

**Transparan SiAlON Seramiklerin Sinterleme
Ve Başlangıç Kompozisyonunun Etkilerinin
İncelenmesi**

Suna Avcıoğlu
Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Ekim 2013

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Suna Avcıoğlu'nun “Transparan SiAlON Seramiklerin Sinterleme ve Başlangıç Kompozisyonunun Etkilerinin İncelenmesi ” başlıklı Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 26.08.2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<u>Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç. Dr. SEMRA KURAMA	
Üye :	Doç. Dr. BÜLENT ASLAN	
Üye :	Yard. Doç. Dr. GÖKTUĞ GÜNKAYA	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TRANSPARAN SiAlON SERAMİKLERİN SİNERLEME VE BAŞLANGIÇ KOMPOZİSYONUNUN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Suna AVCIOĞLU

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Semra KURAMA

2013, 156 Sayfa

Bu çalışmada süreç parametrelerinin SiAlON seramiklerin optik özellikleri üzerine etkilerinin araştırılması ve bu parametrelerin kontrolü sağlanarak SiAlON seramiklerin optik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Transparan α -SiAlON seramiklerin optik özelliklerine sinterleme katkısı türünün ve miktarının etkilerini incelemek amacıyla üç farklı katyon (Dy^{+3} , Y^{+3} , La^{+3}) seçilmiş ve her katyon için dört farklı kompozisyonda (($m=2n=2$), ($m=n=1,2$), ($m=n=2$), ($m=n=1$)) çalışılmıştır. Yüksek enerjili mekanik öğütme yöntemi ve geleneksel yöntemle hazırlanan tozlar SPS ve GPS yöntemleri kullanılarak sinterlenmiştir. Üretilen numuneler taramalı elektron mikroskobu (SEM), x-ışınları analizi ve FTIR ile karakterize edilmiştir.

Nano boyutlu başlangıç tozu ve katkı maddesi olarak Dy^{+3} kullanımının α -SiAlON seramiklerin optik özelliklerini iyileştirdiği tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklığı ve basıncın diğer sinterleme parametrelerine kıyasla yoğunluk, mikroyapı dolayısıyla optik ve mekanik özellikler üzerinde daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçlar yoğunluk, faz kompozisyonu, mikroyapı ve optik özellikler göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: SiAlON, AlN-politip, SPS, GPS, Optik özellikler, Mikroyapı.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF EFFECTS OF STARTING COMPOSITION AND SINTERING CONDITIONS ON TRANSPARENT SiAlON CERAMICS

Suna AVCIOĞLU

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Materials Science and Engineering Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Semra KURAMA

2013, 156 pages

In this study, the effects of process parameters on the optical properties of SiAlON ceramics by providing control of these parameters is intended to improve the optical properties of SiAlON ceramics. In order to examine the effects of the type and amount of the sintering additives on the optical properties of transparent α -SiAlON ceramics, three different cation (Dy^{+3} , Y^{+3} , La^{+3}) and for each cation four different compositions (($m=2n=2$), ($m=n=1,2$), ($m=n=2$), ($m=n=1$)) were selected and studied. The starting powders produced by high energy mechanical milling method and the conventional method were sintered by SPS and GPS. Samples were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) measurements.

Nano-sized starting powders and Dy^{+3} as an additive use has been found to improve the optical properties of α -SiAlON ceramics. Compared to the other sintering parameters temperature and pressure were observed to be more effective on density, microstructure, hence on the optical and mechanical properties. The results were discussed using the relationship between density, phase composition, microstructure and mechanical properties.

Keywords: SiAlON, AlN-politypes, SPS, GPS, Optical properties, Microstructure.

TEŞEKKÜR

Öncelikle öğrencisi olduğum günden beri desteğini esirgemeyen, her açıdan kendime örnek almaya çalıştığım değerli öğretmenim Sayın Semra Kurama'ya teşekkürlerimi sunuyorum. Çalışmalarım sırasında, en az tez danışmanım kadar bana yardımcı olan ve yol gösteren Erhan Ayas'a, labaratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan tüm arkadaşlarıma ayrıca öğrenim hayatım süresince maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen aileme en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarım esnasında proje vasıtasıyla sağladığı maddi imkânlardan dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Suna Avcıoğlu

Ekim 2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii

1. GİRİŞ	1
2. SİLİSYUM NİTRÜR (Si_3N_4) SERAMİKLER	3
2.1. Silisyum Nitrürün Yapısı	3
2.2. α -SiAlON Seramikler	7
2.3. β -SiAlON Seramikler	10
2.4. O'-SiAlON Seramikler	11
2.5. X-Fazı.....	11
2.6. Tetrahedral AlN-Politipleri	11
2.7. α/β -SiAlON Kompozit Seramikler	11
2.8. SiAlON Sistemlerinin Gösterilmesi	12
2.9. $\alpha \leftrightarrow \beta$ SiAlON Faz Dönüşümü	14
2.10. Yoğun Silisyum Nitrür Seramiklerinin Üretimi	15
2.10.1. Sıvı faz sinterleme	16
2.10.2. Sinterleme yöntemleri	18
2.11. Si_3N_4 ve SiAlON Seramiklerinin Mikro Yapı Özellikleri	21
3. SAYDAM SERAMİK MALZEMELER	27
3.1. Oksit Esaslı Şeffaf Malzemeler	30
3.1.1. Al_2O_3	30
3.1.2. ZrO_2	32
3.1.3. MgO	33
3.2. Karmaşık Yapılı Oksit Malzemeler.....	33
3.2.1. YAG, itriyum alüminyum garnet	33
3.2.2. MgAl_2O_4	34

3.3. AlON	35
3.4. SiAlON.....	37
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
4.1. Kompozisyonların Seçimi	41
4.2. Başlangıç Malzemeleri	43
4.3. Toz Karışımların Öğütülmesi.....	44
4.4. Toz Karakterizasyonu	45
4.5. Sinterleme.....	45
4.6. Yoğunluk Ölçümü	47
4.7. Faz Analizi	47
4.8. Mikroyapı Analizi	48
4.9. FTIR Spektrometresi	49
4.10. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi.....	49
5. DENEYSEL SONUÇLAR	51
5.1. α -SiAlON Seramiklerinin SPS Yöntemi ile Sinterlenmesi.....	51
5.2. Tek Katyonlu Sistemlerde Kompozisyon, Katkı Maddesi ve Sinterleme	
Koşullarının α -SiAlON Seramiklerin Optik Özelliklerine Etkileri.....	54
5.2.1. Dy^{+3} katkılı transparan α -SiAlON seramikler.....	54
5.2.2. Y^{+3} katkılı transparan α -SiAlON seramikler.....	74
5.2.3. La^{+3} katkılı transparan α -SiAlON seramikler	89
5.3. Başlangıç Toz Tane Boyutunun α -SiAlON Seramiklerin Optik Özelliklerine	
Etkisi.....	98
5.4. Çift Katyonlu Sistemlerde Kompozisyon, Katkı Maddesi ve Sinterleme	
Koşullarının α -SiAlON Seramiklerin Optik Özelliklerine Etkileri.....	110
5.4.1. (%50 Dy^{+3} + %50 Y^{+3}) katkılı transparan α -SiAlON seramikler	110
5.4.2. (%50 La^{+3} + %50 Y^{+3}) katkılı transparan α -SiAlON seramikler.....	113
5.4.3. (%50 La^{+3} + %50 Dy^{+3}) katkılı transparan α -SiAlON seramikler.....	116
5.5. Sinterleme Yönteminin α -SiAlON Seramiklerin Optik Özelliklerine Etkileri.	124
5.5.1. GPS ile üretilen α -SiAlON seramiklerin mikroyapı analizi ve optik	
özellikler	124

5.6. Şeffaf α -SiAlON Seramiklerin Spark Plazma Sintering (SPS) Yöntemi İle Üretimindeki Etkili Süreç Parametrelerinin Bulunması Ve İyileştirilmesinde Taguchi Yönteminin Kullanımı	133
5.6.1. α -SiAlON seramiklerin yoğunlaşma davranışının taguchi yöntemi ile incelenmesi	133
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	143
KAYNAKÇA.....	148

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Silisyum nitrürün kristal yapısı	5
2.2. Si_3N_4 'de a) AB ve b) CD tabakaları, c) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'de ABCDABCD... şeklindeki, d) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'de ABAB... şeklindeki tabaka dizilimi.....	6
2.3 Si-Al-O-N sisteminin tetrahedral gösterimi	7
2.4. $\alpha\text{-SiAlON}$ birim hücresinde kristal yapıya giren metal ya da lantanit iyonu.....	8
2.5. $\alpha\text{-SiAlON}$ 'da bazı modifiye edici katyonların çözünürlük x (m/val) ve iyon yarıçapı.....	9
2.6. Y-Si-Al-O-N sistemine ait Jänecke prizması üzerinde $\alpha\text{-SiAlON}$ faz kararlılık bölgesinin gösterimi	13
2.7. $\beta\text{-SiAlON}$ ve O-SiAlON fazlarının 1700°C' de elde edilen $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-SiO}_2\text{-}$ Al_2O_3 faz diyagramı üzerinde gösterimi.....	14
2.8. Si_3N_4 esaslı seramiklerin sinterleme aşamaları.....	17
2.9. SPS cihazının şematik olarak gösterimi.....	20
2.10.SiAlON seramiklerinin sıcak presleme ve SPS metotlarıyla sinterleme profillerinin karşılaştırılması	21
2.11.Sıvı faz sinterlenmiş Si_3N_4 seramiklerinin tipik mikro yapısı, a) şematik mikro yapı, b) Genel mikro yapının taramalı elektron mikroskop görüntüsü, c) Çubuksu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü.....	23
2.12.Üçlü noktalarda (a) ve Si_3N_4 taneleri arasında (b) oluşan nano boyutlardaki amorf fazın yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri....	23
2.13.Farklı $\alpha\text{-SiAlON}:\beta\text{-SiAlON}$ oranlarına sahip SiAlON seramiklerinin geri yansıyan elektron mikroskobu mikro yapı görüntüleri a) 25 $\alpha\text{-SiAlON}:75 \beta\text{-}$ SiAlON , b) 50 $\alpha\text{-SiAlON}:50 \beta\text{-SiAlON}$, c) 70 $\alpha\text{-SiAlON}:30 \beta\text{-SiAlON}$, d) 100 $\alpha\text{-SiAlON}$	24
2.14.Üçlü noktalarda kristal faz oluşmuş $\alpha\text{-SiAlON}$ 'un geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü.....	25
3.1. Çok kristalin mazlemeden ışık geçişi.....	28
3.2. Şeffaf Al_2O_3 seramiklerinin fotoğrafı	30
3.3. Farklı oranlarda Y_2O_3 katkısı içeren Zr_2O_3 seramikleri.....	32
3.3 50% Er:YAG numunelerinin fotoğrafları.....	34
3.4 2mm kalınlığındaki AlON seramiğin fotoğrafı.....	36
4.1. Deneysel çalışma süreci (Şematik).....	40
4.2. Bu çalışma için seçilen kompozisyonlar.....	41
4.3. Toz:Bilye:Alkol oranının gösterimi	44
4.4 Vickers indentinin şematik gösterimi.....	50

5.1. Dy2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelemede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri. (a)5000x, (b)10000x	55
5.1 (devamı). Dy2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelemede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri., (c)30000x.	56
5.2. Sinterlenen SiAlON seramiklerinden Dy2020, Dy2010 ve D1212 kodlu numunelere ait XRD desenleri.....	57
5.3. Dy2020 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelemede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)2500x, (b)5000x,	58
5.3 (devamı). Dy2020 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelemede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (c)10000x.....	59
5.4. (a-kırmızı)Dy2020, (b-mavi) Dy2010 ve (c-yeşil) Dy1212 kodlu numunelerin ~0,3mm kalınlıktaki dalga sayısı değişimine bağlı yüzde (%) geçirgenlik değerinin gösterimi.	60
5.5. Dy1212 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelemede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)5000x, (b)10000x,	61
5.5.(devamı) Dy1212 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelemede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)5000x, (b)10000x,	62
5.6. (a) B numunesi üzerine EDX nokta analizi yapılan bölge (b) Bölgede bulunan elementlerin yoğunlukları.....	63
5.7. B numunesi üzerine EDX nokta analizi yapılan bölge (b) Bölgede bulunan elementlerin yoğunlukları	64
5.8. (a) B numunesi üzerine EDX çizgi analizi yapılan bölge (b) Bölgede bulunan elementlerin yoğunlukları.....	65
5.9. (a) B numunesi üzerine EDX çizgi analizi yapılan bölge (b) Bölgede bulunan elementlerin yoğunlukları.....	66
5.10. Dy1010(N) kodlu numunenin 2500x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüsü.	67
5.11. Dy1010 kodlu numunenin 5000x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüsü.	68
5.12. Dy2010 kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a- pembe,~0,3mm), (b-yeşil,~0,8mm) , (c-kırmızı,~1,5mm)ve (d-mavi , ~2mm).	70
5.13. Dy1212 kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a- yeşil,~0,3mm), (b-mor,~0,8mm) ,(c-kırmızı,~1,5mm)ve (d-mavi , ~2mm).	70

