

Statistical Evaluation of Repeatability Analyses of SiAlON Production Process

SiAlON Üretim Prosesinin Tekrar Edilebilirlik Analizlerinin İstatiksel Değerlendirilmesi

¹*Nurcan Çalış Açıkbaş and ²Gökhan Açıkbaş

¹* Bilecik Seyh Edebali University, Engineering Faculty, Department of Metallurgical and Materials Science Engineering, 11210, Bilecik, Turkey

²Bilecik Seyh Edebali University, Vocational School, Metallurgy Program, 11210, Bilecik, Turkey

Özet

SiAlON seramikleri iyi mekanik ve yüksek sıcaklık özellikleri nedeniyle bir çok uygulama alanında potansiyel malzemelerdir. Mükemmel özelliklerine rağmen SiAlON seramiklerinin kullanımı yüksek hammadde ve üretim maliyeti nedeniyle sınırlı kalmıştır. Genellikle SiAlON üretiminde düşük aktiviteli β -Si₃N₄ tozu yerine yüksek kalite saflıkta α -Si₃N₄ tozu kullanılmaktadır. Ancak ince α -Si₃N₄ tozları oldukça pahalı olup bu durum özellikle büyük ölçekli uygulamalarda temel belirleyici parametredir. SiAlON seramiklerinin ticari kullanımlarını arttırmak için, yeterli mekanik özelliklerde ekonomik üretime gereksinim vardır.

Bu çalışmada ekonomik β -Si₃N₄ tozu kullanılarak gaz basınçlı sinterleme tekniği ile üretilen SiAlON seramiklerinin tekrar edilebilirliği incelenmiştir. Numuneler dört defa farklı zamanlarda gaz basınçlı sinterleme fırınında sinterlenerek üretilmiştir. Vickers sertliği ve indentasyon kırılma tokluğu verilerinin istatistiksel analizleri MİNİTAB programıyla gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar mikroyapı görüntüleriyle desteklenmiştir. Sonuç olarak mikroyapıların benzer olduğu, sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinde istatistiksel olarak çok az değişimlerin olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: İstatistiksel analiz, Tekrar edilebilirlik, Mekanik özellikler, SiAlON, Sinterleme

Abstract

SiAlON ceramics are potential for many applications due to good mechanical and high temperature properties. In spite of their excellent properties, the utilization of SiAlONs has remained limited until today due to the high cost of raw materials and processing. Traditionally, high quality pure α -Si₃N₄ powder is used instead of β -Si₃N₄ powder due to its higher sintering activity in SiAlON production. However, fine α -Si₃N₄ powders are very high in cost and this is a key determinant parameter for large-scale applications. In order to widen commercial use of SiAlON ceramics, low cost manufacturing of SiAlONs with satisfactory mechanical properties is necessary.

In this study, the repeatability of SiAlON ceramics produced from low cost β -Si₃N₄ powder with gas pressure sintering method was investigated. The samples produced four sets of gas pressure sintering furnace by independently. Statistical analyses of Vickers hardness and indentation fracture toughness data was carried out by MİNİTAB program. The results coincided with the microstructural images. The results showed that the majority of microstructures are similar and in all cases, the samples showed statistically little variation in hardness and fracture toughness.

Key words: Statistical analysis, Repeatability, Mechanical properties, SiAlON, Sintering

*Corresponding author: Address: Faculty of Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering Bilecik Şeyh Edebali University, 11210, Bilecik TURKEY. E-mail address: nurcan.acikbas@bilecik.edu.tr, Phone: +902282141928

