



ENDÜSTRİYEL SiALON-TiN KESİCİ UÇ ÜRETİMİNDE PROSES KOŞULLARININ ETKİSİ

Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ^{1*}, Ferhat KARA^{2,3}

¹ Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Bilimi Mühendisliği Bölümü, Bilecik, Türkiye

² Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye

³MDA İleri Teknoloji Seramikleri Ltd. Şirketi, ETGB, Eskişehir, Türkiye

Anahtar Kelimeler	Öz
Kesici Uç SiALON-TiN kompozit Proses Mikroyapı Endüstriyel Üretim	Süper alaşımlar havacılık alanında yaygın olarak kullanılan ve işlenmesi zor malzemelerdir. Alümina ve silisyum nitrür esaslı seramik matrisli kompozitler süper alaşımların işlenmesinde kullanılmaktadırlar. SiALON esaslı seramik kesici uçlar seri üretime uygun gaz basınçlı sinterleme tekniği ile üretilebildikleri için Al ₂ O ₃ -SiC _w kesici uçlara karşı maliyet avantajı sağlamaktadırlar. Ancak SiALON seramikleri kimyasal dayanım açısından süper alaşım işlenmesinde yeterli değildir. Bu nedenle bu çalışmada SiALON seramiklerinin kimyasal dayanımını arttırmak için TiN ilavesi yapılarak özgün kompozisyon tasarımlarıyla hazırlanmış SiALON-TiN kompozitlerinin pilot ölçekte üretimi yapılarak, üretim esnasında karşılaşılan sorunlar ve çözüm önerileri açıklanmıştır. Üretim sürecinde yapılan optimizasyon çalışmaları neticesinde istenen özelliklerde kesici uç üretimi pilot ölçekte başarılmıştır.

THE EFFECT OF PROCESS CONDITIONS ON THE PRODUCTION OF INDUSTRIAL SiALON-TiN CUTTING TOOLS

Keywords	Abstract
Cutting tool, SiALON-TiN Composites, Process, Microstructure, Industrial Production ,	Super alloys are widely used in the field of aviation and they are difficult to machine. Alumina and silicon nitride based ceramic matrix composites have been used for super alloy machining. Since SiALON based ceramic cutting tools can be produced with gas pressure sintering method which is suitable for serial production, they provide cost advantages over Al ₂ O ₃ -SiC _w cutting tools. However SiALON ceramics have the disadvantage for super alloy machining due to inadequate properties in respect of chemical durability. Therefore in this study in order to enhance chemical durability of SiALON ceramics, SiALON based ceramics prepared with unique compositional design with TiN incorporation. SiALON-TiN composites were prepared in pilot scale which allows description of the problems and their solutions. The optimization efforts in the production process of SiALON-TiN cutting tools with the desired properties have been achieved in a pilot scale.

Alıntı / Cite

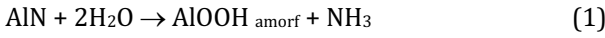
Açıkbaş, N.Ç. Kara, F. (2018) Endüstriyel SiALON-TiN Kesici Uç Üretiminde Proses Koşullarının Etkisi, *Journal of Engineering Sciences and Design*, 6(4), 716-724.

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)	Makale Süreci / Article Process
N. Calis Acikbas, 0000-0001-6193-8252	Başvuru Tarihi / Submission Date 26.07.2018
F. Kara, 0000-0003-4464-8864	Revizyon Tarihi / Revision Date 04.10.2018
	Kabul Tarihi / Accepted Date 19.10.2018
	Yayın Tarihi / Published Date 11.12.2018

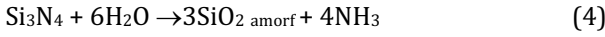
* İlgili yazar / Corresponding author: nurcan.acikbas@bilecik.edu.tr, +90-228-214-1540

1. Giriş

Uzun yıllardır SiAlON esaslı malzemeler potansiyel kesici uç malzemeleri olmasına rağmen ticari olarak yaygın şekilde kullanılamamışlardır (Bitterlich vd. 2008). Bunun temel nedenleri, kesme operasyonlarına uygun olabilecek kompozisyonların ve mikroyapıların geliştirilememesi ve ayrıca en önemlisi sulu ortam içinde SiAlON seramiklerin üretilmemesidir. SiAlON üretmek için ana hammadde Si_3N_4 'ün yanında AlN gibi oksit dışı malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemeler su ile reaksiyona girme eğilimindedir. Bowen ve arkadaşları AlN'ün oda sıcaklığında distile su ile reaksiyona girerek yüzeyinde AlOOH kompozisyonuna yakın amorf bir tabaka oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Bu tabaka aşağıdaki reaksiyonlara göre $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'e dönüşmektedir (Bowen, 1990):



Benzer reaksiyonlar Si_3N_4 'ün de su ile etkileşiminde gözlenmekle birlikte, etkileri çok güçlü olmasa gerek ki Si_3N_4 sulu ortamlarda kolaylıkla hazırlanabilmektedir (Bowen, 1990).



Reaksiyon 1 ve 2 sonucu ortaya çıkan amonyak, çamurun pH değerini hızlı şekilde yükseltip, flokulasyona yol açmaktadır. Flokulasyon, partiküllerin yüzeyinin (+) veya (-) yüklerle yüklenmesi sonucu partiküllerin topaklanması olayıdır. Flokulasyon sonucu partiküller dibe çöktüğü için stabil çamur hazırlarken flokulasyon istenmez. Reaksiyon 3 ise sistemin kimyasal kompozisyonunu oksit açısından zenginleştirip, kullanılan tozun özelliklerine bağlı olarak hedeflenen kompozisyondan sapmalara neden olmaktadır. Bu reaksiyonlar sonucu, kompozisyonda meydana gelebilecek değişimlerin, mikroyapıda ve faz içeriğinde istenmeyen değişimlere yol açması muhtemeldir (Mandal and Acikbas, 2013; Ozcan vd., 2017; Acikbas vd., 2011). Bu nedenle hedeflenen faz miktarlarına ulaşılabilmesi için, tozların suyla olan etkileşimlerinin minimum düzeye indirilmesi gerekmektedir.