5.14. Dy2020 kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-kırmızı,~0,3mm), (b-mavi,~1,5mm).	71
5.15. Dy+3 katkılı numunelerin ~0.3mm kalınlıkta çekilmiş fotoğrafları	71
5.15. (Devamı) Dy ⁺³ katkılı numunelerin ~0.3mm kalınlıkta çekilmiş fotoğrafları	72
5.15. (Devamı) Dy ⁺³ katkılı numunelerin ~0.3mm kalınlıkta çekilmiş fotoğrafları	73
5.16. Sinterlenen SiAlON seramiklerinden Y2020, Y2010 ve Y1212 kodlu numunelere ait XRD desenleri.....	74
5.17. Y2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)1000x, (b)2500x.....	75
5.17(devamı). Y2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (c)5000x.....	76
5.18. Y1212 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)1000x, (b)2500x.	77
5.18(devamı). Y1212 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)1000x, (b)2500x.....	78
5.19. Y1212 kodlu numunenin EDX analiz sonuçları.....	78
5.20. Y2020 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)2500x, (b)5000x, (c)10000x	80
5.20(devamı). Y2020 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)2500x, (b)5000x, (c)10000.....	81
5.21.Y1010 kodlu numunenin 2500x büyütmede taramalı elektron mikroskobu.....	81
5.22.(a-kırmızı) Y1212, (b-mavi) Y2020 ve (c-yeşil) Y2010 kodlu numunelerin ~0,3mm kalınlıktaki dalga sayısı değişimine bağlı yüzde (%) geçirgenlik değerinin gösterimi	82
5.23.Y2010 kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-kırmızı,~0,3mm), (b-mavi,~0,8mm)	83
5.24. Y2020 kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-mavi, 0,3mm), (b-sarı,~0,8mm), (c-pembe,~1,5mm).....	84
5.25.Y1212 kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-mavi,0,3mm), (b-kırmızı,~0,8mm), (c-yeşil,~1,5mm).....	85
5.26.Y ⁺³ katkılı numunelerin fotoğrafları	86

5.26.Y ⁺³ katkılı numunelerin fotoğrafları	87
5.26(devamı).Y ⁺³ katkılı numunelerin fotoğrafları	88
5.27.La2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)5000x, (b)10000x	90
5.28.Sinterlenen SiAlON seramiklerinden La2020, La2010 ve La1212 kodlu numunelere ait XRD desenleri	91
5.29.La2010 kodlu numunenin 0,3mm kalınlıktan çekilen FTIR grafiği	91
5.30.La1212 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)2500x, (b)5000x,(c)10000x.....	92
5.30(devamı).La1212 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, c)10000x	93
5.31. La2020 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)5000x,(b)10000x	94
5.32.La2020 kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-mavi, 0,8mm), (b-kırmızı,~0,3mm),	95
5.33.La2010 ve La2020 kodlu numunelerin ~0,3mm kalınlıktaki FTIR grafikleri. (a-mavi,La2020), (b-kırmızı,La2010).....	96
5.34.La ⁺³ katkılı α-SiAlON seramiklerin fotoğrafları.....	96
5.34.La ⁺³ katkılı α-SiAlON seramiklerin fotoğrafları.....	97
5.35.Toz numunelerin 5000x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a) K Dy2010(i), (b) KDy2010.....	99
5.36.Sinterlenen SiAlON seramiklerinden Dy2010(i) ve D1212(i) kodlu numunelere ait XRD desenleri	100
5.37.Dy2010(i) kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)5000x,(b)10000x,(c)30000x	101
5.37(devamı).Dy2010(i) kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri,(c)30000x.....	102
5.38.Dy2010(i) kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-mavi, 0,3mm), (b-yeşil,~0,8mm), (c-kırmızı,~1,5mm)	103
5.39.Dy2010 ve Dy2010(i) kodlu numunelerin ~0,3mm kalınlıktaki FTIR grafikleri. (a-mavi,Dy2010(i)), (b-kırmızı,Dy2010).....	104

5.40.Dy1212(i) kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)2500x,(b)5000x,(c)10000x.....	105
5.40(devamı). Dy1212(i) kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)2500x,(b)5000x,(c)10000x.....	106
5.41.Dy1212(i) kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-mavi, 0,3mm), (b-yeşil,~0,8mm), (c-kırmızı,~1,5mm).....	106
5.42. Dy1212 ve Dy1212(i) kodlu numunelerin ~0,3mm kalınlıktaki FTIR grafikleri. (a-mavi,Dy2010), (b-kırmızı,Dy1212(i)).	107
5.43. Dy1212 ve Dy1212(i) kodlu numunelerin ~0,3mm kalınlıktaki fotoğrafları..	109
5.44.DyY2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)2500x,(b)5000x,(c)10000x.....	111
5.45. DyY2010 kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-kırmızı, 0,3mm), (b-mavi-,~0,8mm), (c- yeşil,~2,6mm)	112
5.46. Sinterlenen SiAlON seramiklerinden Dy2010(i) ve D1212(i) kodlu numunelere ait XRD desenleri.....	113
5.47.YLa2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)5000x,(b)10000x,(c)30000x.	114
5.47(devamı).YLa2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)5000x,(b)10000x,(c)30000x.....	115
5.48.DyY2010 kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-yeşil, 0,3mm), (b-mavi,~0,8mm), (c-kırmızı,~2,6mm).....	116
5.49.DyLa2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)2500x,(b)5000x,(c)10000x.....	117
5.49(devamı). DyLa2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)2500x,(b)5000x,(c)10000x.....	118
5.50.DyLa2010 kodlu numune üzerinde farklı noktalarda yapılan EDX analizleri. .	118
5.51.DyLa2010 kodlu numunenin EDX sonucu elde edilen verilerinin karşılaştırmalı gösterimi	119
5.52.DyLa2010 kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-mavi, 0,3mm), (b-kırmızı,~0,8mm)	120
5.53.Çift katyonlu kompozisyona sahip numunelerin karşılaştırmalı FTIR grafikleri. (a-mavi, DyY2010), (b-kırmızı, YLa2010), (c- yeşil, DyLa2010	121

5.54.Çift katyonlu α -SiAlON seramiklerin fotoğrafları	122
5.54(devamı).Çift katyonlu α -SiAlON seramiklerin fotoğrafları.....	123
5.55.GY2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)1000x,(b)2500x.....	126
5.56.GDy2010 kodlu numunenin 2500x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüsü	127
5.57.GPS ile sinterlenen 0.3 mm kalınlığındaki numunelerin karşılaştırmalı FTIR grafikleri. (a-mavi,GY2010), (b-kırmızı, GDy2010)	128
5.58.GPS ile sinterlenen 0.3 mm kalınlığındaki GDy2010(i) numunesinin FTIR grafiği	129
5.59.GPS ile sinterlenen 0.3 mm kalınlığındaki GDyY2010 numunesinin FTIR grafiği.	130
5.59(devamı).GPS ile sinterlenen 0.3 mm kalınlığındaki GDy2010 numunesinin fotoğrafı.....	131
5.60.GPS ile sinterlenen 0.3 mm kalınlığındaki GY2010 numunesinin fotoğrafı....	131
5.61.GPS ile sinterlenen 0.3 mm kalınlığındaki GDyY2010 numunesinin fotoğrafı.....	132
5.62.GPS ile sinterlenen 0.3 mm kalınlığındaki GDy2010(i) numunesinin fotoğrafı.....	132
5.63. Ana etki grafikleri.....	136
5.64. Ana etki grafikleri.....	142

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. α - ve β - Si_3N_4 yapılarının kristallografik özellikleri.....	4
4.1. Hazırlanan kompozisyonlar ve kodları	42
4.2. Hammadde özellikleri.....	43
4.3. Numunelerin SPS yöntemi ile sinterlenmesi esnasında kullanılan parametreler. ...	46
5.1. Üretilen numunelerin kodları, sinterleme koşulları ve elde edilen yoğunluklar.....	51
5.2. Üretilen numunelerin kodları, sinterleme koşulları ve elde edilen yoğunluklar.....	52
5.3. Üretilen numunelerin kodları, sinterleme koşulları ve elde edilen yoğunluklar.....	53
5.4. Dy^{+3} katkılı numunelerin çeşitli kalınlıklarda ölçülen yüzde geçirgenlik değerleri	69
5.5. Y^{+3} katkılı numunelerin çeşitli kalınlıklardaki yüzde geçirgenlik değerleri.....	77
5.6. Farklı faz bölgelerindeki elementlerin (%) ağırlıkça oranları.	79
5.7. La^{+3} katkılı α - SiAlON seramiklerin kalınlığa bağlı yüzde geçirgenlik değerleri. ...	89
5.8. Geleneksel toz üretim yöntemi ve yüksek enerjili mekanik öğütme yöntemi ile üretilen tozların yüzey alanları ve hesaplanan ortalama tane boyutları.....	98
5.9. Çift katyonlu α - SiAlON seramiklerin kalınlığa bağlı geçirgenlik değerleri.	115
5.10. Farklı faz bölgelerindeki elementlerin (%) ağırlıkça oranları.	119
5.11. GPS ile sinterlenen numunelerin sinterleme koşulları, faz içerikleri, elde edilen yoğunluk ve geçirgenlik değerleri.	125
5.12. Taguchi'nin $L_{16}(4^4)$ ortogonal düzeni.....	134
5.13. Seviye kombinasyonları.....	135
5.14. Ana etkilerin seviyeleri.....	137
5.15. Tüm parameterler için anova tablosu.....	139
5.16. Havuzlama işlemi sonrası ANOVA tablosu	139
5.17. MSD ve S/N oranları	141

1. GİRİŞ

SiAlON seramikleri yapısal mühendislik uygulamaları için geliştirilmiş malzemelerdir. Silisyum nitrür ile kıyaslandığında kolay üretilebilirlikleri ve uygulama gereksinimlerine göre sertlik ve tokluk değerlerinin içeriğindeki fazların kontrolü ile kolayca uygun seviyelere ulaştırılabilmesi bu malzemelerin en büyük avantajlarıdır. Ancak mevcut kullanım alanları ve literatür çalışmaları incelendiğinde bu malzemelerin fonksiyonel özelliklerinin yapısal özellikleri kadar dikkat çekmediği ve bu alanda büyük eksiklikler olduğu tespit edilmiştir. Literatürde, transparan SiAlON seramiklerinin üretilebilirliği konusunda sınırlı sayıda çalışmalar bulunmakta olup, detaylı araştırma ve bilgilere ulaşmak mümkün olmamaktadır.

Transparan seramikler günümüzde araştırmacılar tarafından yüksek oranda ilgi çekmektedir. Temel uygulama alanları, transparan zırh pencereleri, gece görüş cihazı parçaları, füze parçaları ve lazerlerdir. Kullanımda olan görünür ışığı geçirebilen malzemelerden optik özelliklerinin yanı sıra uygulama gereksinimlerini karşılayacak mekanik özellikler de beklenmektedir. Örneğin kristalin alumina mekanik özellikler açısından güçlü bir malzeme olmasına rağmen 3-5 μm orta-infrared dalga boyu aralığında tamamen geçirgen değildir. Yitrium oksit 3-5 μm aralığında tamamen geçirgen olmasına rağmen birçok uygulama için yeterli mukavemet ve ısıl şok direncine sahip olmadığı tespit edilmiştir [1]. Yüksek oranda hatalarından arındırılmış kristal seramiklerin optik geçirgenliği mikroyapısından geçebilen ışık miktarı ile sınırlıdır. Geçebilen ışık miktarı radyasyonun dalga boyu ile ilişkilidir [2]. Günümüzde uygulanabilen nanoteknoloji birçok seramiğin çok kristalin ve transparan olarak üretilebilmesine imkan sağlamaktadır, örneğin Al_2O_3 , (YAG) yitrium alumina garnet, Nd:YAG neodim katkılı yitrium alumina garnet [3-6].

Transparan ürünler için malzeme seçimi en düşük soğurmanın gerçekleşeceği koşulların yani malzeme ile elektromanyetik dalganın etkileşiminin düşünülmesi ile başlar. Malzeme optik olarak homojen olduğunda kırılma kaynaklı dalga kayıpları en aza indirgenebilir [7]. Optik olarak homojenlik malzemede farklı kırınım indeksine sahip ikincil fazların bulunmaması ve bunun yanı sıra eğer malzeme çok kristalin ise optik olarak izotropik olması yani çift

kırınımın görülmemesi demektir. Bu yaklaşımla bakıldığında cam en yaygın olarak kullanılan şeffaf malzemedir. Camın aksine çok kristalin seramikler ele alındığında, çok kristalin malzemedен ışığın geçişi bir çok farklı mekanizmanın dahil edilmesi ile anlaşılabilir. Yansıma ve soğurma kaynaklı kayıplar çok kristalin malzemenin mikroyapısı ile direk olarak ilişkilidir [7-9].