1. Giriş

Si_3N_4 türevi seramikler (Si_3N_4 ve SiAlON) mükemmel özellikleri nedeniyle birçok uygulama alanında (aşınma parçaları, kesici uçlar vb.) potansiyel malzeme olmalarına rağmen, başlangıç tozlarının pahalı olması, yüksek sıcaklıklarda ve gaz basınçları altında sinterleme gerekliliğinden ve bu tarz sinterleme sistemlerinin yatırım maliyetinin oldukça pahalı olmasından dolayı kullanım alanları sınırlıdır. Bu nedenle ekonomik başlangıç tozları ile başlayarak ve üretim proseslerinin kontrolü ile ekonomik ve uygun özellikte malzeme geliştirilmesine gereksinim duyulmaktadır. SiAlON seramiklerinin mikroyapı gelişimi başlangıç Si_3N_4 tozu özellikleri (polimorf tipi (α ya da β), partikül boyutu, partikül boyut dağılımı, safsızlıklar vb.), ilave kompozisyonları ve sinterleme koşulları olmak üzere başlıca üç faktör tarafından kontrol edilmektedir. α ve β olmak üzere iki farklı Si_3N_4 başlangıç tozu polimorfu mevcuttur. Wild ve ark. α - Si_3N_4 atomik yapısına az miktarda oksijen yerleştiğini ve kimyasal formülünün yaklaşık $\text{Si}_{11.5}\text{N}_{15}\text{O}_{0.5}$ olduğunu, β - Si_3N_4 tozunun ise saf Si_3N_4 olduğunu belirtmişlerdir [1]. Bu nedenle reaktivitesi β - Si_3N_4 'e göre yüksek olan α - Si_3N_4 tozu daha yaygın kullanılmaktadır. Bilindiği üzere α polimorfu düşük sıcaklık formu olup $>1410^\circ\text{C}$ β polimorfuna dönüşmektedir [2]. α - Si_3N_4 tozunun başlangıç tozu olarak tercih edilmesinin diğer bir nedeni $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü sonrası iğnemsiz β - Si_3N_4 tane gelişiminin sağlanmasıdır. β - Si_3N_4 tozu başlangıç tozu olarak kullanıldığında ise iğnemsiz taneler içeren mikroyapı gelişimi bu nedenle güçtür. Si_3N_4 seramiklerinin tane büyüme mekanizması $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü ve tane büyümesi arasında karmaşık bir ilişki olduğu için henüz çok iyi bir şekilde anlaşılmış değildir. Araştırmacıların çoğu, α ya da β - Si_3N_4 fazlarınca zengin tozların kullanılmasıyla üretilen β - Si_3N_4 seramiklerinin farklı mikroyapı gelişimine ve mekanik özelliklere sahip olduğunu kabul etmektedirler [3-8]. Bazı araştırmacılar ise β - Si_3N_4 tozu ile başlanıldığında da α - Si_3N_4 tozu ile başlamış gibi in-situ mikroyapı gelişiminin mümkün olduğunu savunmaktadırlar [9-13].

Yapılan çalışmada reaktivitesi düşük, kaba tane boyutunda (d_{50} : 1 mikron) ve safsızlık oranı yüksek ancak oldukça ekonomik (2 Euro/kg) β - Si_3N_4 tozu kullanılarak α : β - SiAlON seramikleri gaz basınçlı sinterleme (GPS) tekniği ile üretilerek 4 farklı sinterleme işlemi sonrasında örnek numune alınmış, ürünlerin sertlik ve toklukları ölçülerek bu tür β - Si_3N_4 tozundan üretilen α : β - SiAlON seramiklerinin üretimde tekrar edilebilirlik özelliği istatistiksel proses kontrol parametreleri yardımıyla açıklanmıştır.

2. Malzemeler ve Metod

2.1. Numune Hazırlama

SiAlON kompozisyonu olarak α - SiAlON fazının sertliğinden ve β - SiAlON fazının tokluğundan faydalanmak amacıyla 30 α :70 β - SiAlON kompozisyonu seçilmiştir. Çalışmada yanma sentezi ile üretilmiş ortalama partikül boyutu 1 μm olan, Fe, Si, Fe_2Si ve FeSi_2 safsızlıklarını içeren β - Si_3N_4 tozu (Beijing Chanlian-Dacheng Trade Co., Ltd., Çin) kullanılmıştır [14,15]. Sinterlemeyi kolaylaştırmak ve mikroyapıyı modifiye etmek için Y_2O_3 - Sm_2O_3 - CaO oksit sistemleri ile çalışılmıştır. Sıvı faz oluşturmada kullanılan oksitlerin miktarı 0.033 mol (hac.~%5) seçilmiştir.

Tasarlanan kompozisyonlar sulu ortamda hidroliz olan oksit dışı malzemeler içermesi sebebiyle yaş sistemde alkol kullanılarak Fritsch firmasına ait Pulverisette 5 model eksenel değirmende 300 dev/dak dönme hızıyla 1.5 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan çamur içerisindeki alkol Heidolph firmasına ait WB2000 model döner kurutucuda 40°C’de uzaklaştırılmıştır. Alkolü uzaklaştırılan çamur 40°C’deki etüvde 24 saat bekletilerek alkolün tamamen uzaklaşması sağlanmıştır. Daha sonra SiAlON tozları Retsch marka titreşimli elek düzeneğinde 75 µm’lik elekten elenerek şekillendirmeye hazır hale getirilmiştir. Laboratuar ölçeğinde hazırlanan tozlar Alfa firmasına ait el presi kullanılarak 25 MPa basınç altında tek eksenli preslendikten sonra Stansted Fluid Power firmasına ait FPG2568/2569 kodlu soğuk izostatik presle (CIP) 300 MPa basınç altında preslenerek tabletlerin homojen ve yüksek yaş yoğunluğa ulaşması sağlanmıştır. Gaz basınçlı sinterleme işlemleri KCE marka FPW 100/150–2200–25 tipi, grafit ısıtıcı elemanlı, gaz basınçlı sinterleme (GPS) firmında 1940°C’de 2 saat süre ile 22 bar azot gaz basıncı altında yapılmıştır.