Günümüzde AlN içermeyen Si_3N_4 seramikleri, sulu ortam içinde sorunsuz olarak üretilmektedir. Ancak, SiAlON seramiklerini üretmek için AlN kullanma zorunluluğundan dolayı yukarıda bahsedilen reaksiyonlar önlenememektedir. AlN tozunun su ile olan reaksiyonunu engellemek için çeşitli "suya dayanıklı" karboksilik asit gruplarıyla kaplı AlN tozları kullanılabilmektedir (Krnal ve Kosmač, 2001; Kocjan vd., 2008; Olhero vd., 2004; Krnal vd., 2004). Suyu sevmeyen karakteristiğe sahip bu uzun zincirli asitler, sulu şekillendirme yöntemlerinde, suya karşı etkileşimi yüksek olan

tozların yüzeyini kaplamakta ve etkileşimlerden korumaktadır. Nitekim saf AlN seramiklerinin sulu ortamlarda üretiminde bu tozlar kullanılabilir. Ancak üretim yönteminde öğütme kademesinin olmaması, sadece tozların su içinde pervane gibi bazı mekanik yöntemlerle dağıtılması gerekir. Bunun nedeni, öğütme sonucu koruyucu yüzey tabakalarının zarar görmesidir. SiAlON seramiklerinin üretiminde, bir kaç değişik toz karıştırıldığından, bu karışımın homojen olabilmesi ve bu tozlarda mevcut topaklanmaların kırılabilmesi için öğütme işlemi zorunludur. Bu yüzden, yüzeyi kaplanmış AlN tozları saf AlN seramiklerinin sulu ortamlarda üretilmesini mümkün kılmaya rağmen, öğütme işleminin zorunlu olduğu proses koşullarında AlN tozunu sulu ortamlarda kullanmak zordur.

Daha önceden TiN gibi nitrür esaslı olan AlN'ün sulu ortamda Si_3N_4 ve Re_2O_3 karışımları ile birlikte flokulasyona yol açmadan öğütülebilme imkânı grubumuz tarafından araştırılmıştır. Yapılan karıştırma ve öğütme çalışmaları sonucunda Si_3N_4 ve AlN tozlarının, aksenel değirmende en fazla 15 dakika sorunsuz olarak beraberce öğütülebileceği görülmüştür (Mandal, H., 2007). Diğer bir deyişle bu süreçte flokulasyon problemi yaşanmamaktadır. Öğütme süresi 15 dakikanın üzerine çıktığında çamur sıcaklığı 58°C 'ye kadar artmakta ve çamur floküle olmaktadır. Bu şekilde hazırlanmış değirmenler açıldıklarında ağır bir amonyak kokusu ortaya yayılmaktadır. Bu ise 1 ve 2 nolu reaksiyonların gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Bu reaksiyonlar kompozisyonu oksijence zenginleştirerek α - β kompozisyondan sapma ve daha fazla β -SiAlON oluşumuna yol açmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda AlN tozunun ilave ediliş şeklinin ve öğütme koşullarının (öğütme şiddeti, bilye miktarı, ilave sırası, öğütme süresi) çok önemli olduğu görülmüştür. Uygun öğütme koşullarında Si_3N_4 -AlN karışımlarının hidrolize olmadan öğütülebileceği ve kararlı çamurların hazırlanabileceği ortaya konulmuştur.

SiAlON seramikleri kimyasal dayanım açısından süper alaşım işlenmesinde yeterli değildir. Yani işleme esnasında kesici uç ile işlenen parça reaksiyona girmektedir. SiAlON seramiklerinin kimyasal dayanımını arttırmak için optimum katı çözünürlük yani z değerlerinde (katı çözünürlük: Si_3N_4 kristal yapısı içerisinde Al ve O atomlarının çözünürlük derecesi) kompozisyon tasarımı, kristal ve topaklanma eğilimi olan tane sınır fazı geliştirilmesi ve ikincil fazların ilavesi ile mümkün olabilir (Acikbas ve Kara 2017; Acikbas ve Demir 2013). Artan z değeri (~ 1) ile kimyasal aşınma dayanımı arttığı için kesici ucun kullanım süresinin arttığı görülmüştür (Mandal, 2003). Ancak z değerinin 1'e yaklaşması mekanik özelliklerde kötüleşmeye sebep olmaktadır (Brandt, 1999; Mehrotra vd., 1994). Bu nedenle z değerinin optimum değerde olması (ne çok yüksek ne de çok düşük) ve kimyasal dayanımı arttıracak ikincil fazların ilavesi daha uygun bir yöntemdir. TiN, kimyasal aşınma dayanımının ve mekanik özelliklerin

iyileştirilmesi için iyi bir adaydır (Ayas, 2004; Graziani ve Bellosi, 1995; Smirnov, 2016; Desmaison ve Desmaison, 1999; Blugan vd., 2005). Şimdiye kadar yaptığımız laboratuvar ölçeğindeki çalışmalarda özgün kompozisyon tasarımlarıyla SiAlON-TiN kompozitleri geliştirilerek özellikleri tespit edilmiştir (Acikbas and Kara 2017; Acikbas and Demir 2013; Acikbas et al. 2014; Acikbas 2018). Bu tür malzemelerin ticari olarak piyasada yer alabilmesi için pilot ölçekte üretimine ihtiyaç vardır. Bu nedenle yapılan çalışmada SiAlON-TiN kompozitlerinin pilot ölçekte üretimi esnasında karşılaşılan sorunlar ve çözüm yöntemleri açıklanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Yapılan çalışmada kullanılan başlangıç Si_3N_4 tozunun özellikleri ve kompozisyon hazırlamada kullanılan diğer tozların özellikleri sırasıyla Tablo 2.1. ve 2.2'de verilmektedir. Çalışmada reaktivitesi yüksek diimide metoduyla üretilen UBE α - Si_3N_4 tozu (UBE-SN E-10, UBE Industries Ltd., Tokyo, Japonya, d_{50} : $0,55 \pm 0,1 \mu m$) kullanılmıştır.

