Numunelerin yaş ve sinterlenmiş yoğunlukları, poroziteleri ve ağırlık kaybı

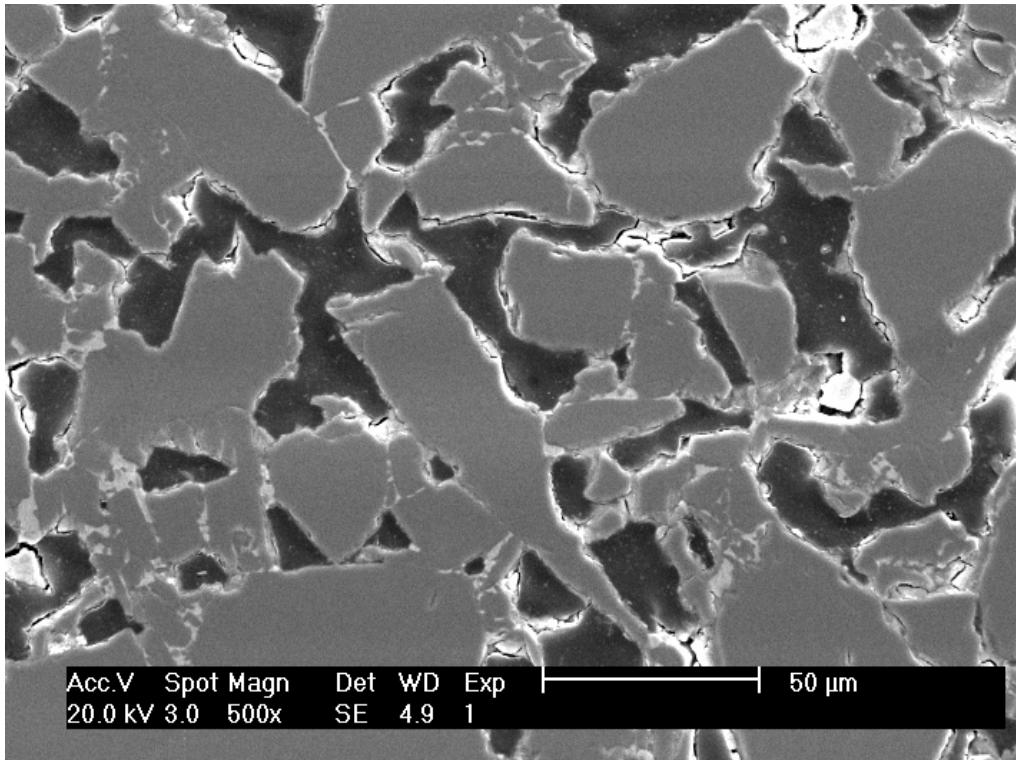
TANIM	YAŞ YOĞUNLUK g/cm ³	AĞIRLIK KAYBI %	SİNER YOĞUNLUĞU g/cm ³	POROZİTE %
CAJ 09	1.70	1.16	3.15	4.52
CAB12	1.80	1.05	3.02	5.06
CAK01	2.40	0.67	2.48	24.10
CAK03	2.45	0.52	2.49	23.80
CAK04	2.45	0.67	2.53	22.60
CAK05	2.40	0.68	2.55	21.90
CAK06	2.31	0.64	2.57	21.40
CAK07	2.26	0.66	2.62	19.20

Silisyum karbür esaslı numuneler, şekillendirildikten sonra azot atmosfer kontrollü fırında Piroliz işlemlerine tabi tutulmuşlardır. Ağırlık kaybı durumunu belirlemek için yapılan kütle ölçümlerinde % 0.64 - 1.16 aralığında bir ağırlık kaybı tespit edilmiştir. Ağırlık kaybının söz konusu aralıkta kalması nedeni ile piroliz işleminin (Greil, 1995; Soraru vd., 1990) uygun yapıldığı kanaatine varılmıştır.