2.2. Mikroyapı Karakterizasyonu

Karakterizasyon öncesinde sinterlenmiş numuneler kesilerek, ara kesitleri yüzeye gelecek şekilde sıcak kalıplama tekniği kullanılarak bakalit malzeme ile kalıba alınmıştır. Sonrasında parlatma işlemi Struers marka otomatik parlatma cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Yüzeyi parlatılmış numuneler analiz öncesinde iletken olmayan seramik malzemenin yüzeyi iletkenliği sağlamak ve dolayısıyla elektronların yüzeye şarj olmasını engellemek için iletkenliği yüksek olan altın-paladyum alaşımı ile vakum ortamında kaplanmıştır. Mikroyapısal analizler Zeiss Supra 50 VP marka taramalı elektron mikroskopunda atom ağırlığına bağlı olarak faz ayrımını sağlayan geri saçınımlı elektron (BEI) dedektörü kullanılarak yapılmıştır.

2.3. Mekanik Testler

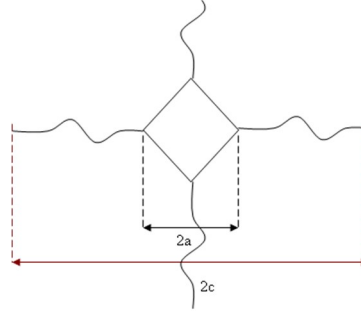
Kesit yüzeyleri parlatılmış olan numunelerin sertlikleri Vickers sertlik ölçme yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Bu yöntemde göre numune yüzeyine 10 kg yük 10 sn süreyle uygulanmıştır. Yük uygulandıktan sonra oluşan izin şematik gösterimi Şekil 1’de verilmektedir. Güvenilir sonuçlar elde edilmesi için her numuneden 3 ölçüm alınmıştır. Sertlik değerleri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$H_{V10} = (0.47P)/a^2 \quad (1)$$

Formülde P uygulanan kuvveti (N) ve a ise diagonalın yarısını ifade etmektedir. İndentasyon kırılma tokluğu Evans & Charles tarafından geliştirilen formül ile hesaplanmıştır [16].

$$K_{Ic} = \frac{0.15k(c/a)^{-3/2} H_V \sqrt{a}}{\Phi} \quad (2)$$

Formülde K_{Ic} , kırılma tokluğunu (MPam^{1/2}), Φ faktör (≈ 3), H_V Vickers sertliğini (GPa), c radyal çatlakların ortalama uzunluğunu, a diagonalın yarısını, k ise düzeltme faktörünü (mevcut c/a değerleri için ≈ 3.2) belirtmektedir.



Şekil 1. Vikers indentinin ve oluşan çatlakların şematik gösterimi

2.4. İstatiksel Analizler

β - Si_3N_4 tozu kullanılarak hazırlanan α : β -SiAlON malzemelerin tekrar üretilebilirliğini belirlemek için, hazırlanan kompozisyonlar dört defa aynı koşullarda farklı zamanlarda sinterlenerek malzemelerin kırılma tokluğu ve sertlik değerleri ölçülmüştür. MİNİTAB paket programı yardımıyla istatistiksel süreç kontrol grafikleri oluşturularak sonuçlar yorumlanmıştır.

Ürünlerin yoğun ve mukavim hale gelmesi için sinterleme işlemi uzun zaman aldığından (~10 saat) yani süreç yavaş ilerlediğinden her sinterleme sonrasında tek bir numune alınıp, parlatılarak ölçüm için hazır hale getirilmiştir. Üretimden alınan örneklerin hacimleri 10'dan küçük olduğundan ($n < 10$) X-ort. grafiği ile birlikte R grafiğinin kullanılması tercih edilmiştir. Kitlenin dağılımında zaman içinde bir değişiklik olup olmadığını belirlemek için R-kontrol grafiği kullanılmıştır. Uygulanan süreç için bahsedilen durumlar göz önünde bulundurularak birimler kontrol grafiği kullanılarak değişkenliğin ve örnek ortalamasının seyri incelenmiştir. Aşağıdaki formülasyonlar yardımıyla kontrol grafikleri oluşturulmuştur.