Çok kristalin bir malzeme üzerine gönderilen dalganın şiddeti ile geçebilen dalganın şiddeti arasındaki farkta etkili parametreler[7-9];

- Yüzeylerde meydana gelen yansıma
- İkincil fazlar veya porlar nedeniyle meydana gelen kırınım
- Çift kırınım nedeniyle meydana gelen yansımadır.

Işığın mikroyapıda mevcut olan ikincil fazlar ve porlar üzerinden geçişi esnasında havanın ve ikincil fazların kırınım indeksinin farklı olması nedeniyle dalganın şiddetinde kayıplar meydana gelmektedir. Bunun yanı sıra eğer seramik kübik dışı bir kristal yapıya sahipse malzeme optik olarak izotropik olmadığından tane sınırlarında çift kırınım gözlenmektedir [7]. Transparan seramiklerin optik özelliklerini belirleyen temel parametreler sinterlenmiş üründe tane boyutu/boyut dağılımı/şekli, içeriğindeki faz çeşitliliği, mevcut tane sınırı fazlarının miktarı, yapı içerisindeki dağılımı ve yoğunluktur.

2. SİLİSYUM NİTRÜR (Si_3N_4) SERAMİKLER

Silisyum nitrür seramikleri çokça araştırılmış bir seramik malzeme grubudur. Özellikle içten yanmalı motorların iç kısımlarının seramik malzemelerden yapılmasıyla ve silisyum nitrür seramiklerinin bu amaca uygun olması, bu seramikler üzerinde birçok araştırmanın yapılmasına neden olmuştur. Silisyum nitrür seramiklerin yüksek sertlik, aşınma ve korozyon dirençleri onları kesici uç, öğütme bilyesi, ve yanma ve kaynak ağızlıkları gibi parçaların yapımında kullanılmaya yöneltmiştir [10].

Si_3N_4 seramiklerinin kullanımında yüksek sıcaklık oksidasyon dirençlerinin düşük olması dezavantaj oluşturmaktadır. Buna rağmen sağladığı hafiflik ve yüksek sıcaklık dayanımından dolayı motor parçalarının yapımında ilgi odağı olmuştur [11].

Saf Si_3N_4 seramiklerinin katı faz sinterlenmesi oldukça güç olmasına rağmen, sıvı faz sinterlenmesi ile çok büyük gelişmeler elde edilmiştir. Sinterleme sırasında birçok katkı maddesi sinterlemeyi kolaylaştırmak için (MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 ve BeSiN_2) kullanılmaktadır [12].

2.1.Silisyum Nitrürün Yapısı

Silisyum nitrürün sinterlenmiş ve reaksiyon bağlı olmak üzere temelde iki formu mevcuttur. Ayrıca ince film şeklinde ve amorf formları da vardır. Her bir form kendine özgü üretim yöntemi, kompozisyon, yapı ve özellikler göstermektedir. Bu formlar temelde Si_3N_4 'ün fiziksel ve kimyasal özelliklerini taşımaktadırlar. Yer kabuğunun oluşumu sırasında atmosfer kimyasal olarak indirgeyici olduğundan büyük oranda silisyum ve diğer nitrürler bulunmakta idi. Si_3N_4 üzerinde yapılan ilk çalışmalar $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (nierit) oluşumunu ortaya koymuştur. Deville ve Wöhler 1859 yılında dünyanın oluşumu sırasında silisyum ve azotun reaksiyona girdiğini savunmuşlardır [13]. 1896 yılında SiO_2 'nin karbotermal indirgenmesi ile Si_3N_4 üretimi konusunda bir alman patenti ortaya konulmuştur. Weiss ve Engelhand 1910 yılında Si_3N_4 yapısında Si ve N 3:4 stokiometrik oranında oluştuğunu belirlemişlerdir. Başlangıçta SiO_2 'nin azot ile

etkileşiminde SiN_2 , Si_2N_2 ve Si_3N_4 fazları gözlenmiştir. 1950'lerdeki x-ışınları analizlerinde, her ikisi de hegzagonal forma sahip α ve β şeklinde iki formu olduğu ortaya konmuştur. Genel olarak Si_3N_4 seramiklerinin yapısı Şekil 2.1.'de verilmektedir. Buradan görüldüğü gibi yapı Si_3N_4 tetrahedralarından oluşmaktadır.

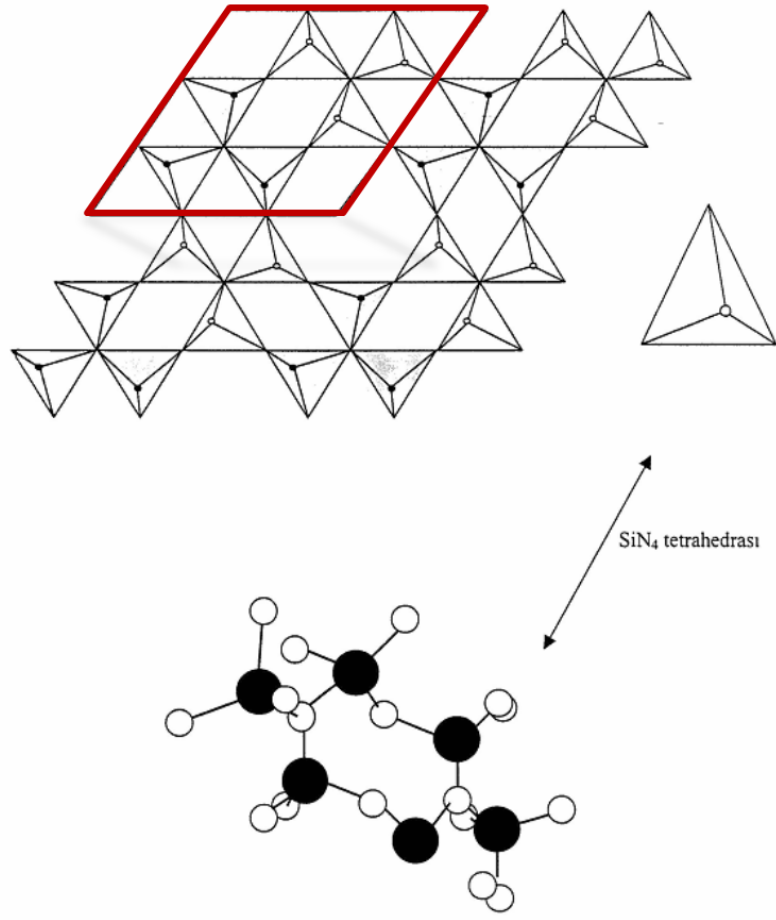
β - Si_3N_4 fazı, fenasit (Be_2SiO_4) yapısı oluşturmaktadır. Burada Be, Si ile O ile N yer değiştirir. Bu yüzden oksit dışı bir seramiğin böyle bir oksit yapısında bulunması o kadar tanımlanması zor olan bir olay değildir. Şekil 2.2 α ve β - Si_3N_4 'ün kristal yapısını göstermektedir. Buradan görüldüğü gibi c-ekseni boyunca β - Si_3N_4 için ABAB.... ve α - Si_3N_4 için ABCDABCD..... şeklinde atomlar sıralanırlar [11].

α - Si_3N_4 yapısında, her bir silisyum tetrahedralin merkezinde bulunur ve her azot trigonal içinde yer alır. Her üç silisyum ile düzlemsel koordinasyon oluşur ve böylece üç Si_3N_4 tetrahedrası ile bağlanır. Yapı ayrıca sekiz üyeli Si-N bağları ile bağlanmış plakalardan ve Si-N köprülerinden oluşur. β - Si_3N_4 birim hücresi Si_6N_8 ile P63/m uzay grubundan oluştuğu belirlenmiştir. α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 'ün aynadaki ters görüntüsünü içerir. Ayrıca c-ekseni β - Si_3N_4 'ün iki katıdır. α - Si_3N_4 'ün birim hücresi $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$, (P3,c,) uzay grubu yapısından oluşur [11]

β - Si_3N_4 Yapısında c-ekseninde 300 pm'lik bir boşluk çapı oluşur. α - Si_3N_4 yapısında c-kayma yüzeyinde 140 pm çapında tünellerle bağlanmış büyük arayer atom boşlukları oluşur. X-ışınları çalışmaları α -fazının bağ uzunluğunun β 'ya göre daha değişken olduğunu ortaya koymuştur [12]. Çizelge 2.1. her iki formun özelliklerini ortaya koymaktadır.

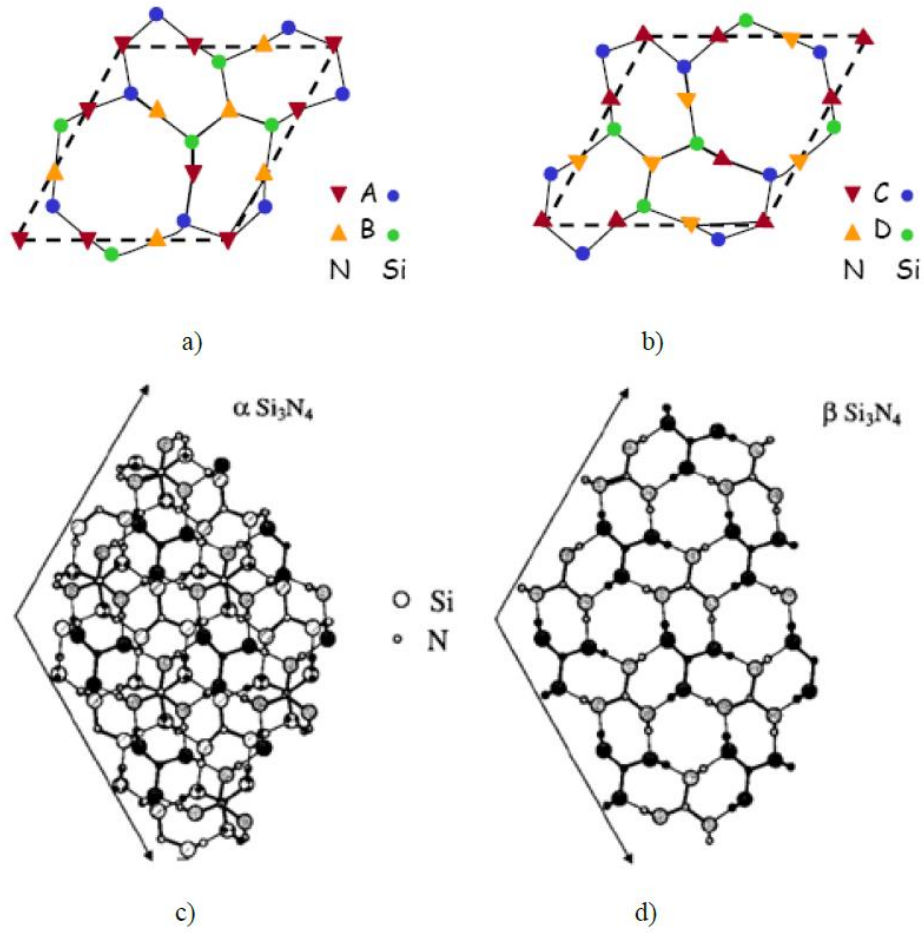
Çizelge 2.1. α ve β - Si_3N_4 yapılarının kristallografik özellikleri [14]

Form	a (Å°)	c (Å°)	c/a	V(Å ³)	Yoğunluk (g/cm ³)
α - Si_3N_4	7,748	5,617	0,725	292	3,184
β - Si_3N_4	7,608	2,911	0,383	145,9	3,187



Şekil 2.1. Silisyum nitrürün kristal yapısı [15]

SiAlON seramikleri Japonya’da Oyama ve Kamigato ile İngiltere’de ise Jack ve Wilson tarafından birbirinden bağımsız olarak keşfedilmiştir [16]. SiAlON, silisyum nitrür üzerine kurulmuş geniş bir seramik alaşım sistemidir. SiAlON seramiklerinin keşfinden sonra, takip eden süreçte tamamen yoğunlaşmış çok kristalli bünyeler basınçsız sinterleme tekniği ile üretilmiştir. SiAlON fazlarının çoğunluğu ortaya konmuş ve incelenmiştir. SiAlON fazları genel olarak: α -SiAlON, β -SiAlON, AlN polytypoid fazlar, O'-SiAlON ve bunların dışında birçok polikristalin fazlar, çoğu silikatlar (alüminyum silikatlar) ve oksinitrürler olarak tanımlanabilir [16].



Şekil 2.2. Si₃N₄'de a) AB ve b) CD tabakaları, c) α-Si₃N₄'de ABCDABCD... şeklindeki, d) β-Si₃N₄'de ABAB... şeklindeki tabaka dizilimi [17,18]

SiAlON seramikler mükemmel yüksek sıcaklık, mekanik, ısı ve kimyasal özellikler sağladıklarından dolayı oldukça büyük ilgi alanı oluşturmuşlardır [19].