Tablo 2.1. Çalışmada kullanılan UBE Si_3N_4 tozunun spesifik özellikleri.

Bileşim	Ağırlıkça %
α - Si_3N_4	98
β - Si_3N_4	2
O	<1.4
C	<0.2
Fe	<100ppm
Ca	<10ppm
Al	<50ppm
Cl	<100ppm

Çalışmada %75 β -SiAlON - %25 α -SiAlON fazlarını içeren, %17 TiN ilaveli 0.7 z değerinde, Y-Sm-Ca dopant sistemleri içeren kompozisyon ile çalışılmıştır.

Tablo 2.2. Kullanılan tozlar ve özellikleri

Malzeme	Ticari İsim	Kompozisyon (Ağ.%)
Al_2O_3	Alcoa (A16SG) Pittsburgh, Amerika	0.08 Na_2O 0.03 SiO_2 0.03 CaO
AlN	H Type, Tokuyama Corp., Japonya	1.6 O
Sm_2O_3	Stanford Materials Corp., Amerika	99.9 saf
$CaCO_3$	Reidel-de Haen, Almanya	99.75 saf
Y_2O_3	H.C. Starck Berlin, Almanya	99.9 Y_2O_3
TiN (d_{50} : $3 \mu m$)	H.C. Starck Berlin, Almanya	99 saf

Pilot ölçekli toz üretimi MDA İleri Teknoloji Seramikleri San. Tic. ve Ltd. Şirketi'nde yapılmıştır.

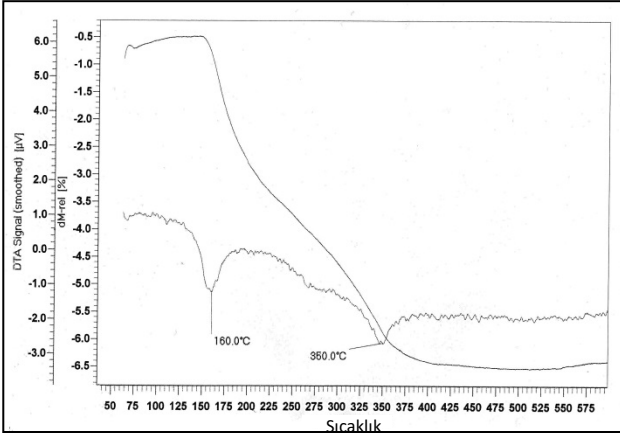
Ağ.% 64 katı oranında olacak şekilde çamurlar Union process, ABD firmasına ait maksimum 2 L çamur kapasiteli atritör değirmenlerde, ağ.% 2,5 civarında deflokulant ilavesi kullanılarak iki ayrı kademe olmak üzere (800 dev/dak ve 300 dev/dak) farklı hızlarda 1 saat süre ile öğütme işlemi yapılmıştır. Bu değirmenlerde kullanılan Si_3N_4 esaslı bilye miktarı yaklaşık olarak 2000 gram civarındadır. Daha sonra değirmendeki çamur bir peristaltik pompa vasıtasıyla çekilmiş ve $32 \mu m$ 'luk elekten süzülerek pervaneli karıştırıcıya alınmıştır. Pervaneli karıştırıcıda ağ.%2 plastikleştirici (Primal B60, Rhöm & Haas, İtalya), ağ.%2 bağlayıcı (PEG 4000, Clariant Produkte GmbH, Almanya), ağ.%2 yağlayıcı (Zuzoplast wem, ZSC Himmer&Shwarz, Almanya) ilaveleri yapılmıştır.

Hazırlanan çamur kompozisyonu için püskürtmeli kurutma işlemi 1 metre çapında ve 2 metre yüksekliğinde Nubilosa LTC-2 model bir püskürtmeli kurutucu vasıtasıyla yapılmıştır. Peristaltik bir pompa vasıtasıyla yaklaşık 30 dev/dak. hızla pompalanan çamur, 2 bar basıncında hava ile kurutucu içine püskürtülmüştür. Bileşimdeki bağlayıcı, plastikleştirici ve yağlayıcıların yanmasını ve/veya sağladığı özelliklerini kaybetmesini engellemek amacıyla kurutucu çıkış sıcaklığı yaklaşık $125^\circ C$ 'nin altında tutulmuştur. Kurutucu giriş sıcaklığı ise yaklaşık $240^\circ C$ olarak belirlenmiştir.

Granüller tam otomatik bir pres (Dorst DACS 15, Almanya) ile son ürünün ISO standartlarındaki geometrisini ifade eden RNGN koduna uygun şekilde preslenmiştir. Granüllerin tam olarak deforme edildiği yük değeri olan 50 kN yük ile presleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Preslenen granülden üretilmiş kesici uçlar azot/argon atmosferinde bağlayıcı giderme işlemine tabi tutulmuştur. Bağlayıcı uzaklaştırma fırın rejiminin belirlenmesi için granüllerden TG-DTA eğrileri elde edilmiştir (Şekil 2.1). DTA eğrisi üzerinde görülen pikler ve bu piklere karşılık gelen TGA eğrisindeki ağırlık kayıpları bağlayıcı, yağlayıcı ve plastikleştirici yanmasından dolayı kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlardan belirlenen bağlayıcı giderme rejimi aşağıdaki gibidir:

- Oda sıcaklığı $\rightarrow 140^\circ C$ ısıtma hızı: $2^\circ C/dak$.
- $140^\circ C \rightarrow 400^\circ C$ ısıtma hızı: $1^\circ C/dak$.
- $400^\circ C \rightarrow 550^\circ C$ ısıtma hızı: $3^\circ C/dak$.
- $550^\circ C$ 30 dak. bekleme
- $550^\circ C \rightarrow$ Oda sıcaklığına: $10^\circ C/dak$.