$$R_i = |X_i - X_{i-1}|, \quad i = 1, 2, \dots, m-1 \quad (3)$$

$$\bar{R} = \frac{\sum R_i}{m-1} \quad (4)$$

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{m} \quad (5)$$

$$\text{ÜKS(UCL)}_x = \bar{X} + 3 \frac{\bar{R}}{d_2} \quad (6)$$

$$\text{OÇ}(\bar{X})_x = \bar{X} \quad (7)$$

$$\text{AKS(LCL)}_x = \bar{X} - 3 \frac{\bar{R}}{d_2} \quad (8)$$

Bu formülasyonlarda, \bar{R} hareketli değişkenliğin aritmetik ortalamasını, \bar{X} verilerin aritmetik ortalamasını, ÜKS hareketli değişkenliğin üst kontrol sınırını, AKS hareketli değişkenliğin alt kontrol sınırını, d_2 'de $n=2$ için niceliksel ölçüler kontrol grafikleri için katsayılar tablosundan alınan değeri göstermektedir ($d_2=1,128$). Çizelge 1'deki veriler kullanılarak R değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 1. Malzemenin sertlik ve tokluk değerleri ve sertlik ve tokluk değerlerindeki değişkenlik

Ölçüm Sayısı	Sertlik-X	Sertlik-R	Tokluk-X	Tokluk-R
1	14.47	-	4.12	-
2	15.24	0.77	4.34	0.22
3	14.78	0.46	4.21	0.13
4	14.17	0.61	3.94	0.27
5	14.68	0.51	4.08	0.14
6	14.68	0.00	4.08	0.00
7	15.00	0.32	5.28	1.20
8	14.47	0.53	5.09	0.19
9	14.57	0.10	5.13	0.04
10	14.73	0.16	4.26	0.87
11	14.47	0.26	4.19	0.07
12	14.47	0.00	4.19	0.00
13	14.17	0.30	3.77	0.42
14	14.27	0.10	3.73	0.04
15	14.62	0.35	3.74	0.01
16	14.14	0.48	3.80	0.06
17	13.97	0.17	4.22	0.42
18	14.17	0.20	3.36	0.86
19	14.17	0.00	4.97	1.61
20	14.57	0.40	4.48	0.49
21	14.37	0.21	4.53	0.05
22	14.17	0.20	3.94	0.59
23	14.17	0.00	4.13	0.19
24	14.17	0.00	4.79	0.66

Birimler kontrol grafiğinde ortalama kontrol grafiği (X) ve ikişerli hareketli değişim aralığı R kontrol grafiği birlikte çizilerek yorumlanmaktadır. R kontrol grafiğinin çiziminde kullanılan formülasyonlar aşağıda verilmektedir.

$$\text{ÜKS(UCL)}_R = D_4 \bar{R} \quad (9)$$

$$\text{OÇ}_R = \bar{R} \quad (10)$$

$$\text{AKS(LCL)}_R = D_3 \bar{R} \quad (11)$$

Bu formülasyonlarda, D_3 ve D_4 ($n=2$) için niceliksel ölçüler kontrol grafikleri için katsayılar tablosundan alınan değeri göstermektedir ($D_3= 0$ ve $D_4= 3.267$). Ayrıca örneklerin ortalama etrafındaki dağılımı inceleyerek sürecin kontrol altında olup olmadığını göstermek için X ortalama kontrol grafiği (R değişkenliğine bağlı olarak) oluşturulmuştur. R değişim aralığı kontrol grafiği ile örnekler arasındaki değişkenlik ilişkisinin boyutu tespit edilmiştir. Her bir örnekten alınan altı birimlik veriler arasındaki maksimum ve minimum değerler arasındaki fark alınıp diğer örnek sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Değişkenlik grafiğinde sonuçlar ne kadar

AKS'ye yakınsa örnek içindeki değişkenlik minimum olup ölçüm hassasiyeti maksimumdur. R kontrol grafiği oluşturmak için aşağıdaki formülasyonlar kullanılmıştır.