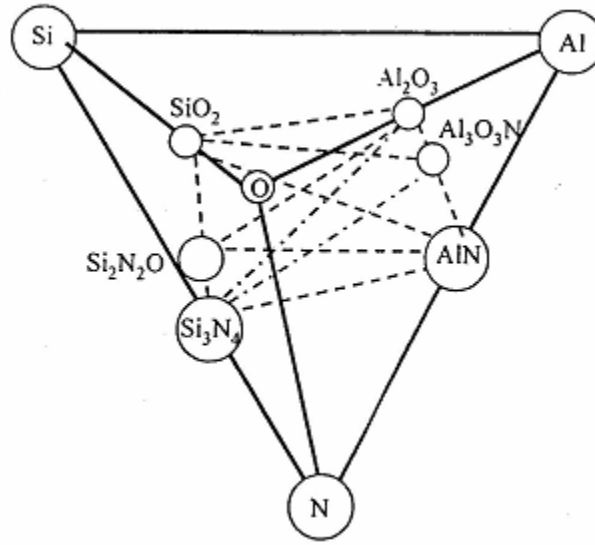
SiAlON seramikleri α ve β-Si₃N₄ üzerine kurulu, α ve β-SiAlON olmak üzere iki temel formu içerir. α-SiAlON birim hücresi dört tane Si₃N₄ hücresini içerir ve Me-Si-Al-O-N faz diyagramında Si₃N₄ 4/3(Al₂O₃.AlN)-MeN.3AlN iki boyutlu faz aralığında bulunur. Denge diyagramında α-SiAlON, Me iyonları ile stabilize olur.

α-SiAlON'un homojenlik bölgesi Me_xSi_{12-(pm+n)}Al_(pm+n)O_nN_{16-n} formülü ile metal iyonu, Me^{p+} yi içerir. Bu durumda iki değişim mekanizması gerçekleşir. Birincisi n (Si+N) ile n (Al+O) yer değiştirmesi ve ikincisi pm(Al³⁺) ile pm(Si⁴⁺)'ün yer değişimidir. Şekil 2.3 Si-Al-O-N sistemini tetrahedral olarak göstermektedir. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi α-SiAlON faz bölgesi Y-Si-Al-O-N sistemi içinde bulunur. Bir başka açıdan iki boyutlu faz alanında Y_xSi₃₋

$(3x+n)Al_{(3x+n)}O_nN_{(y-n)}$ (burada $0.08 < x < 0.17$ ve $0.13 < n < 0.31$) bölgesinde α -SiAlON bulunur [20,21].

2.2. α -SiAlON Seramikler

α -SiAlON, α -Si₃N₄ birim hücresi üzerine kurulu bir katı çözüldür. Genel gösterimi M-Si-Al-O-N şeklindedir. Burada M: Mg, Li, Ca, Y, ve Ce'dan Lu'ya kadar diğer bütün nadir toprak elementlerini kapsamaktadır. α -SiAlON'un birim hücresinde iki atomlar arası boşluk vardır, bu boşluklara ilave atomlar girebilmektedir. α -SiAlON'un oluşumunda iki türlü yer değiştirme mekanizması görülür. İlk yer değiştirme, β -SiAlON'a benzer olarak Si ve N atomları eşit miktarda Al ve O atomları ile yer değiştirmesidir. İkinci mekanizma ise, (Si+4) iyonu ile (Al⁺³) ve N⁻³ iyonu ile O⁻²'nin kısmi yer değiştirmesidir [16].

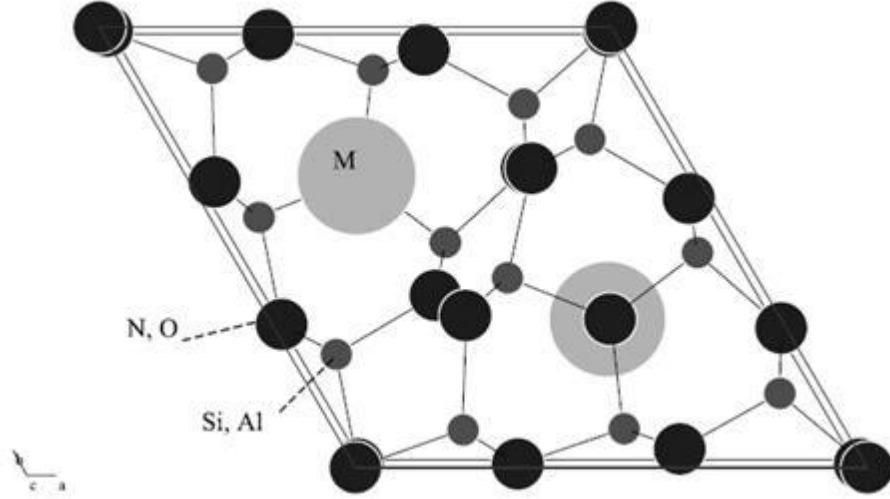


Şekil 2.3 Si-Al-O-N sisteminin tetrahedral gösterimi [21]

Bu kısmi yer değiştirme sonucunda oluşan yük dengesizliği yapıya giren ve formülde M ile gösterilen katyon ile korunur. α -SiAlON'un genel formülü:

$M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ şeklindedir. Burada x, yapıya ne kadar metal atomunun girdiğini m ve n değerleri ise Si₃N₄ yapısında meydana gelen yer değişiminin miktarını belirtir. X değeri m değerinin katyonun valansına bölünmesi ile elde

edilir [22]. x minimum 0,3-0,5 maksimum 2 değerini alabilir. Bunun nedeni her bir birim hücre yapısında sadece iki ara yer boşluğun bulunmasıdır (şekil 2.4).

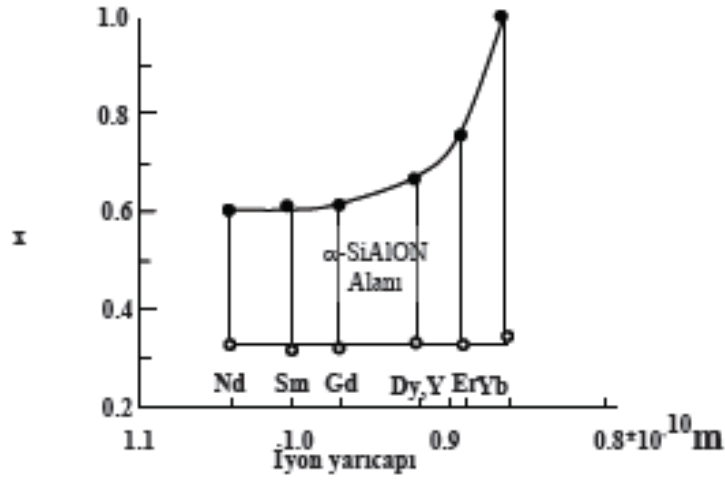


Şekil 2.4. α -SiAlON birim hücresinde kristal yapıya giren metal ya da lantanit iyonu [25]

Genel kompozisyonda m (Si-N) bağı (1.74 Å), daha büyük bağ uzunluğuna sahip n (Al-N) bağı (1.87 Å) ile yer değiştirirken ve n (Si-N) bağı, benzer bağ uzunluğuna sahip n (Al-O) bağı (1.75 Å) ile yer değiştirir. Farklı bağ uzunluklarına sahip (Si-N) ve (Al-N) bağlarının yer değiştirmesi yapıda büyük latis gerinimi oluşmasına yol açtığından ve çözünüm miktarı yani m değeri α -SiAlON'a kıyasla sınırlı miktarda olur. n değeri de sınırlıdır. Bunun nedeni ise büyük n değerleri β -SiAlON oluşumuna yol açabilmektedir. Sistemin yük dengesi yapıya giren ilave metal iyonu ile sağlanır [23-25].

$\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ birim hücresinde sonuç olarak ortaya çıkan iki büyük ara boşluk yapının yük dengesinin korunması için kararlılık sağlayıcı katyonlar içerir. Bu boşlukların boyutu (0.13 nm), yapıyı kararlı hale getirecek katyonlara bir sınırlama getirmektedir. Yani yapıya girebilecek iyon boyutu önemlidir (şekil 2.4). α -SiAlON yapısında tespit edilmiş olan ilk iyonlar Li ve Mg'dur. Daha sonra Na, Ca ve Y denenmiş ve lantanitlerin çoğunun da latis girebilecek özellikte olduğu saptanmıştır. şekil 2.5'e göre, La, Ce, Pr ve Eu bu kararlılık sağlayıcı katyonların dışındadır, çünkü iyon boyutları ara boşluklara göre çok büyüktür [23-28]. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalar daha küçük bir iyon boyutuna sahip iyonlarla beraber kullanılmaları durumunda bunların da yapıya girebildiğini

göstermektedir. α -SiAlON sinterleme çalışmalarında tek başına α -SiAlON yapısına girebilen en büyük yarıçapa sahip nadir toprak elementinin Nd^{+3} olduğunu gözlenmiştir. Daha sonra biraz daha büyük iyonik yarıçapa sahip Ce^{+3} katyonunun daha küçük bir iyon boyutuna sahip Y^{+3} gibi bir iyonla beraber kullanılmaları durumunda bunların da yapıya girebildiğini gözlenmiştir. Benzer şekilde Sr^{+2} katyonunun sadece Ca^{+2} ve Y^{+3} katyonlarıyla α -SiAlON yapısına girebildiği, son zamanlarda yapılan başka bir çalışmada Ce^{+3} katyonunun da özel koşullar altında α -SiAlON yapısına girebildiği gözlenmiştir [29].



Şekil 2.5. α -SiAlON'da bazı modifiye edici katyonların çözünürlük x (m/val) ve iyon yarıçapı arasındaki ilişkisi [28]

α -SiAlON'da sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaşır, ancak α -SiAlON'un basınçsız sinterlenmesi β -SiAlON'dan daha zordur, ve çoğu zaman sıcak presleme gerektirir. α -SiAlON'un oluşumu sırasında metal katyonları yapıya girdiğinden, sıvı faz miktarında azalma görülür. Bu durum yoğunlaşmanın zorluğunun bir sebebidir. Ayrıca bu özellik yüksek sıcaklık mekanik özellikleri açısından önemlidir, ancak çok fazla oranda katyon ilavesinde yüksek sıcaklık özellikleri oluşan sıvı fazdan dolayı kötü yönde etkilenir [15].

α -SiAlON geleneksel olarak eş eksenli tanelerden oluşur. Bu yapıdan dolayı çubuksu tanelerden oluşan β -SiAlON'a göre daha düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Öte yandan farklı boyuttaki atomlardan oluştuklarından ısı iletkenlikleri düşüktür. Bu sebepten ısı şok dayanımları β -SiAlON'lara göre daha kötüdür.

2.3. β -SiAlON Seramikler

β -Si₃N₄ yapısında eşit miktarda Al-O ile Si-N yer değiştirmesi sonucu oluşan katı-katı çözeltiye β -SiAlON denilmektedir. Bu yer değiştirme sonucu hegzagonal yapı oluşur ve birim hücre boyutu artar. Al ve O'nun Si₃N₄'ün kristal yapısına girmesi ile kristal kafesi genişleyerek β -SiAlON yapısı oluşur. Başlangıçta, β -SiAlON'ların Si₃N₄'ten başlangıçta Al₂O₃'e kadar uzanan bir grup olduğu düşünülmüş fakat Lumby ve ark. Si₃N₄ ve Al₃O₃N₂ kompozisyonuna kadar bir grup içerdiğini ispatlamışlardır [30].

β -SiAlON'lar genel olarak Si_{6-z} Al_z O_z N_{8-z} ($0 \leq z \leq 4.2$) formülü ile gösterilmektedirler. Bu formüllerde $z = 0$ olduğundan yapı Si₃N₄'dür. z değerinin artması ile katı çözeltide daha fazla Al ve O bulunur ve latis genişler. Sonuçta yapının yoğunluğu düşer. Sinterlenmiş β -SiAlON'un mikroyapısına bakıldığında iki farklı yapı görülebilmektedir [31]:

- β -SiAlON taneleri + camsı faz,
- β -SiAlON taneleri + kristalin YAG fazı.

Oluşan bu camsı faz yüksek sıcaklıkta ($>1000^\circ\text{C}$) sürünme özelliklerinin kötüleşmesine neden olur. Yapıda kristal fazın bulunduğu durumda ise oda sıcaklığındaki mukavemet düşük olmasına rağmen halen bu mukavemeti koruyabilmektedir [32,33].

Ayrıca tüm katı-katı çözeltilerinde olduğu gibi, β -SiAlON'un buhar basıncı β -Si₃N₄'den daha düşüktür. Bu nedenle sistemde düşük sıcaklıklarda ergiyebilen camsı faz oluşturma eğilimleri β -SiAlON'a göre daha fazladır. Bu özellikle SiAlON seramikler için çok önemli bir avantaj sağlamaktadır [33].

β -SiAlON yapısında oluşan oksinitrür cam fazı uygulanan ısıtma işlemi ile kristalin hale dönüştürülmektedir. Camsı fazın kristalleştirilmesi ile itriyum alüminyum garnet kristal (YAG) fazı oluşturulmaktadır. Oluşan camsı faz ve kristalin fazın oluşumu aşağıdaki şekilde verilmektedir [34]:

2.4. O'-SiAlON Seramikler

O'-SiAlON fazı, silisyum oksinitrürün alümina ile reaksiyonu sonucunda oluşan 2M/3X çizgisinde SiAlON ile bağlantı yapan $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ yapısında, daha geniş latis parametrelerine sahip bir fazdır. β -SiAlON gibi değişik oksinitrür karışımlarından elde edilebilir [35].