Şekil 2.1. Püskürtmeli kurutucudan elde edilen granüllerin TG-DTA eğrileri

Sinterleme işlemi öncesinde numunelerin üzerine BN katı yağlayıcı sprey sıkılmıştır. Sinterleme işleminde BN pota kullanılmıştır. Basıncsız ön sinterleme işlemi Thermal Technology firmasına ait 1000-4560-FP2000 model atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık fırınında gerçekleştirilmiştir. Buradaki amaç TiN ilavesinden kaynaklanan gazları ortamdan sürüklemektir. Gaz basınçlı sinterleme işlemleri KCE marka FPW 100/150-2200-25 tipi, grafit ısıtıcı elemanlı, gaz basınçlı sinterleme (GPS) fırınında ve FCT marka FPW 180/250-2-220-100SP tipi, 100 bara çıkabilen, grafit ısıtıcı elemanlı gaz basınçlı sinterleme fırınında gerçekleştirilmiştir.

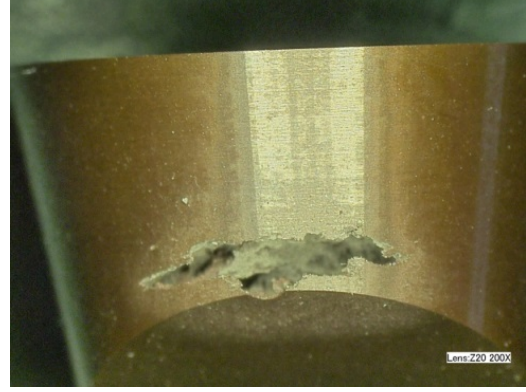
Sinterlenmiş numunelerin bulk yoğunlukları ve % açık gözenek miktarları Arşimet prensibiyle belirlenmiştir. α : β -SiAlON faz oranı ve z değerinin belirlenmesinde Panalytical marka XRD cihazı kullanılmıştır. Mikroyapı analizleri Zeiss Supra 50VP model FEG-SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kompozit malzemelerin sertlikleri Vickers indentasyon tekniği ile 10 kg yük 10 sn süre ile uygulanarak belirlenmiştir (Evans ve Charles, 1976). Kırılma tokluğu ölçümünde medyan çatlaklar için Nihara'nın geliştirdiği formül kullanılmıştır (Nihara vd., 1982).

3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

TiN tozunun sulu ortamda nasıl reaksiyon vereceğini tespit etmek amacıyla ilk olarak TiN tozu diğer tozlarla (AlN tozu hariç) birlikte atritör değirmende karıştırılarak çamur hazırlanmış, granül hale getirilmiş, preslenmiş, bağlayıcı uzaklaştırma ve ilk olarak 1840°C'de 1 saat, 5 bar azot gaz basıncı altında ön sinterleme ve sonrasında 1890°C'de 2 saat 100 bar azot gaz basıncı altında sinterleme işlemi uygulanmıştır. Potaya 750 adet kesici uç şeklinde numune konulmuştur. Uygulanan sinterleme rejimi sonrasında 375 numunede şişme ve yarılmalar gözlenmiştir (Şekil 3.1 ve 3.2).



Şekil 3.1. Sinterleme sonrasında şişme gözlenen kesici uçlar

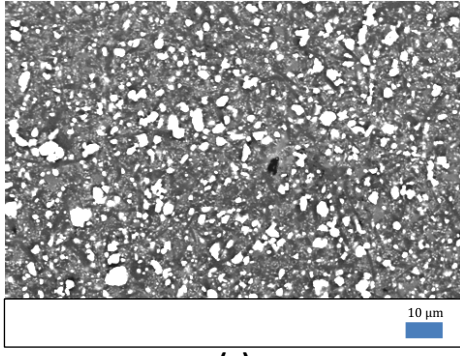


Şekil 3.2. Sinterleme sonrasında yarıma gözlenen kesici uç

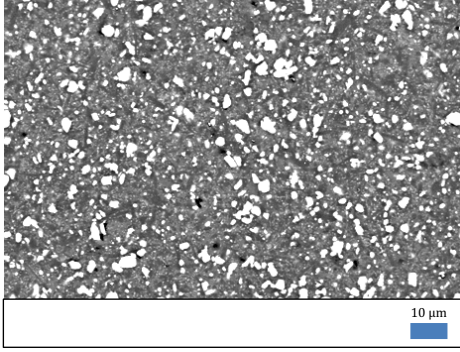
Ön sinterleme ve sinterleme sıcaklığının ve süresinin yüksek geldiği düşünülerek sıcaklıklar ve sinterleme süresi azaltılarak farklı koşullarda sinterleme çalışmaları yapılmıştır (Tablo 3.1). Yoğunluk ölçümleri sonrasında numunelerin yoğunluklarının homojen olmadığı ve yoğunlaşmanın %99.5 - 99.8 teorik yoğunluk seviyelerinde kaldığı tespit edilmiştir. α : β -SiAlON oranlarında hedeflenene (25 α :75 β) yakın değerler elde edilmiştir. Sinterleme sıcaklığı ve süresinin azaltılmasıyla çatlama ve yırtılma problemleri çözülmüş ancak mikroyapıda gözenekler mevcuttur (Şekil 3.3).