$$R = |X_{mak} - X_{min}| \quad (12)$$

$$R = \frac{\sum R_i}{m} \quad (13)$$

$$UKS_R = D_4 \cdot \bar{R} \quad (14)$$

$$OC_R = \bar{R} \quad (15)$$

$$AKS_R = D_3 \cdot \bar{R} \quad (16)$$

$$\bar{X}_i = \frac{\sum X}{n} \quad (17)$$

$$\bar{\bar{X}} = \frac{\sum \bar{X}_i}{m} \quad (18)$$

$$UKS_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} + A_2 \cdot \bar{R} \quad (19)$$

$$OC_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} \quad (20)$$

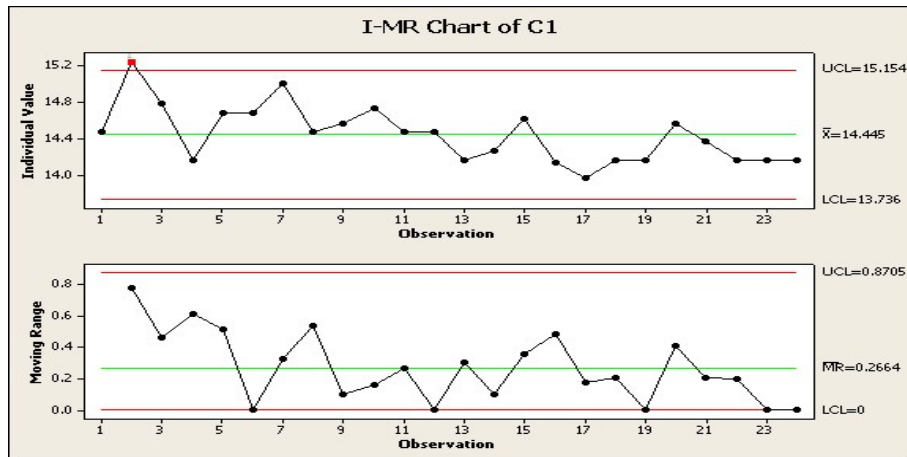
$$AKS_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} - A_2 \cdot \bar{R} \quad (21)$$

Bu formülasyonlarda, A_2 , D_3 ve D_4 ($n=6$) için niceliksel ölçüler kontrol grafikleri için katsayılar tablosundan alınan değeri göstermektedir ($D_3=0$ ve $D_4=2.004$, $A_2=0.483$).

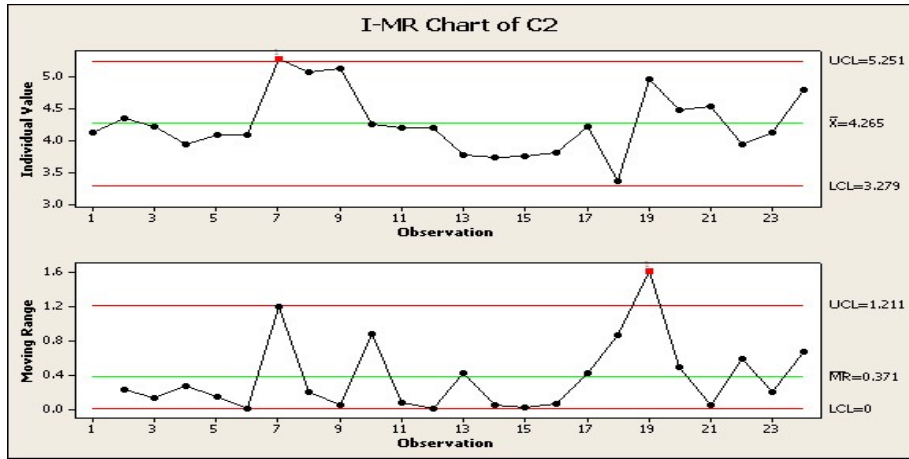
3. Sonuçlar

İstatiksel hesaplamalar kullanılarak elde edilen veriler MİNİTAB paket programı kullanılarak grafikler oluşturularak sonuçlar yorumlanmıştır. Şekil 2 ve 3'de sırasıyla malzemenin sertliğinin ve tokluğunun birimler kontrol grafiği ile gösterimi verilmektedir.