2.5. X-Fazı

X-fazı, Oyama ve Kamigaito [12] tarafından bulunan azot mullit olarak tanımlanan $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{Si}_3\text{N}_4$ fazı ile aynı kompozisyona sahiptir. Silisyum nitrür ve alüminanın reaksiyonu sonucunda β -SiAlON'un üretiminde az miktarda meydana gelen X-fazı genel olarak "Oyama fazı" veya "J-fazı" olarak tanımlanır. Bu fazın triklinik ve ortorombik olmak üzere iki tür modifikasyonu mevcuttur. Bu fazın üzerine çalışmalar halen devam etmektedir ve farklı formlarda kristal boyutları üzerinde değişik değerler elde edilmiştir [36].

2.6. Tetrahedral AlN-Politipleri

SiAlON sisteminde AlN köşesine yakın altı önemli faz vardır. Bu yapılar würtiz yapısına benzer yapılardır. Bu fazlar: 8H, 15H, 12H, 21R, 27R ve 2H'dir. Bunların yapıları birbirine çok benzemekle birlikte, AlN bileşimlerine sıkça görülen würtiz tipindeki yapılardır. Oluşan bu altı fazın her biri belirli bir katı çözelti aralığı içerir. Bu sistemin oluşumu metal ve metal dışı içeriklere bağlıdır [37].

2.7. α/β -SiAlON Kompozit Seramikler

α ve β -SiAlON seramiklerinin üstün özelliklerini birleştirmek amacıyla α/β -SiAlON kompozitleri geliştirilmiştir. α/β -SiAlON kompozitler α -SiAlON katı çözeltisi ile β -SiAlON fazı arasındaki bütün kompozisyonlardan oluşan toz karışımının sinterlenmesi ile oluşur. β -SiAlON fazı $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-z}$, $z \leq 0.8$ olduğunda oluşurken, α -SiAlON fazı ise $\text{M}_x\text{Si}_{12(m+n)}\text{Al}_{(m+)}\text{O}_n\text{N}_{(16-n)}$ ve $x \approx 0.35$ ve $n \leq 1.3$ değerlerinde daha karardır. α/β -SiAlON yapısının oluşturulması camı

fazın miktarını azaltmaktadır. α/β -SiAlON kompozitlerin oluşumu α/β ve N/O oranına ve kararlılığı sağlayan katyona bağlıdır [38].

α/β -SiAlON kompozitler bileşenlerine göre daha kolay sinterlenirler. α/β -SiAlON kompozitlerin oluşumu için β -SiAlON oluşumundan daha yüksek sıcaklık gerekir uzamış β -SiAlON taneleri mukavemet ve kırılma tokluğunu artırırken α -SiAlON taneleri sertliği belirler. α/β -SiAlON seramiklerin yüksek sıcaklık mukavemetleri oldukça iyidir. α -SiAlON fazı sadece yüksek sıcaklıklarda kararlıdır ve düşük sıcaklıklarda β -SiAlON veya camsı fazlara dönüşür. Bu dönüşüm küçük yarıçaplı katyon ilavesi ile engellenir bu dönüşümün sonucunda elde edilen ürün mekanik özellikleri belirler [38].

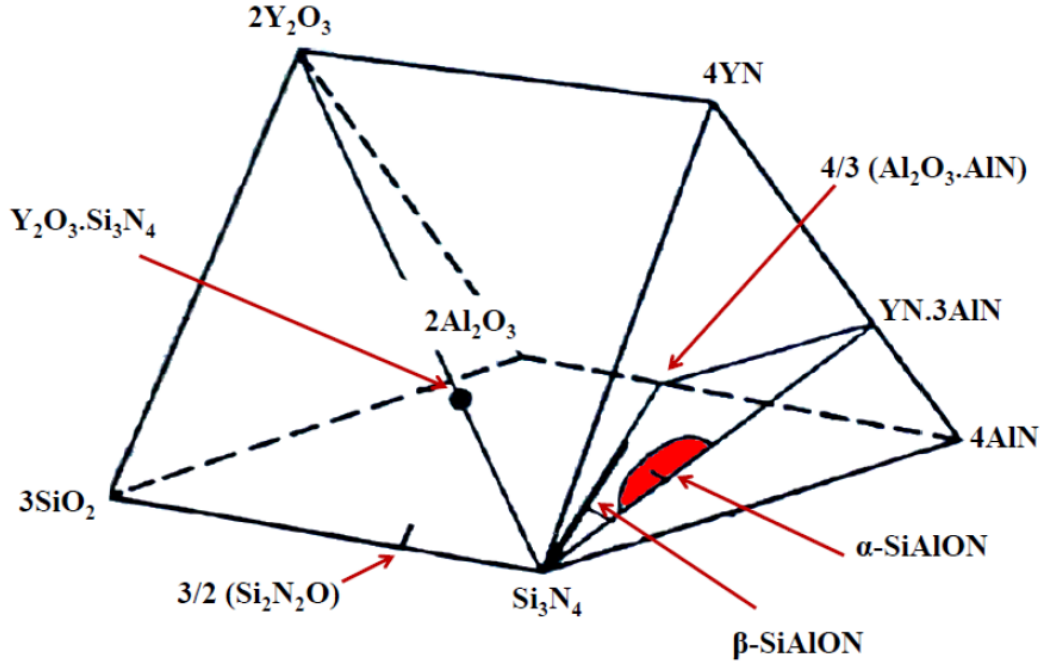
Birçok iyi özelliklere rağmen α/β -SiAlON, malzemelerinin 1400°C üzerindeki özelliklerinde sorunlar oluşmaktadır. Sistemdeki tane sınırı fazı sürünme ve oksidasyon davranışlarını etkilemektedir. β -SiAlON yapısında Al-O ve Si-N yerdeğiştirmesi sonucu α -SiAlON'da metal oksit ilavesi ile iki büyük boşluğun doldurularak, α -SiAlON'ların kararlı yapılması ile α/β -SiAlON'lar üretilmektedir [38].

Değişik kompozisyonlarda malzeme üretiminin sebebi, Mandal ve ark. tarafından $\sim 1450^{\circ}\text{C}$ 'den sonraki ısıtıl işlem ile α -SiAlON $\rightarrow$ β -SiAlON faz dönüşümü ile açıklanmıştır. Bu araştırmacılar özellikle oksijen zengin SiAlON malzemelerinde sinterleme sıcaklığında α -SiAlON oluştuğunu ve kararlı hale geldiğini 1450°C 'deki ısıtıl işlem boyunca artan z değeri ile β -SiAlON'a dönüştüğünü belirtmişlerdir. Hızlı soğuma ile α' 'ca zengin bir faz oluşurken, yavaş soğuma ile α içeriğinin azaldığı gözlenmiştir [27].

2.8. SiAlON Sistemlerinin Gösterilmesi

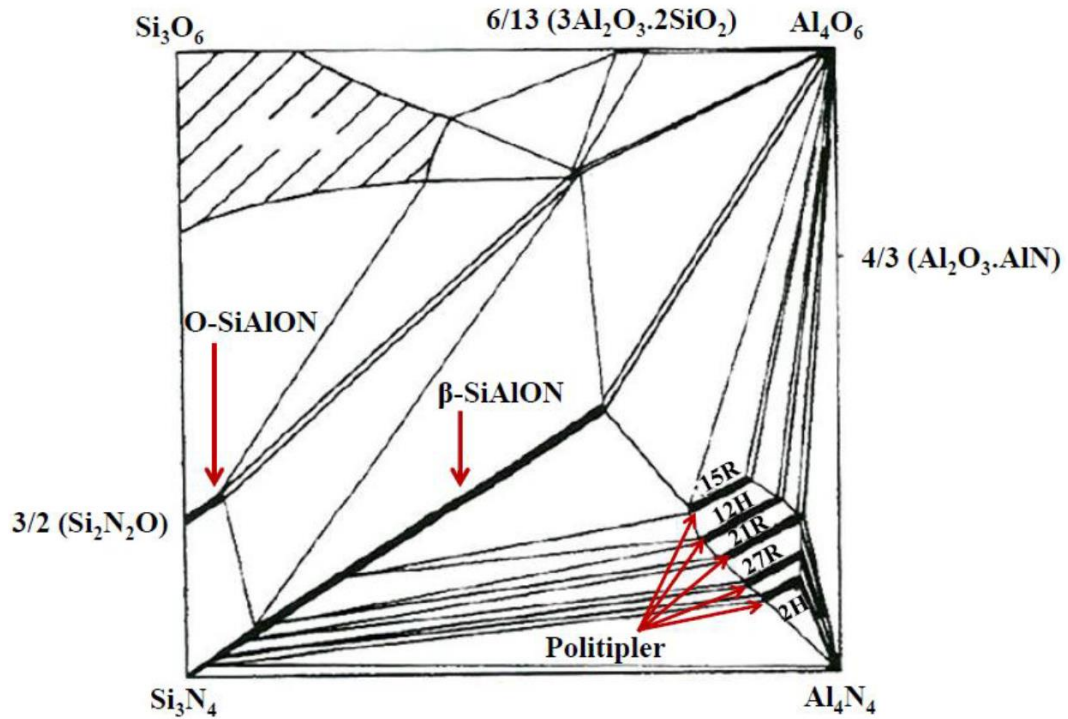
α -SiAlON sistemlerindeki faz ilişkileri karmaşık yapıdadır. α fazının kararlılığını sağlamak amacıyla Si-Al-O-N sistemine üçüncü bir metal ilave edildiğinde, sistem M-Si-Al-O-N beşli sistemine dönüşür. Bu sistem şekil 2.6'da Y-SiAlON sistemi için gösterilen Janecke Prizmasıyla açıklanabilir. SiAlON diyagramı prizmanın tabanını oluştururken, sisteme eklenen üçüncü metal miktarına eşdeğer olarak üçüncü boyutu meydana getirir. Prizmanın ön yüzü nitrürleri, arka yüzü ise oksitleri göstermektedir. Si_3N_4 köşesinden uzanan Si_3N_4 ,

$4/3(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN})$ ve YN-3AlN arasındaki taralı iki boyutlu bölge şekil 2.6'daki gibi gösterilebilir. Bu bölgedeki $\alpha\text{-SiAlON}$ fazının oluştuğu kararlı bölge kırmızı renk ile gösterilmiştir [22].



Şekil 2.6. Y-Si-Al-O-N sistemine ait Jänecke prizması üzerinde $\alpha\text{-SiAlON}$ faz kararlılık bölgesinin gösterimi [22]

Şekil 2.7' de en yaygın olan Si-Al-O-N sistemine ait 1700°C ' deki sıvı faz formasyonunu ve faz ilişkilerini gösteren dörtlü faz diyagramı görülmektedir. $\beta\text{-SiAlON}$ ve O-SiAlON fazlarının kararlı olduğu bölgeler diyagram üzerinde gösterilmiştir. Politip olarak adlandırılan fazlar Ramsdell sembolleriyle gösterilmektedir. Sembollerde R, rombohedral, H ise hegzagonal yapıları temsil etmektedir.



Şekil 2.7. β -SiAlON ve O-SiAlON fazlarının 1700°C’ de elde edilen Si_3N_4 -AlN-SiO₂-Al₂O₃ faz diyagramı üzerinde gösterimi [39].

2.9. $\alpha \leftrightarrow \beta$ SiAlON Faz Dönüşümü

Si_3N_4 esaslı seramiklerin karakteristik özelliği, sinterleme sırasında gerçekleşen $\alpha \leftrightarrow \beta$ Si_3N_4 faz dönüşümüdür. Bu dönüşüm, yoğunlaşmayı artırırken, iğnemsî, seramik malzemelerin toklaşmasını ve yüksek dayanımını sağlayan β -tanelerinin gelişmesini desteklemektedir. $\alpha \leftrightarrow \beta$ SiAlON dönüşümünün, α ile β - Si_3N_4 tanelerinin arasındaki, 1450°C’nin üzerinde β - Si_3N_4 ’ün daha kararlı olmasından kaynaklanan, yeniden yapılanmalı polimorfik dönüşümün aksine, tamamen kimyasal olarak kontrol edilebilen (çünkü, α -SiAlON’un yapısında ilave metal katyonu bulunmalıdır), bir dönüşümün olduğu belirlenmiştir. Bundan dolayı, başlangıç kompozisyonunu seçerken tek önemli parametre, ürünün α ve β SiAlON olmasının, mutlaka sıcaklığa ve diğer süreç parametrelerine bağlı olarak belirlenmesidir. Ancak, bu konu üzerinde yapılan son çalışmalarda, Mandal ve Thompson [40,41], yüksek sıcaklıklarda α -SiAlON ürünü veren, belirli bir α -SiAlON kompozisyonunun, sinterleme sonrası düşük sıcaklıklardaki ısı

işlemlerle β -SiAlON'a dönüştürülebileceğini göstermişlerdir. Örneğin 1800°C' de sinterlendikten sonra oda sıcaklığına kadar hızlı soğutulmuş $\text{Yb}_{0,053}\text{Al}_{0,185}\text{O}_{0,185}\text{N}_{2,486}$ kompozisyonuna sahip bir numune, %90'ın üzerinde eş eksenli α -SiAlON ürünü verir. Yaklaşık olarak 1000°C üzerinde yapılan ısıt işlemlerle, α -SiAlON taneleri, β -SiAlON tanelerine ve Yb^{+3} katyonunca zengin camsı faza veya tane büyüklüğü oldukça küçük kristal fazlara dönüşmektedir. β -SiAlON ürününe sahip aynı numune tekrar 1580°C ısıt işleme tabi tutulduğunda, tersinir dönüşümle ($\beta \rightarrow \alpha$) beraber α -SiAlON tanelerinin yeniden oluşumu gözlenmektedir. Böylece $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümünün tersinin de mümkün olduğu açıkça gözlenebilir. Bu dönüşümler ısıt işlem sıcaklığının değişimiyle kontrol edilebilir.