Metalografik metotlarla yüzeyi hazırlanan ve Vickers indentasyon cihazının kullanıldığı sertlik ve kırılma tokluğu için test edilen CAJ09 ve CAB12 kod'lu numunelerin "2" no'lu eşitliğe göre hesaplanan ortalama kırılma tokluğu sırası ile; 4.39 ve 4.59 MPa.m^{1/2}, sertlikleri ise; 21.94 GPa, ve 22.89 GPa olarak belirlenmişlerdir. Lineal intercept metodu ile ölçülen tane büyüklüğü ; 2.4, 5.2 µm aralığında olduğu gözlenmiştir.

CAB12 ve CAJ09 Kod'lu SiC numunelerin, 21.94 - 22.89 GPa. aralığında kalan sertliklerinin, literatürde (Tennery, 1989) rastlanılan emsali (22.4 GPa) ile ve 4.57 MPa.m^{1/2} kırılma tokluğu (Hepworth, 1991; Kim ve Kim, 1990) emsalleri ile (2.5 - 4.2 MPa.m^{1/2}) uyum içinde görülmüştür.

CAK01 – CAK07 grubundaki numunelerin, Şekil 3'de siyah bölgelerin temsil ettiği % 20 ile % 24 aralığında yüksek porozite içermeleri, eğilme deneylerinde, 200 - 400 Newton'da kırıldığı, bünyedeki iri tanelerin ortalama 100 µm büyüklüğü haizken, elmas piramit ucun köşegen uzunluğunun 70 - 100 µm, çatlak



Şekil 3. CAK01 Karışımındaki silisyum karbür numunenin SEM mikrografisi

boyunun ise; 225 - 280 μm aralığında olması, bu numunelerin sertlik ve kırılma tokluğu deneylerinin yapılamayacağı kanaatini uyandırmıştır. Bu sebeple, CAK01 - 07 numunelerin, sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri yapılmamıştır.

CAK01 - 07 kod'lu SiC numunelerin sinterlenmesinde, % 75.24 - % 79.39 yoğunluğa ulaşmıştır. Bu numunelerin tane sınırlarında boyun bölgesi oluşmuş ve sinterleme katkıları sinterlenmiş (SEM mikrograflarında görülmektedir) fakat; iri tanelerin yüzeyini örtecek miktarda olmadığından, bu numunelerde gerekli difüzyon oluşmadığından başlangıçta ortalama 100 μm olan tanelerde bir büyüme oluşmamış, meydana gelen küçülme % 1.76 - 5.59 aralığında kalmıştır.

CAB12 - CAJ09 kod'lu numunelerin sinterlenmesinde, % 95 - 97 yoğunluğa ulaşıldığından, sinterleme katkısı olarak kullanılan B_4C , Al_2O_3 ve Y_2O_3 seçiminin uygun olduğu, bünyede bulunan % 5'lik porozite göz önüne alındığında, belirlenen sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinin literatürdeki emsallerine kıyaslanıldığında uyum içinde olduğu, malzemenin daha yüksek yoğunluğa sinterlenebilmesi için sıcak veya sıcak izostatik presin kullanımının gerekli olduğu, iri taneli silisyum karbür tozların kullanıldığı CAK01-07 kompozisyonlarının sinterlenmesinde, yoğunluğun % 80'den daha fazla olabilmesi için; karışım bünyesinde sadece mikronaltı tozun yetersiz kaldığı, 2 μm , 5 μm , ve 10 μm büyüklüğündeki tozların kullanılmasının faydalı olacağı, sonucuna varılmıştır.

Semboller

E	: Malzemenin Elastisiklik Modülü (GPa)
H	: Malzemenin Sertliği (GPa)
F	: Yüze Uygulanan Yük (N)
C_b	: Çatlak Boyu (μm)

Teşekkür

Çalışmanın deneysel kısmına verilen desteklerden dolayı Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (C.S.I.R.O.) Manufacturing & Infrastructure Technology Araştırma Merkezine teşekkürle anılır.