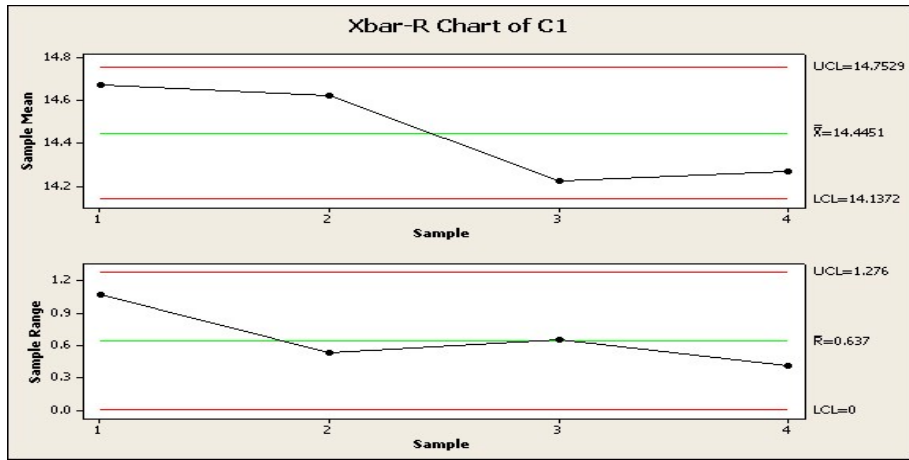
Örneklerin ortalama etrafındaki dağılımı inceleyerek sürecin kontrol altında olup olmadığını göstermek için \bar{X} ortalama kontrol grafiği (R değişkenliğine bağlı olarak) oluşturulmuştur (Şekil 4 ve 5). Şekil 6'da dört farklı sinterleme işlemi sonrasında numune alınarak mikroyapı incelemeleri yapılmıştır.



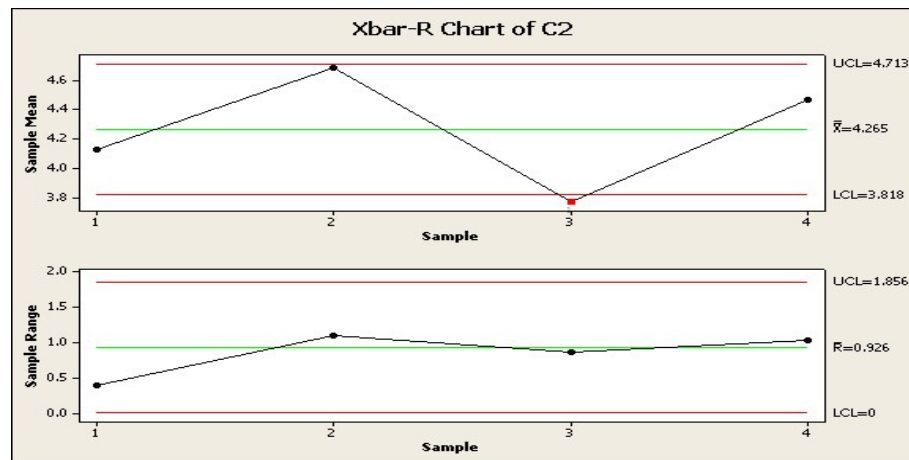
Şekil 2. Malzemenin sertliğinin birimler kontrol grafiği ile gösterimi



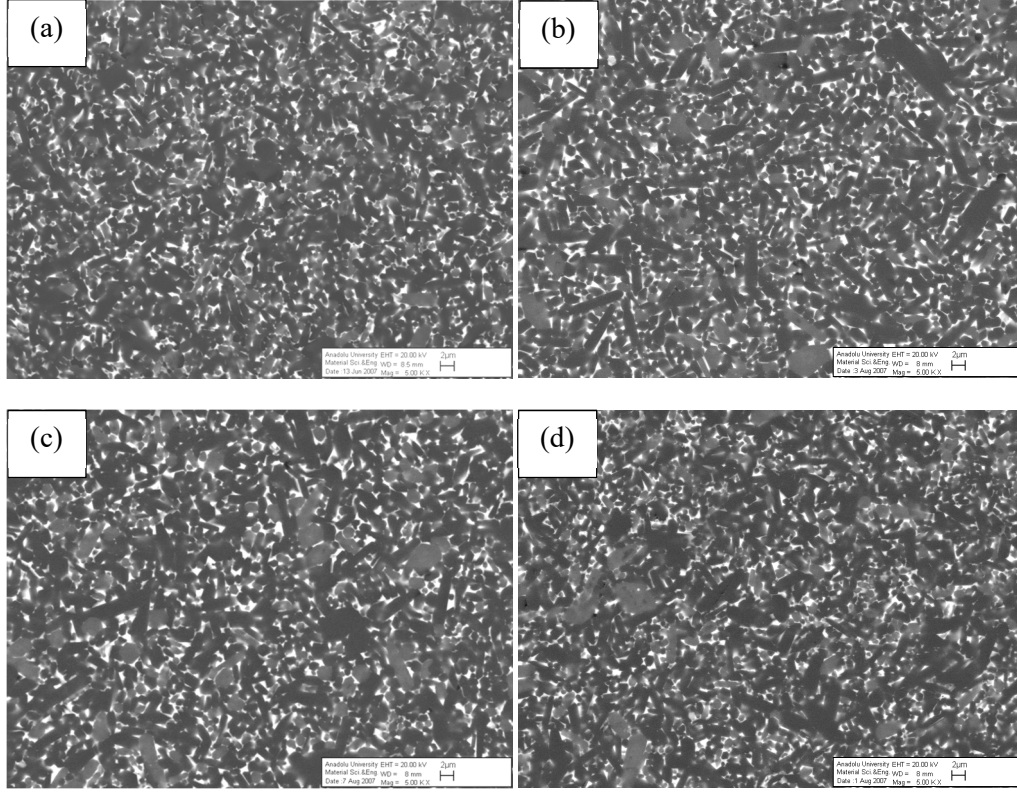
Şekil 3. Malzemenin tokluğunun birimler kontrol grafiği ile gösterimi