Bu dönüşüm, SiAlON seramiklerinde, faz içeriğinin ve mikroyapının optimizasyonu için mükemmel bir mekanizma sağlar. Bu yolla, tek başlangıç kompozisyonuyla, daha önceden belirlenmiş sertlik, mukavemet ve tokluk değerlerine ulaşmak mümkündür.

2.10. Yoğun Silisyum Nitrür Seramiklerinin Üretimi

Silisyum nitrür seramiklerinin sahip olduğu üstün özelliklerden yararlanılabilmesi ancak yoğun bir şekilde üretilmeleri ile mümkündür. Yoğun silisyum nitrür seramiklerinin klasik sinterleme yöntemleri ile üretilmesi çok zordur. Bunun nedeni silisyum ve azot atomları arasındaki bağın kovalent karakterde olmasıdır [42,22].

Silisyum ve azot atomları arasındaki kovalent bağı bu atomlar arasındaki yayınının çok yavaş olmasına, dolayısıyla yoğunlaşma için gerekli olan kütle taşınım hızının yavaş olmasına yol açmaktadır. Sıcaklık atomlar arası yayına izin verecek derecelere yükseltildiğinde; silisyum nitrür, azotun buharlaşmasıyla birlikte bozunuma uğramaya başlamaktadır. Yoğun silisyum nitrür üretmenin en iyi yolunun sıvı faz sinterlemesi içeren üretim yöntemlerinin kullanılması olduğu kabul edilmektedir [22,24,42,43].

2.10.1. Sıvı faz sinterleme

Sıvı faz sinterleme, Si_3N_4 başlangıç tozlarındaki yüzey silikasının ve metal oksit gibi katkı malzemelerinin kullanımıyla sinterleme sıcaklığında oluşturulan oksinitrür sıvısının yardımıyla yoğunlaşma için gerekli olan kütle taşınım hızının artırılması ile gerçekleştirilir. Sıvı faz sinterlemenin üç aşamada gerçekleştiğini ifade edilmiştir (şekil 2.6) [44].

Bu aşamalar:

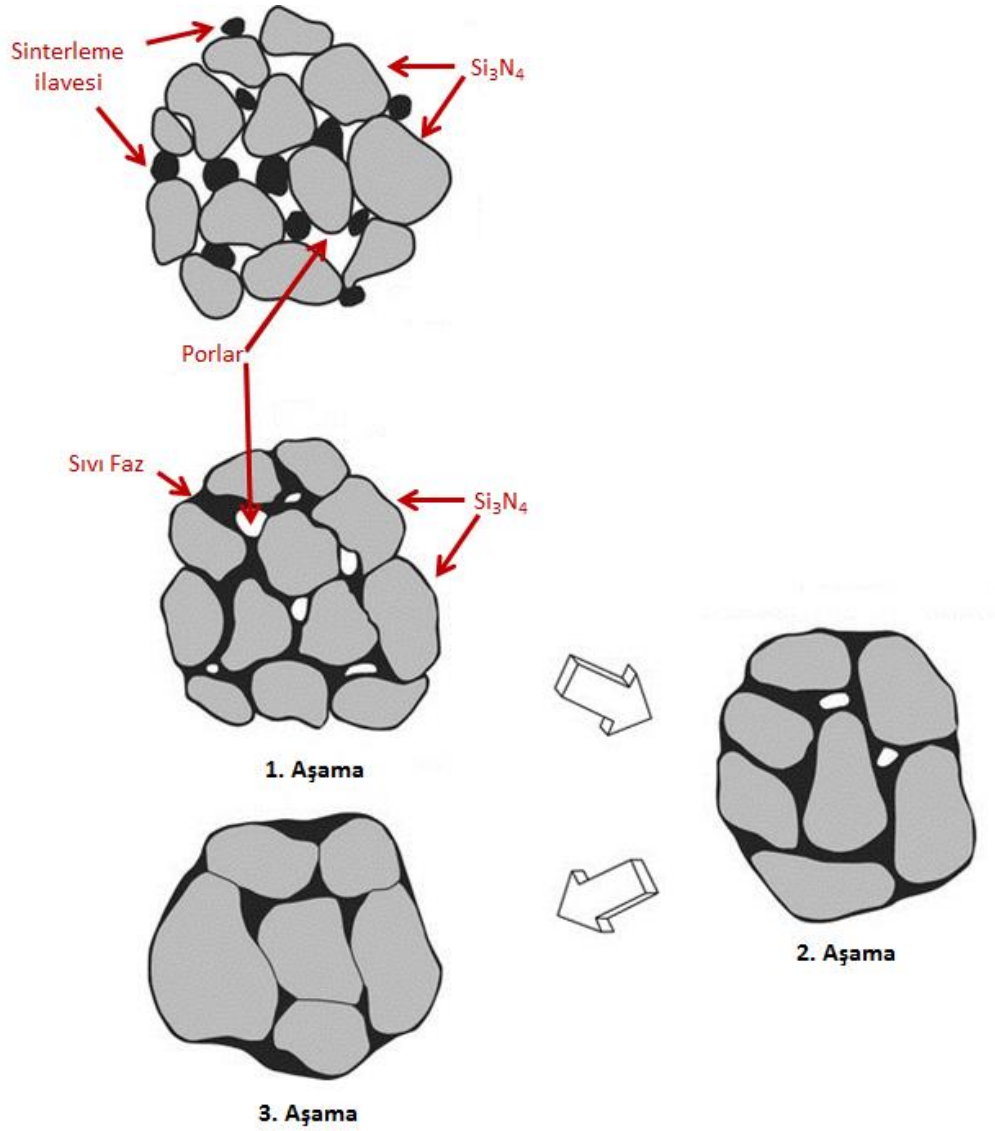
a) Parçacıkların yeniden düzenlenmesi: Sıvı fazın oluşumundan hemen sonra her bir katı parçacığın kılcal kuvvetlerin etkisi altında hareketleriyle meydana gelir. Yeniden düzenlenme esnasında paketleme artmakta ve dışsal bir basınç durumunda kapiler kuvvetler artarak yoğunlaşma sürecini başlatmaktadır. Bu aşama tane şeklinde, büyüklüğünde ve kristal fazlarda herhangi bir değişikliğe yol açmadan devam eder. Aşamanın süresi oluşan sıvı fazın miktarıyla doğru orantılıdır [45-48].

b) Çözeltinin çökmesi: İkinci aşama çözelti-difüzyon-yeniden çökme olarak adlandırılmaktadır. Bu aşamada sıvı faz içerisinde küçük taneler çözünmesi, sıvı faz içerisinde difüzyon ve büyük taneler üzerinde yeniden çökme meydana gelmektedir. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e dönüşmesi bu aşamada gerçekleşmektedir.

c) Tane büyümesi: Üçüncü ve son aşamada ise yapı içerisinde bulunan kapalı gözenekler kapanmakta ve yuvarlak köşeli tanelerin oluşumu gerçekleşmektedir.

Şekil 2.8'de şematik olarak Si_3N_4 'ün sinterleme aşamaları gösterilmiştir..

Sıvı fazda yayınmanın hızı kompozisyonuna ve sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık ayrıca silisyum nitrürün sıvı içerisinde çözünmesini, sıvının viskozitesini, ıslatma miktarını da etkiler. Viskozitenin azalması ve düşük ıslatma açıları sıvının katı taneler arasında ilerlemesini, yayınımını hızlandırır. Böylece çözünme ve tanelerin yeniden düzenlenmesi desteklenmiş olur.



Şekil 2.8. Si_3N_4 esaslı seramiklerin sinterleme aşamaları [49]

Sıvı faz sinterlemede kullanılan birçok katkı malzemesi (örneğin MgO , Y_2O_3 , Ln_2O_3) Si_3N_4 taneleri arasında çözünmemekte, ancak sinterleme sonrasında tane sınırlarında kristalin veya amorf faz olarak kalmaktadır. Fakat Al_2O_3 ve BeO gibi bazı katkı malzemeleri sinterleme esnasında silisyum nitrür içerisinde çözünebilmektedir [44]. Sinterleme davranışındaki bu değişiklik sinterlenmiş malzemelerin mekanik ve termal özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir [50].

2.10.2. Sinterleme yöntemleri

Sinterleme, paketlenmiş toz parçacıklarının yüksek sıcaklıkta kütle transferi ve malzeme yayınımlı vasıtasıyla birbirlerine bağlanması olarak tanımlanır. Silisyum nitrür seramiklerini yoğunlaştırmak için değişik sinterleme yöntemleri kullanılabilir. Bu yöntemler, reaksiyon bağlama, sıcak presleme, sıcak izostatik presleme, gaz basınçlı sinterleme, spark plazma sinterleme yöntemleri şeklinde sıralanabilir.

Reaksiyon bağlamalı sinterlemede silisyum nitrür genelde, izostatik preslenmiş, enjeksiyon kalıplanmış veya alçı dökümle şekillendirilmiş yaş peletler 1200-1450°C arasında azot gazı atmosferinde üretilir. Bu metodun avantajı, nitrürleme işleminde malzemenin az çekmesi ve karmaşık şekillerin kabul edilebilir ölçülerde herhangi bir pahalı işleme tekniğine gerek kalmadan üretilebilmeleridir. Ancak bu tekniğin dezavantajı, yüksek poroziteli (%20-30 oranında) son ürünün, düşük mukavemete sahip olmasıdır. Ancak bu yöntemle üretilmiş malzemede göz ardı edilebilir ölçüde amorf tane sınır fazı bulunduğundan bu mukavemet değerini 1200°C sıcaklıklarına kadar korur. Ayrıca malzemenin oksidasyona karşı direnci de yüksektir.

Daha yüksek mukavemetlere ve geliştirilmiş yoğunluklara ulaşabilmek için, sıcak presleme daha ileri düzeyde bir üretim yöntemidir. Bu yöntemde, yoğunlaşmaya yardımcı olacak bir oksit içeren silisyum nitrür tozları, grafit kalıbın içerisinde 15-40MPa'a kadar preslenmekte ve aynı zamanda indüksiyon fırınında 1600-1800°C ye kadar ısıtılmaktadırlar. Sıcak preslenmiş Si_3N_4 yüksek mukavemete sahiptir, ama üretim bazı basit geometrik şekillerin üretimiyle sınırlıdır. Ayrıca, yoğunlaşması için katılan metal oksit katkı maddelerinden dolayı, cam yumuşama sıcaklıklarında mekanik ve kimyasal özelliklerini kaybetmektedir.