Tablo 3.1. Farklı sinterleme rejimleri sonrasında malzemeye ait özellikler

Ön sinterleme rejimi	1810°C, 5 bar, 1 saat	1800°C, 5 bar, 1 saat	1770°C, 5 bar, 1 saat
Sinterleme rejimi	1860°C, 100 bar, 1.5 saat	1830°C, 100 bar, 1.5 saat	1800°C, 100 bar, 1.5 saat
Bulk Yoğunluk (gr/cm ³)	3.463 (min.3.457- max.3.474)	3.468 (min.3.469- max.3.479)	3.474 (min.3.456- max.3.473)
% T.Y.	99.5	99.7	99.8
%A.P.	0.07	0.05	0.09
α : β Oranı	21 α :79 β	20 α :80 β	23 α :77 β



(a)



(b)

Şekil 3.3. 1770°C, 5 bar, 1 saat ön sinterleme ve 1800°C, 100 bar, 1.5 saat sinterleme sonrasında malzemenin SEM-BSE görüntüsü

Bu problemi çözmek için proses kademelerinde bir takım değişiklikler ve yenilikler uygulanmıştır. Uygulanan proses kademeleri aşağıda sıralanmaktadır:

1. Aşama: TiN tozunun diğer tozlarla (AlN tozu hariç) birlikte atritör değirmende karıştırılması, granül hale getirme, presleme, akan azot ve argon gazı ortamında bağlayıcı uzaklaştırma (600°C, 2 saat) ve farklı koşullarda sinterleme

2. Aşama: TiN tozunun diğer tozlarla (AlN tozu hariç) birlikte atritör değirmende karıştırılması, granül hale getirme, presleme, akan azot ve argon gazı ortamında bağlayıcı uzaklaştırma (600°C, 2 saat), 1600°C'de, 1 saat, 3 bar azot gaz basıncı altında (GPS) ön ısı işlem ve sinterleme

3. Aşama: TiN tozunun, kolay hidroliz olması nedeniyle öğütme sonrasında son aşamada katılan AlN tozu ile aynı aşamada katılıp düşük devirlerde (300 rpm, 15 dakika) karıştırılması, granül hale getirme, presleme, akan azot ve argon gazı ortamında bağlayıcı uzaklaştırma (600°C, 2 saat), sürekli gaz akışı olan fırında ön sinterleme ve sonrasında sinterleme işlemi

1. Aşamaya yönelik yapılan çalışmalar ve bulgular: TiN tozunun diğer tozlarla (AlN tozu hariç) birlikte atritör değirmende karıştırılması, granül hale getirme, RNGN kesici uç şeklinde presleme, akan azot ve argon gazı ortamında bağlayıcı uzaklaştırma yapıldıktan sonra 200 adet kesici uca aynı pota içerisinde farklı

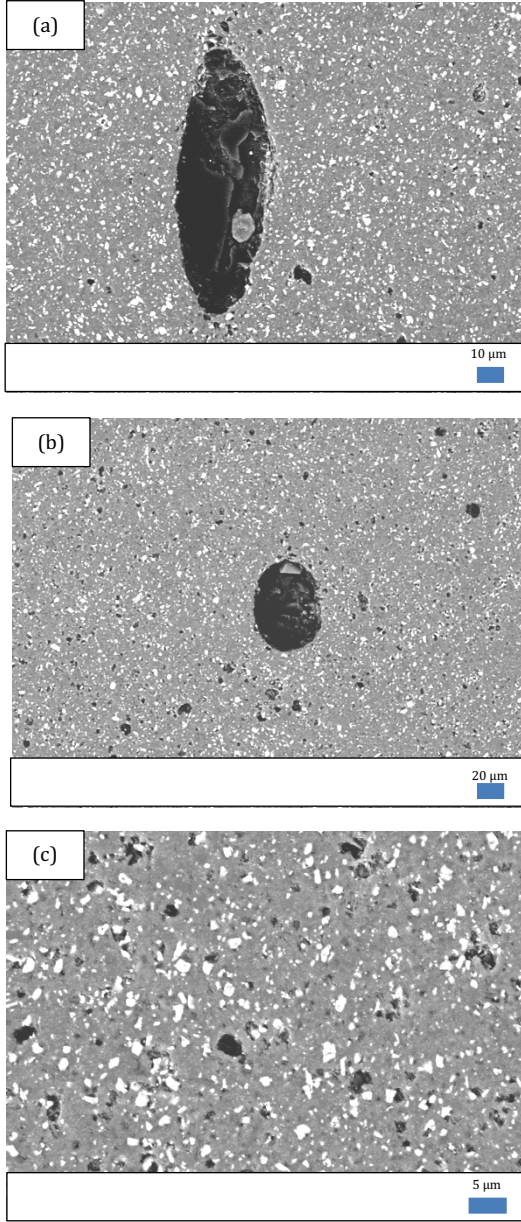
koşullarda sinterleme işlemleri uygulanmıştır. Argon ve azot gazı altında bağlayıcı uzaklaştırılma yapılmasının sebebi TiN tozunun hava ortamında ~450°C'de oksidasyona uğraması ve TiO₂ fazının gelişiminden kaynaklanmaktadır. Argon ve azot gazı altında bağlayıcı uzaklaştırılma işlemi yapılan numuneler benzer davranışı göstermiş ve TiO₂ fazının oluşumu gözlenmemiştir. TiO₂ fazı oksijence zengin olup kompozisyonu β¹-SiAlON fazına kaydırabilir ve sinterleme esnasında sıvı faz miktarını artırarak şişme problemlerine sebep olabilir. Farklı sinterleme rejimi uygulanan malzemeye ait özellikler Tablo 3.2'de verilmektedir. 200 adet ucun 1750°C, 5 bar, 1 saat ön sinterleme ve 1800°C, 100 bar, 1.5 saat sinterleme işlemi uygulandıktan sonra ~100% yoğunluğa ulaştığı görülmüş (Tablo 3.3) ve 1000 adet kesici uç süper alaşım işlemede kanal açma işleminde kullanılacak olan RNGN formatında şekillendirilerek sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi esnasında potadaki kesici uç sayısı arttıkça yoğunlaşmada sorun yaşanmıştır. Bunun sebebi numune sayısı arttıkça fırın atmosferindeki SiO gaz miktarının artması ve numuneden gaz kolayca uzaklaşmadığı için şişme ve yoğunlaşma probleminin ortaya çıkmasıdır (Şekil 3.4).