Şekil 4. Malzemenin sertlik değerinin X-ortalama kontrol grafiği ve R-değişim aralığı kontrol grafiği



Şekil 5. Malzemenin tokluk değerinin X-ortalama kontrol grafiği ve R-değişim aralığı kontrol grafiği



Şekil 6. (a) 1. sinterlemeden sonra , (b) 2. sinterlemeden sonra, (c) 3. sinterlemeden sonra ve (d) 4. sinterlemeden sonra alınan örneğin SEM-BSE mikroyapı görüntüleri

4. Tartışma

Malzemenin sertliğinin birimler kontrol grafiği değerlendirildiğinde (Şekil 2) 2 numaralı ölçüm hariç süreç kontrol altındadır. Başlangıçta sertlik değerlerinde dalgalanmalar daha yoğun iken dördüncü sinterleme sonrası elde edilen malzemede dalgalanmalar azalmıştır. Bunun nedeni başlangıçta malzemelerin yeteri kadar iyi parlatılamamasından ve dolayısıyla indent uzunluklarının tam olarak belirlenememesinden kaynaklanmaktadır. Malzemenin ortalama sertlik değeri 14.445 GPa olarak hesaplanmıştır. Sertlik değerinin R-kontrol grafiği incelendiğinde numuneler arasındaki değişkenliğin kontrol sınırları içerisinde olduğu görülmektedir. Yine aynı şekilde zamanla değişkenlikte azalma olduğu ve sifıra yaklaştığı görülmüş ve sonuçların hassasiyeti artmıştır.

Malzemenin kırılma tokluğu değerlerinin ortalama birimler kontrol grafiği incelendiğinde (Şekil 3) 7 nolu ölçüm hariç süreç kontrol altındadır. 7-12 nolu ölçümler ikinci sinterleme sürecinden alınmıştır. 7, 8, 9 nolu ölçümler numunenin presleme yönüne dik yönde alınan ölçümleri ve 10,11,12 ise paralel yöndeki ölçümleri ifade etmektedir. Bu sonuçlara dayanarak seçilen örnekte tane yönlenmesinin olduğunu söyleyebiliriz. Ortalama tokluk değeri 4.265 olarak elde edilmiştir. Tokluktaki değişkenlik incelendiğinde 19. ölçüm hariç süreç kontrol altındadır ve değişkenlik

seviyesi düşüktür. Sertlikteki değişkenlik (0.266), tokluktaki değişkenliğe (0.37) göre daha düşük olduğu görülmüştür.

Şekil 4'deki sertlik değerinin X-ortalama kontrol grafiği ve R-değişim aralığı kontrol grafikleri incelendiğinde sürecin kontrol altında olduğu görülmektedir. X-ortalama kontrol grafiğinde 1. örnek ortalaması diğerlerine göre en yüksek değere sahip iken bu örnek için değişkenliğin de maksimum olduğu görülmektedir. Bu sonuç numunenin iyi parlatılmamasından kaynaklanabilir. Dördüncü örnek en az değişkenliğe sahip olup ölçüm hassasiyetinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Malzemenin tokluk değerlerinin X-ortalama grafiği incelendiğinde (Şekil 5) 3. örneğin alt kontrol sınırları dışına çıktığı görülmektedir. Fakat bu örnek için örnekteki birimler arasındaki değişkenlik orta sınır çizgisinde hareket etmektedir. 1. örnek en az değişkenliğe sahiptir. Ancak numune hazırlama koşulları göz önüne alındığında en iyi dördüncü örnekte sağlandığı için hem yüksek tokluk değerleri elde edilmiş hem de ortalama bir değişkenliğe sahip olduğu görülmüştür.