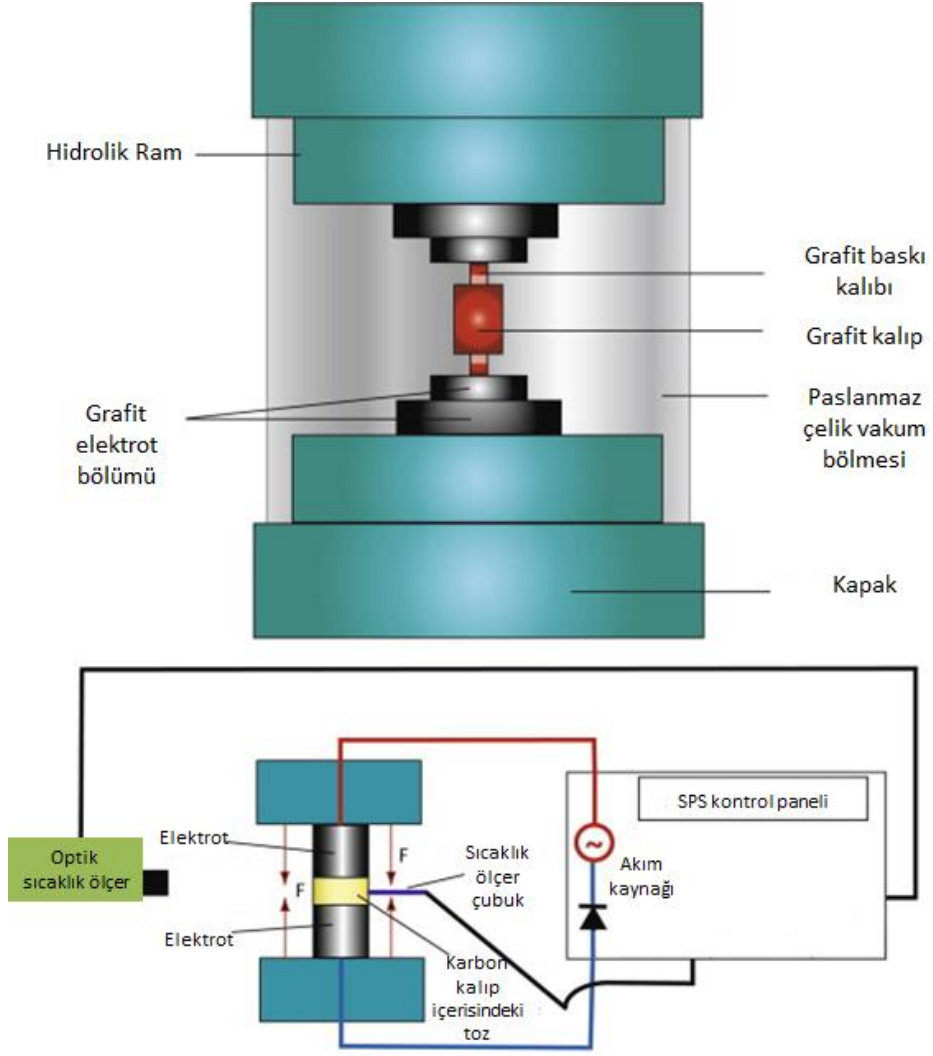
Sıcak izostatik presleme yöntemi silisyum nitrür için geliştirilmiş bir diğer üretim yöntemidir. Bu yöntemde, öncelikle malzeme geleneksel tekniklerle (izostatik presleme, enjeksiyon kalıplama) şekillendirilir, daha sonra metal veya cam kapsül içine alınarak, basınç uygulama cihazının içerisine bırakılır. Burada genelde kimyasal olarak tepkimeye girmeyen gaz, özellikle argon gazı, basıncı

arttırıcı olarak kullanılır. Tipik olarak 200MPa basınçta ve 2000°C sıcaklıkta sinterleme gerçekleşir. Karmaşık şekilli parçalar sıcak izostatik preslemeyle üretilbilirler. Çünkü bu yöntemde çok az sinterleme katkı malzemesi kullanılır veya hiç kullanılmaz.

Sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme yöntemlerinin kullanımı pahalı olduğu için, silisyum nitrür bazlı seramiklerin büyük çapta üretimi için en ilgi çeken yöntem basınçsız sinterleme yöntemidir. Bu yöntemde, toz karışımlarına sıkıştırma yoluyla istenen şekil verilir. Tipik sinterleme sıcaklıkları azot atmosferinde 1600-1800 °C arasındadır. Ancak bu yöntemle malzemeyi tam yoğunluğuna ulaştırmak için büyük miktarda katkı maddesine ihtiyaç duyulur, çünkü Si_3N_4 'ün ayrışması problemi yüksek sinterleme sıcaklıklarına çıkılmasını engeller.

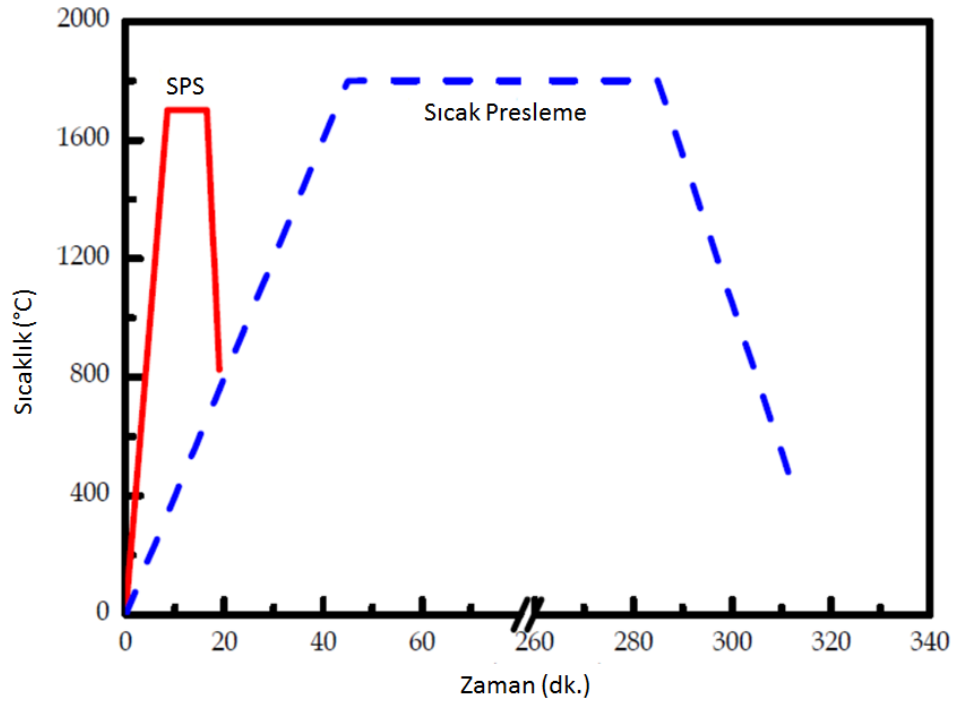
Spark plazma sintering (SPS) yöntemi ise yeni bir sinterleme tekniğidir. Atımlı elektrik akımı sinterleme (PECS), elektrik akım yardımcı sinterleme (EPAC) gibi birçok şekilde adlandırılmaktadır [51,52]. Şekil 2.9'da şematik olarak SPS cihazı görülmektedir.

Bu yöntemin geleneksel sinterleme yöntemlerine göre çok önemli avantajları bulunmaktadır. Daha düşük sinterleme sıcaklığı, bekleme süresi ve malzeme özelliklerindeki önemli iyileşmeler (tane büyümesinin engellenmesi) bu avantajlar arasında yer almaktadır. Spark plazma sintering (SPS) yöntemi temel olarak sıcak presleme (HP) yöntemine benzemektedir. Tozlar grafit bir kalıp içerisine yerleştirilerek sinterlenir, fakat HP yönteminden farklı olarak kalıp çok yüksek direkt elektrik akımı (3000A) kullanılarak ısıtılır. Elektrik akımı grafit kalıbın aralarına yerleştirildiği iki metal punç tarafından kalıba iletilir. HP yönteminde kalıp radyasyon yoluyla ısınırken SPS yönteminde iletken grafit kalıptan direkt olarak geçen yüksek akımın oluşturduğu joule enerjisi ısıtmayı sağlamaktadır. Bu sayede çok yüksek hızlarla (300°C/dak.) istenilen sıcaklığa çıkılabilmekte ve aynı hızla soğuma sağlanabilmektedir.



Şekil 2.9. SPS cihazının şematik olarak gösterimi

Bu özelliğiyle geleneksel yöntemlerde meydana gelen tane büyümesi engellenerek nano boyuttaki malzemeler kolaylıkla sinterlenmektedir [53]. Şekil 2.10'da HP ve SPS yöntemiyle üretilmiş SiAlON seramiklerine ait sinterleme grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılabacağı üzere SPS yöntemiyle daha düşük sıcaklıklarda ve sürede yoğunlaşma elde etmek mümkündür.



Şekil 2.10. SiAlON seramiklerinin sıcak presleme ve SPS metotlarıyla sinterleme profillerinin karşılaştırılması [54]

SPS yöntemiyle sinterleme sırasında metal punçlarla kalıp geometrisine bağlı olarak 100MPa basınç uygulanabilmektedir. Bu yöntemle 1500°C’ de çok az sinterleme ilavesi kullanılarak (<%5) Si_3N_4 esaslı malzemelerin tamamen yoğunlaştırılabileceği yapılan çalışmalarla gösterilmiştir [55].

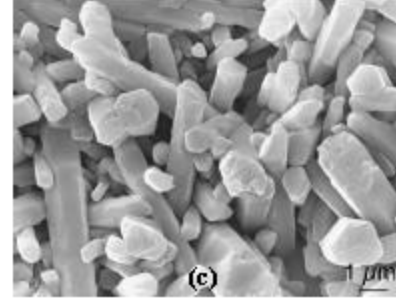
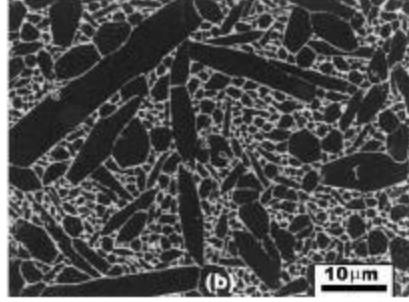
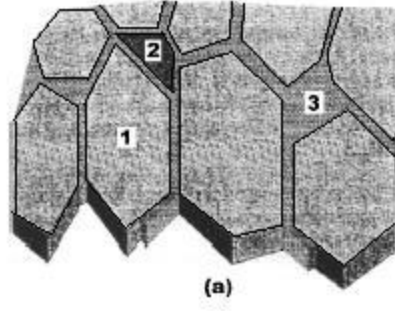
2.11. Si_3N_4 ve SiAlON Seramiklerinin Mikro Yapı Özellikleri

Mikro yapı, malzemenin mikron düzeyindeki fiziksel görüntüsü olarak tanımlanmaktadır. Mikro yapı incelemedeki amaç, malzeme performansını arttırmak için yeni malzeme geliştirme, üretilen malzemelerin kalite-kontrol amacıyla incelenmesi, kaza ve hataların sebeplerinin belirlenmesi şeklindedir. Mikro yapı incelenerek, malzemede mevcut fazlar, miktarı ve dağılımı, tane boyutu, şekli ve dağılımı, çatlak, porozite, segregasyon, kalıntılar gibi yapı kusurları tespit edilebilir. Malzemelerin üretim süreçleri mikro yapı özelliklerini belirlediğinden, üretim sonrası oluşan mikro yapı ile de malzeme özelliklerinin kontrolü sağlanabilir [56].

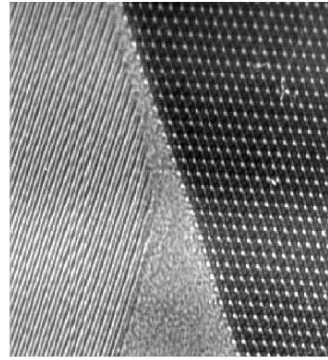
Sıvı faz sinterlenmiş Si_3N_4 seramiklerinin tipik mikro yapısı amorf ya da kısmen kristal tane sınır fazlarının oluşturduğu matris yapının içine gömülü Si_3N_4 tanelerinden oluşmaktadır. Sıvı faz sinterleme sırasında, başlangıç tozlarının yüzeyinde bulunan silika tabakası ile sinterleme katkı malzemelerinin (s.k.m.) sinterleme sıcaklıklarında reaksiyona girmesiyle oksinitrür sıvısını oluşturur. Bu oksinitrür sıvı çözünme-çökelme mekanizması ile malzemenin yoğunlaşmasını sağlamaktadır. Günümüzde çoğu ticari üretim süreçlerinde başlangıç tozu olarak tercih edilen faz tipi olan $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ bu oksinitrür sıvı içerisinde çözünür ve faz değişimine uğrayarak $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ olarak çöker. Oluşan $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ taneleri çubuksu şekilde birbirlerine temas edene kadar büyüyerek birbirlerine kilitlenmiş görüntüsüne sahip mikro yapıyı oluştururlar. Sinterleme sırasında oluşan sıvı faz ise sinterleme sonrasında soğuma koşullarına bağlı olarak kısmi olarak kristal ve/veya çoğunlukla amorf fazı meydana getirmektedir [17,22,57].

Sıvı faz sinterleme ve soğuma sonrasında yoğun Si_3N_4 'ün mikro yapısındaki Si_3N_4 taneleri (1), üçlü noktalar ve taneler arasındaki amorf (3) ya da kısmen kristal (2) ikincil fazlar şekil 2.11-a'daki gibidir. şekil 2.11-b'de genel mikro yapı, şekil 2.11-c'de ise kimyasal dağlama işlemi sonrasında uzamış, çubuksu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri verilmiştir.

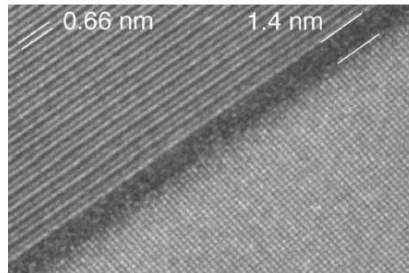
Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (High resolution transmission electron microscopy, HRTEM) görüntüleri silisyum nitrür seramiklerinde $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ taneleri arasında ve üçlü noktalarda oluşan nano boyutlardaki amorf fazın yapısı hakkında bilgiler vermektedir. Si_3N_4 taneleri arasında ve üçlü noktalarda oluşan nano boyutlardaki amorf fazın yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü şekil 2.12'de verilmiştir. Tane sınırlarının kalınlığı sinterleme katkı malzemelerinin kimyasal kompozisyona bağlı olup, kalınlıkları genellikle 0,5-2 nm aralığındadır [58].