Tablo 3.2. Farklı sinterleme rejimi sonrasında malzemenin özellikleri

Ön sinterleme rejimi	1770°C, 5 bar, 1 saat	1740°C, 5 bar, 1 saat	1750°C, 5 bar, 1 saat
Sinterleme rejimi	1800°C, 100 bar, 1.5 saat	1770°C, 100 bar, 1.5 saat	1800°C, 100 bar, 1.5 saat
Bulk Yoğunluk (gr/cm ³)	3.474 (min.3.456-max.3.473)	3.25-3.48	3.48
% Teorik Yoğunluk	99.8		~100
%Açık Porozite	0.09		0.10
α:β ¹ SiAlON Oranı	23α : 77β		23α : 77β

Tablo 3.3. 1750°C, 5 bar, 1 saat ön sinterleme ve 1800°C, 100 bar, 1.5 saat sinterleme rejimi uygulanan numunelere ait özellikler

Ön sinterleme rejimi	1750°C, 5 bar, 1 saat
Sinterleme rejimi	1800°C, 100 bar, 1.5 saat
Potadaki numune sayısı	986
Şişen numune sayısı	6
Yoğun numune sayısı	650
Yoğunlaşmayan numune sayısı	336
α:β Oranı	7α : 93β
Z değeri	0.56



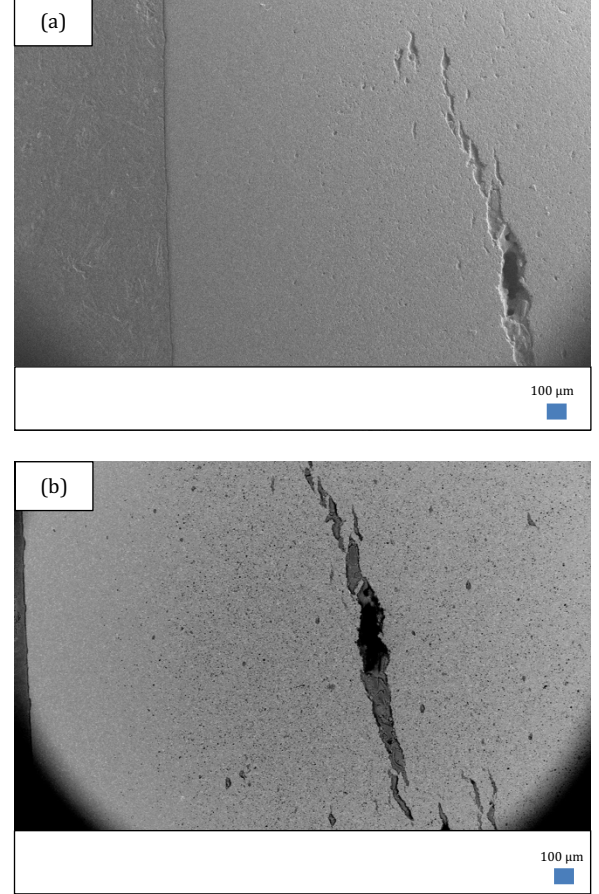
Şekil 3.4. Şişme problemi gözlenen numunelere ait mikroyapı görüntüleri

2. Aşamaya yönelik yapılan çalışmalar ve bulgular:

TiN tozunun diğer tozlarla (AlN tozu hariç) birlikte atritör değirmende karıştırılması, granül hale getirme, presleme, akan azot ve argon gazı ortamında bağlayıcı uzaklaştırma (600°C, 2 saat), 1600°C'de, 1 saat, 3 bar azot gaz basıncı altında (GPS) ön ısıl işlem ve sinterleme işlemlerinden oluşmaktadır. Sinterleme öncesinde 1600°C'de ısıl işlem yapılmasının nedeni, buharlaşan fazların düşük sıcaklıkta yapıdan uzaklaştırılmasıydı. Ancak artan ısıl işlem süresi ile kaynama ve şişme probleminin arttığı gözlenmiştir (Şekil 3.5). Ön ısıl işlem yine sinterlemenin yapıldığı aynı atmosferde (GPS) gerçekleştirildiğinden ve buharlaşan gazların sistemden uzaklaştırılması tam anlamıyla mümkün olmadığından şişme problemi artmıştır (Tablo 3.4).

Tablo 3.4. Ön ısıl işlem uygulanmayan malzemeye ait özellikler

Ön ısıl işlem	1600°C, 3 bar, 1 saat
Ön sinterleme rejimi	1750°C, 5 bar, 1 saat
Sinterleme rejimi	1800°C, 100 bar, 1.5 saat
Sinterlenen numune sayısı	800
Şişen numune sayısı	220



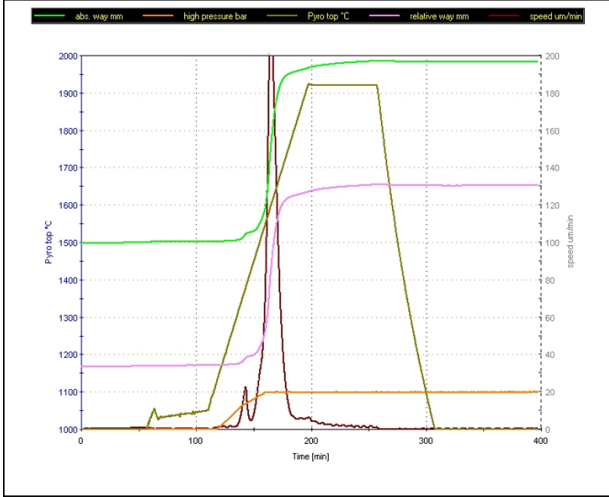
Şekil 3.5. 1600°C'de uçucuların uzaklaştırılması için ön ısıl işlem ve sinterleme işlemi sonrasında gözlenen şişme probleminin şematik gösterimi

3. Aşamaya yönelik yapılan çalışmalar ve bulgular:

TiN tozunun, kolay hidroliz olması nedeniyle öğütme sonrasında son aşamada katılan AlN tozu ile aynı aşamada katılıp düşük devirlerde (300 rpm, 15 dakika) karıştırılması, granül hale getirme, presleme, akan azot ve argon gazı ortamında bağlayıcı uzaklaştırma (600°C, 2 saat), sürekli gaz akışı olan fırında ön sinterleme ve sonrasında GPS fırınında sinterleme işlemi uygulanmıştır.