Her bir sinterleme işlemi sonrasında alınan örneklerin mikroyapıları incelendiğinde (Şekil 6 a-d) benzer tane gelişimleri gözlenmiştir. Matris α -SiAlON tanelerinin çapı 1-1.7 μm arasında değişirken, iğnemsiz α -SiAlON tanelerinin uzunluğu 4-5 μm , çapları ~ 1 μm ve aspekt oranları ~ 4.5 , iğnemsiz β -SiAlON tanelerinin uzunluğu 2-6 μm , çapları 1-3.5 μm ve aspekt oranları ~ 4.5 olarak ölçülmüştür.

Genel Sonuçlar

MİNİTAB programıyla yapılan analizler sonrasında β -Si₃N₄ tozu kullanılarak tekrar üretilebilir özellikte α : β -SiAlON seramiklerinin gelişiminin sağlandığı tespit edilmiştir. Malzeme üretim süreci kontrol altında olup, malzemelerin tekrar üretilebilirliği mümkündür. Her bir sinterleme sonrasında üretilen malzemelerin benzer mikroyapı gelişimine sahip olduğu görülmüştür. İndent boylarının ve çatlak uzunluklarının net tespit edilebilmesi için ve dolayısıyla güvenilir sonuç eldesi için en önemli parametre parlatmadır. Presleme yönüne bağlı olarak tokluk değerlerinde değişim mevcuttur.

Referanslar

- [1] Wild, S., Grieveson, P. and Jack, K. H.; pp. 385-95 in Special Ceramics, Vol. 5. Edited by P. Popper. The British Ceramic Research Association, 1972.
- [2] Mandal, H. ve Thompson D.P. Reversible $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation in heat treated SiAlON Ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1993; 12: 421-429.
- [3] Hoffmann, M. J. and Petzow, G. Tailored microstructures of silicon nitride ceramics. *Pure & Appl. Chem.* 1994;66: 1807-1814.
- [4] Lange, F. F. Fracture Toughness of Si₃N₄ as a Function of the Initial α -Phase Content. *J. Am. Ceram. Soc.* 1979;62: 428-430.
- [5] Mitomo, M., Hirosaki, N., Suematsu, H. and Nishimura, T. Fine-Grained Silicon Nitride Ceramics Prepared from β -Powder. *J. Am. Ceram. Soc.* 1995, 78: 211-14.
- [6] Lee, S. K., Lee, K. S., Lawn, B. R. and Kim, D. K. Effect of Starting Powder on Damage Resistance of Silicon Nitrides. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998; 81: 2061-70.
- [7] Mitomo, M., Hirosaki, N., Nishimura, T. and Xie, R. J. Microstructure Control in Si₃N₄ ceramics- A Review. *J. Ceram. Soc. Japan*, 2006; 114: 867-872.

- [8] Lange, F. F. Relation Between Strength, Fracture Energy, Microstructure of Hot-Pressed Si₃N₄. *J. Am. Ceram. Soc.* 1973; 56:518-522.
- [9] Hirosaki, N., Akimune, Y. and Mitomo, M. Effect of grain growth of Si₃N₄ on strength, weibull modulus, ve fracture toughness. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993;76: 1892-94.
- [10] Hirosaki N. and Akimune, Y. Microstructure characterization of gas pressure sintered β-Si₃N₄ containing large β-Si₃N₄ seeds. *J. Am. Ceram. Soc.* 1994;77: 1093-97.
- [11] Emoto H. and Mitomo, M. Control ve Characterization of abnormally grown grains in silicon nitride ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.* 1997;17: 797-804.
- [12] Lee, C. J., Chae, J. I. ve Kim, D. J., “Effect of Si₃N₄ starting powder size on elongated grain growth in Si₃N₄ ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.* 2000;20: 2667-2671.
- [13] Mitomo, M. and Uenosono, S. Microstructural development during gas-pressure sintering of α-silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992;75: 103.
- [14] Mandal H. and Calis Acikbas. N. Processing, Characterization and Mechanical Properties of SiAlONs Produced from Low Cost β- Si₃N₄ Powder. *KONA Powder Particle Journal*, 2013;30: 22–30.
- [15] Calis Acikbas N., Kumar, R., Kara, F., Mandal, H., Basu, B. Influence of β- Si₃N₄ particle size and heat treatment on microstructural evolution α:β-SiAlON Ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.* 2011; 629–635.
- [16] Evans, A. G. ve Charles, E. A. Fracture Toughness Determinations by Indentation. *J. Am. Ceram. Soc.* 1976; **59**: 371.