Kaynaklar

- Sixta M. E., Zhang X. F., Jonghe L. C. D., (2001). *Flexural Creep of in - Situ Toughened Silicon Carbide*, Journal of American Ceramic Society, **84**, 2022 – 2028.
- Waye B. E., (1967). *Introduction to Technical Ceramics*, Maclaren Ltd., London
- Neil, N. A., (1983). Raw materials for refractories SiC and Si_3N_4 , *Ceramic Engineering Science and Proceeding*, **4** [1-2], 186 – 193.
- Schwartz, M. M., (1992). *Handbook of Structural Ceramics*, McGraw - Hill Corp., ISBN 0-07-055719-5, America.
- Chawla, K. K., (1993). *Ceramic Matrix Composites*, First Edition, Published by Chapman & Hall, SE1 8HN, ISBN 0-412 36740-8, London.
- Neil, N. A. ve Crowe, J. T., (1995). Silicon carbide, *American Ceramic Society Bulletin*, **74**, 150 - 154.
- Saito, S., (1988). *Fine Ceramics*, Published by Elsevier, London.
- Reed, J. S., (1995). *Principles of Ceramic Processing* Published by John Willey & Son Inc., ISBN 0-471 59721-X.
- Wachman, B. J., (1989). *Structural Ceramics*, Published by Academic Press Inc., ISBN 0-12 341829 -1.
- Xu, H., Bhatia, T., Deshpande, S. A. ve Padur, N. P., (2001). Microstructural evaluation in liquid phase sintered SiC: Part I, effect of started powder, *Journal of American Ceramic Society*, **84**, 1578-1584.
- Prochazka, S., (1976). Sintering of silicon carbide, *Mass Transport Phenomena in Ceramics*, Edited by Cooper A.R., Heuer A.H., 421-431.
- Prochazka, S. ve Charles, R. J., (1973). Strength of boron doped, hot-pressed SiC, *American Ceramic Society Bulletin*, **54**, 885 - 892
- Mulla, M. A. ve Crstic, V. D., (1991). Low temperature pressureless sintering of β silicon carbide with aluminium oxide and yttrium oxide additions, *American Ceramic Society Bulletin*, **70**, 439 - 442.
- Van Dijen, F. K. ve Mayer, E., (1996). Liquid phase sintering of silicon carbide, *Journal of the European Ceram. Soc.*, **16**, 413-420.
- Carneim T. J., Green D. J., (2001). Mechanical Properties of Dry - Pressed Alumina Green Bodies, *Journal of American Ceramic Society*, **84**, 1405 – 1410
- Dean M. L., Bor W. L., Chen T. F., (1996). Porosity Dependence of Mechanical Strength and Fracture Toughness in SiC - Al_2O_3 - Y_2O_3

- Ceramics, *Journal of Ceramic Society of Japan* int. edition **103**, 867 - 870
- Hepworth, M. A., (1991). Processing, properties and application of structural silicon carbides, *T & N Technology Ltd. Report*, 113 - 125.
- Kim, D. H. ve Kim, C. H., (1990). Toughening behaviour of silicon carbide with additions of yttria and alumina, *Journal of American Ceramic Society*, **73**, 1431 - 1434.
- Ponton, C. B., Rawlings, R. D., (1989). Vickers indentation fracture test. Part 1 Review of literature and formulation of standardized indentation toughness equations, *Materials Science and Technology*, **5**, 865 - 871.
- Greil, P., (1995). Active filler controlled pyrolysis of preceramic polymers, *Journal of American Ceramic Society*, **78**, 835 - 848.
- Soraru, G. D., Babonneau, F. ve Mackenzie, J. D., (1990). Structural evaluations from polycarbosilane to SiC ceramic, *Journal of Material Science*, **25**, 3886 - 3893.
- Tennery, V. J., (1989). Ceramic materials and components for engine, *American Ceramic Society Bulletin*, **68**, 1480 - 1494.