Sinterleme rejiminin tespiti için malzemenin gaz basıncı sinterleme fırınında dilatometre çalışması yapılmıştır (Şekil 3.6). Dilatometre grafiğinden görüldüğü üzere, numune 1450-1620°C aralığında çok hızlı bir küçülme yani yüksek sinterleme aktivitesi

göstermektedir. Bu yüksek sinterleme aktivitesinden dolayı numune dış kısımlarının önce sinterlenip içeri kısımlarda gaz hapsolmesinin önüne geçmek düşüncesiyle 1400 ile 1620°C arasında 2°C/dak. ısıtma hızı uygulanmasına karar verilmiştir. Ancak bu durumda bile GPS'de sinterleme işlemi ile gözenek oluşumunun önüne geçilememiştir. Dolayısı ile sadece düşük ısıtma hızında çalılışmasının gözenek oluşumuna etkisi olmadığı görülmüştür.



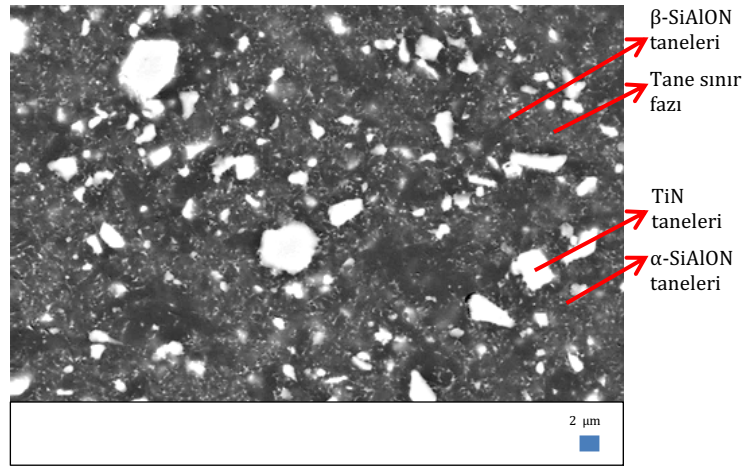
Şekil 3.6. Dilatometre eğrisi

Şekil 3.5'de görüldüğü üzere şişme problemi numunenin iç kısmında yaşanmaktadır. Hızlı sinterleşme nedeniyle dış kısımda kabuk oluşumu gerçekleşip, kalın olan iç kısmın sinterlenmesi daha uzun zaman aldığı için TiO₂ ve SiO gazlarının ortamdaki çıkması zorlaşmaktadır. Bu nedenle gazlar iç kısımda gözenek oluşumuna ve şişme problemine neden olmaktadır. Bu durumu önlemek için sürekli gaz akışı olan fırın atmosferinde yavaş ısıtma hızlarıyla ön sinterleme işlemi yapılmasına karar verilmiştir. Böylece hem dış yüzeyde kabuk oluşumu engellenecek hem de iç kısımdaki gazların ortamdaki kolayca uzaklaşması sağlanacaktır.

Bu kapsamda 1000 adet kesici uç şeklindeki numune SiC potada sürekli gaz akışı olan sinterlemenin gerçekleştirildiği GPS fırınından farklı olan bir fırında 1620°C, 5 bar, 1 saat ön sinterleme işlemine ve sonrasında GPS fırınında 1650°C, 70 bar, 1 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen özellikler Tablo 3.5 verilmiştir. 1620°C'de uygulanan akan gaz akışı ortamında ön sinterleme işlemi ile şişme problemi giderilmiş ve gözenek oluşumu da tamamen engellenmiştir (Şekil 3.7). Sonuç olarak yapılan çalılışma ile gözeneklerin giderilmesi konusunda %100 başarı sağlanmıştır. Çalışmada hedeflenen α:β-SiAlON faz oranlarına ve z değerine ulaşılmış, endüstri standartlarına uygun yeterli sertlik (15-17 GPa) ve kırılma tokluğu (6-8 MPam^{1/2}) değerlerine sahip kesici uç malzemesi elde edilmiştir (Şekil 3.8).

Tablo 3.5. Ön sinterleme rejimi: 1620°C, 5 bar, 1 saat, Sinterleme rejimi: 1650°C, 70 bar, 1 saat (GPS) uygulanan malzemeye ait özellikler

Proses Koşulları	Son aşamada TiN ilavesi, Sürekli gaz akışı ortamında ön sinterleme
Bulk Yoğunluk(gr/cm ³)	3.48
%Açık Porozite	0.10
α:β SiAlON Oranı	22α :78β
Z değeri	0.68
Kıc (MPam ^{1/2})	5.75 ± 0.48
Sertlik (GPa)	16.01 ± 0.07



Şekil 3.7. Ön sinterleme rejimi: 1620°C, 5 bar, 1 saat, Sinterleme rejimi: 1650°C, 70 bar, 1 saat (GPS) uygulanan malzemenin mikroyapı görüntüsü (koyu gri iğnemi taneler: β-SiAlON taneleri; açık gri eşeksenli taneler: α-SiAlON taneleri; Beyaz parlak taneler: TiN taneleri; küçük beyaz bölgeler: tane sınır fazı)



Şekil 3.8. Çalışma sonucunda pilot ölçekte üretilen endüstriyel SiAlON-TiN kesici uçlar

4. Sonuçlar

Yapılan çalışmada SiAlON seramiklerinin kimyasal dayanımını arttırmak için TiN ilavesi yapılarak özgün kompozisyon tasarımlarıyla hazırlanmış SiAlON-TiN kompozitlerinin pilot ölçekte üretimi yapılarak, üretim esnasında karşılaşılan sorunlar ve çözüm önerileri açıklanmıştır. Sonuç olarak, sürekli gaz akışı olan fırın atmosferinde yavaş ısıtma hızlarıyla ön sinterleme işlemi yapılarak, hem dış yüzeyde kabuk oluşumu engellenmiş hem de iç kısımdaki gazların ortamdaki kolayca uzaklaşması sağlanarak şişme problemi giderilmiş ve gözenekler tamamen elimine edilmiştir. Bu sayede SiAlON-TiN kompozit kesici uçların pilot ölçekte üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Doç.Dr. Nurcan Çalış Açıkbaş'ın yürütücülüğünü yaptığı TÜBİTAK 110M727 nolu, "Süper alaşımların işlenmesine yönelik SiAlON esaslı kesici uçların geliştirilmesi" başlıklı projeden türetilmiştir. Çalışmayı destekleyen TÜBİTAK-Mühendislik Araştırma Destek Grubuna ve endüstriyel üretimde destek veren MDA İleri Teknoloji Seramikleri çalışanlarına teşekkür ederiz.

Conflict of Interest / Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar

- Acikbas, N. C., Kumar, R., Kara, F., Mandal, H., and Basu, B., 2011. 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.
- Acikbas, N.C., Kara, F., 2017. The effect of z value on intergranular phase crystallization of α / β -SiAlON-TiN composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(3), 923-930.
- Acikbas, N.C., Demir, O., 2013. 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), 3249-59.
- Acikbas, N.C., Tegmen, S., Ozcan, S, Acikbas, G., 2014. Thermal shock behaviour of α : β -SiAlON-TiN composites. *Ceramics International*, 40(2), 3611-8.
- Acikbas NC. 2018. Tribological Behaviour of SiAlON-TiN Composites, *Journal of the European Ceramic Society*, DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.013
- Ayas, E, Kara, A, Mandal, H, Turan, S, Kara, F., 2004. Production of alpha-beta SiAlON-TiN/TiCN

composites by gas pressure sintering. *Silicate Industries*, 69(7), 287-92.

- Bitterlich, B, Bitsch, S, Friederich, K., 2008. SiAlON based ceramic cutting tools. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(5), 989-94.
- Blugan, G., Hadad, M., Janczak-Rusch, J., Kuebler, J., Graule, T., 2005. Fractography, mechanical properties, and microstructure of commercial silicon nitride-titanium nitride composites, *Journal of the American Ceramic Society*, 88(4), 926-33.
- G. Brandt, 1999. Wear and Thermal Shock Resistant SiAlON Cutting Tool Material, U.S. Patent No. 5,965,471.
- Bowen, P., Highfield, J.G., Mocellin, A., Ring, T. A., 1990. Degradation of Aluminium Nitride Powder in an Aqueous Environment, *Journal of the American Ceramic Society*, 73, 724-728.
- Desmaison, J, Desmaison, M., 1999. Boride/nitride composites: synthesis and properties. In *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides* (pp. 267-284). Springer Netherlands.
- Evans, A.G. and Charles, E.A., 1976. Fracture toughness determinations by indentation, *Journal of the American Ceramic Society*, 59, 371-372.
- Graziani, T.B., Bellosi, A.B. 1995. Densification and characteristics of TiN ceramics. *Journal of Materials Science*, 14(15), 1078-81.
- Kocjan, A., Krnel, K., Kosmač, T., 2008. The influence of temperature and time on the AlN powder hydrolysis reaction products, *Journal of the European Ceramic Society*, 28(5), 1003-8.
- Krnel, K., Kosmač, T., 2001. Protection of AlN powder against hydrolysis using aluminum dihydrogen phosphate, *Journal of the European Ceramic Society*, 21(10), 2075-9.
- Krnel, K., Dražič, G., Kosmač, T., 2004. Degradation of AlN powder in aqueous environments, *Journal of materials research*, 19(4), 1157-63.
- Mandal, H., Kara, F., Turan, S., Kara, A., 2003. Novel SiAlON ceramics for cutting tool applications, *Key Engineering Materials*, 237, 193-202.
- Mandal, H., and Acikbas, N. Ç., 2013. Processing, characterization and mechanical properties of SiAlONs produced from low cost β -Si₃N₄ powder, *KONA Powder and Particle Journal*, 30, 22-30.
- Mehrotra, P. K., Nixon, R. D., Swiokla, J. L., 1994. High z SiAlON and Cutting Tools Made Therefrom and Method of Using, *International Application Published Under the Patent Cooperation Treaty (PCT)*, WO 94/12317.
- Niihara, K., Morena, R., Hasselman, P.H., 1982. Evaluation of K_{1c} of brittle solids by the indentation

method with low crack-to-indent ratios, Journal of Materials Science Letters, 1 13–16.

Olhero, S.M., Novak, S., Oliveira, M., Krnel, K., Kosmac, T., Ferreira, J.M., 2004. A thermo-chemical surface treatment of AlN powder for the aqueous processing of AlN ceramics, Journal of materials research, 19(3), 746-51.

Ozcan, S., Acikbas, G., Ozbay, N., Acikbas, N.C., 2017. The effect of silicon nitride powder characteristics on SiAlON microstructures, densification and phase assemblage, Ceramics International, 43(13), 10057-10065

Smirnov, KL. 2016. β -SiAlON-TiN/TiB₂. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 25(2), 80-5.

“Kesici Uç Uygulamaları için SiAlON Seramiklerinin Mikroyapı Tasarımı”, TÜBİTAK-TEYDEB, (Yürütücü: Prof. Dr. Hasan Mandal) Proje No: No:3040287, (2004-2007).