Şekil 2.11. Sıvı faz sinterlenmiş Si_3N_4 seramiklerinin tipik mikro yapısı, a) şematik mikro yapı, b) Genel mikro yapının taramalı elektron mikroskop görüntüsü, c) Çubuksu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü [57,59]



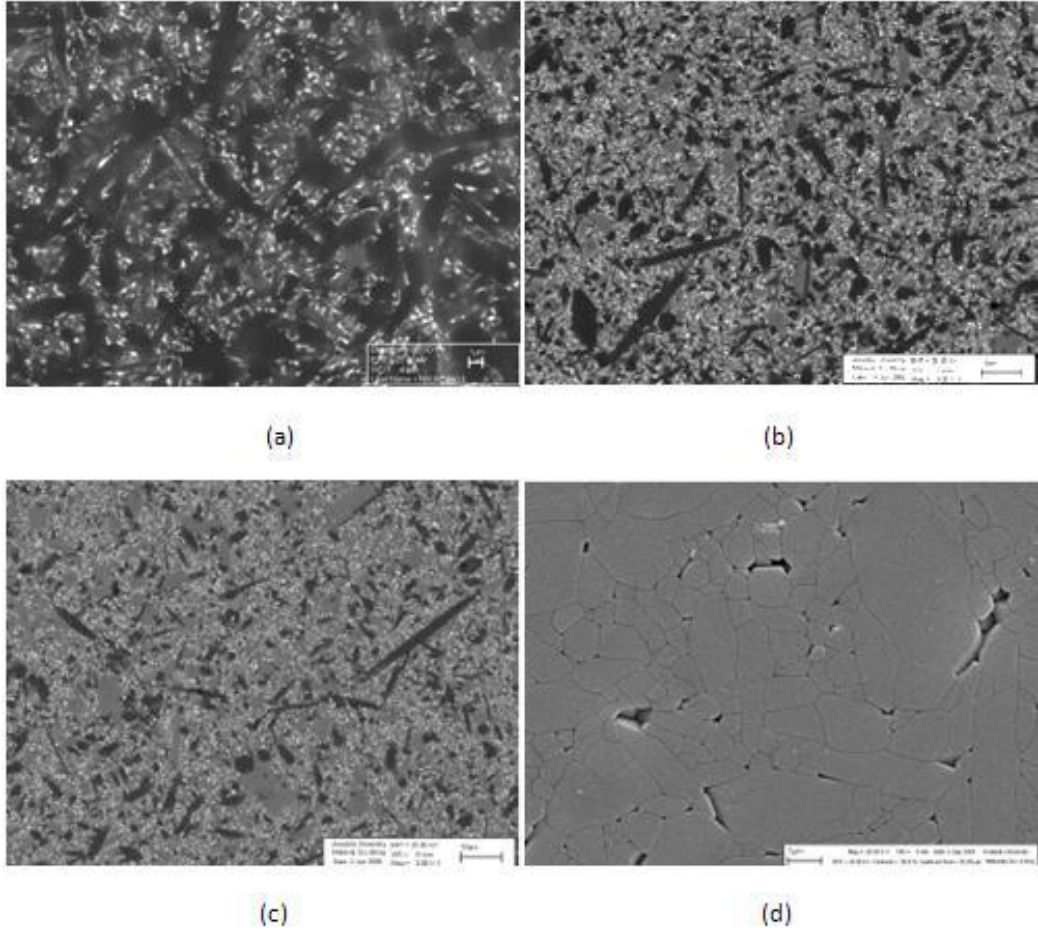
(a)



(b)

Şekil 2.12. (a) Üçlü noktalarda ve (b) Si_3N_4 taneleri arasında oluşan nano boyutlardaki amorf fazın yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopu görüntüleri [58,59]

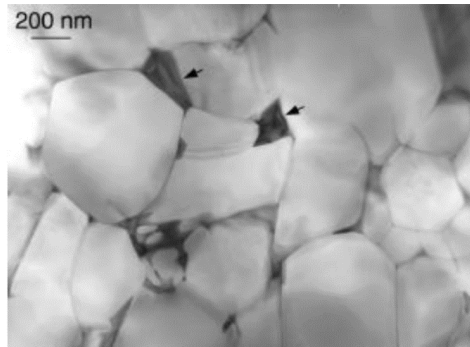
Silisyum nitrürden farklı olarak SiAlON seramiklerinde $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü tamamen tersinir bir şekilde gerçekleşmektedir. α ve β fazları farklı morfolojilere sahiptir. β -SiAlON fazı β -Si₃N₄'a benzer uzun, çubuksu görünümlü olmakla beraber α -SiAlON fazı daha küçük ve eşbiçimli yapıdadır. Şekil 2.13'te farklı α -SiAlON: β -SiAlON oranlarına sahip SiAlON seramiklerinin geri yansıyan elektron mikroskobu mikro yapı görüntüleri verilmiştir. Atom numarasına göre karşıtlık veren bu görüntü alma tekniğine göre yüksek atom ağırlığına sahip tane sınır fazı beyaz renkte görünürken, ortalama atom ağırlığı daha düşük olan α -SiAlON taneleri gri renkli, β -SiAlON taneleri ise siyah renkte görünmektedir. Farklı α -SiAlON: β -SiAlON oranı ile malzemenin yüksek sıcaklık ve mekanik özellikleri de değişmektedir.



Şekil 2.13. Farklı α -SiAlON: β -SiAlON oranlarına sahip SiAlON seramiklerinin geri yansıyan elektron mikroskobu mikro yapı görüntüleri a) 25 α -SiAlON:75 β -SiAlON, b) 50 α -SiAlON:50 β -SiAlON, c) 70 α -SiAlON:30 β -SiAlON, d) 100 α -SiAlON [60]

Silisyum nitrür ve SiAlON seramiklerinde mikro yapı; başlangıç toz özellikleri, sinterleme katkı malzeme tipi, miktarı, sinterleme yöntemi, koşulları ve sinterleme sonrasındaki soğuma koşullarına bağlıdır. Bu koşullara bağlı olarak sonuçta farklı tane boyutuna, biçimine ve dağılımına sahip, amorf ve/veya kısmen kristal yapıda tane sınır faz(lar)ına sahip Si_3N_4 seramikleri elde edilebilir. Bu mikro yapı özellikleri malzemenin mekanik özelliklerini doğrudan etkilemektedir [22,50,56,61].

Sinterleme sırasında kullanılan katkı malzemelerinin tipi, miktarı ve sinterleme koşulları yapıda oluşan tane morfolojisini, taneler arası fazın özellikle amorf fazın miktarını ve kimyasal yapısını belirlemektedir. Tane morfolojisi ve amorf fazın miktarı, kimyasal yapısı ise malzemenin kırılma tokluğu, oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklık mukavemetini, sürünme, oksidasyon dayanımı gibi özelliklerini belirlemektedir [58]. Taneler arası oksinitrür amorf faz yapısındaki ağ düzenleyici şeklinde görev yapan bazı sinterleme katkı malzemeleri çubuksu β tanelerinin uzamasını sağlamaktadır. Örneğin sinterleme katkı malzemesi olarak Y_2O_3 , Al_2O_3 kullanılması durumunda, molar oranı daha yüksek $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ kompozisyon kullanıldığında aspekt oranı daha büyük mikro yapı elde edilmektedir. Y_2O_3 yerine Yb_2O_3 kullanıldığında ise aspekt oranı daha da artmaktadır [62]. Benzer etki MgO ya da CaO sinterleme katkı malzemesinin kullanıldığı silisyum nitrür seramiklerinde de görülmektedir. Üçlü noktalarda kristal faz oluşmuş α -SiAlON'un geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü şekil 2.14'te verilmiştir.



Şekil 2.14. Üçlü noktalarda kristal faz oluşmuş α -SiAlON'un geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü [62]

Şekil 2.14'te ki üçlü noktalarda kristal faz oluşmuş α -SiAlON'un geçirimli elektron mikroskobu görüntüsünün verildiği bu SiAlON, samaryumoksit (Sm_2O_3), katkı malzemesi ilave edilerek üretilmiş olup, üçlü noktalarda oluşan ikinci kristal fazın samaryum melilit ($\text{Sm}_2\text{Si}_3\text{-xAl}_x\text{O}_3\text{+xN}_{4\text{-x}}$) olduğu belirlenmiştir [62].

Mikro yapıdaki ikincil kristal fazlar kullanılan başlangıç kompozisyonuna bağlı olarak sinterleme sırasında oluşabileceği gibi sinterleme sonrasında ısıtıl işlem uygulamaları ile de oluşabilir. Sinterleme sırasında oluşan kristal ikincil fazların çoğu yüksek sinterleme sıcaklığından dolayı kararlı yapıda olamamaktadır. Bunun için yapıdaki amorf faz miktarının azaltan ikincil kristal faz oluşturulması çoğu zaman sinterleme sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda yapılan ısıtıl işlem uygulamalarını gerektirmektedir. Kimyasal olarak dikkatli tasarlanmış başlangıç kompozisyonlarının kullanılması durumunda bile genellikle malzeme yapısındaki mevcut amorf fazın tamamen kristalleştirilmesi çok zordur [62]. Fakat özellikle üçlü noktalardaki mevcut amorf fazın tamamen kristalleştirildiği ifade edilen çalışmalar bulunmaktadır [63-65]. Isıl işlem uygulamaları sonrasında önemli miktarda kristalleşme sağlanmasına rağmen özellikle ikili tane aralarında ince amorf film tabakasında kristalleştirme sağlanamamaktadır. Bu amorf film tabakasının kalınlığı kompozisyonundaki sinterleme katkı malzeme seçimine bağlı olmaktadır. Daha büyük katyonlar bu film kalınlığını arttırma yönünde eğilim göstermektedirler. Ayrıca amorf film tabakasının kalınlığı mikro yapı içinde konumuna göre farklılık göstermektedir. Bu yüzden M-Si-O-N ve M-Si-Al-O-N cam özelliklerinin ve sistemleri arasındaki faz ilişkilerinin daha iyi anlaşılması, istenen mikro yapı dolayısıyla malzeme özelliklerinin elde edilmesi açısından faydalı olacaktır [58]. Tane morfolojisinin ve tane sınır fazı özelliklerinin Si_3N_4 esaslı seramiklerin oda sıcaklığındaki kırılma tokluğu ve kırılma mukavemeti özellikleri üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır. Oda sıcaklığında yüksek mukavemetli bir malzeme için küçük taneli, bağ mukavemeti kuvvetli tane sınırına sahip mikro yapı istenirken, kırılma tokluğu yüksek bir malzeme için büyük taneli ve çubuksu biçimli tane yapısının yanı sıra tane sınır fazında bağ mukavemetinin zayıf olması istenmektedir. Yüksek sıcaklıkta ise tane sınırı faz özelliklerinin önemi daha da artmaktadır [50,56,61].

3. SAYDAM SERAMİK MALZEMELER

Saydam çok kristalin seramikler, tek kristalin benzerlerine kıyasla daha esnek üretim koşulları ile daha büyük boyutlarda ve karmaşık şekillerde üretilebildiklerinden birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. (ör; lazer altlıkları, kızılötesi (IR) pencereler, şeffaf zırhlar vb...)

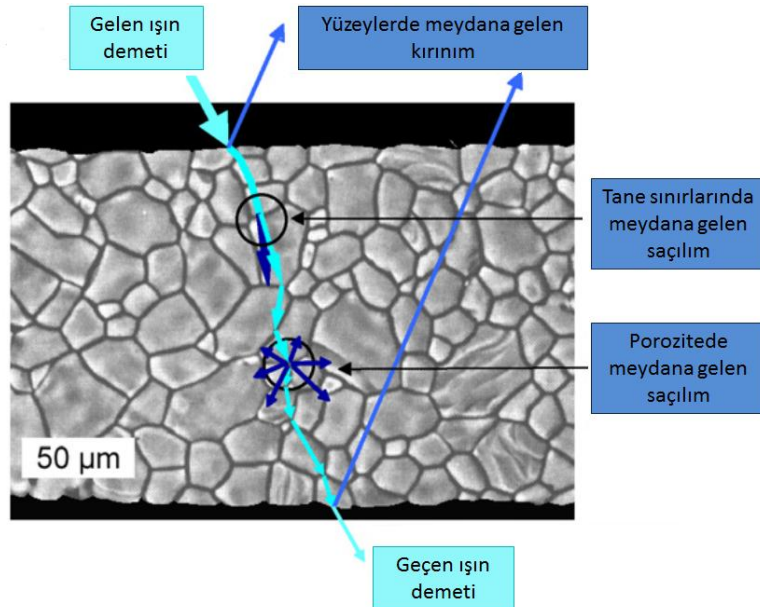
Yüksek şeffaflığa sahip saydam seramikler, saf ve hayli yüksek teorik yoğunluğa sahip olmalıdır. Son üründe yüksek saflığı elde edebilmek için başlangıç tozlarının çok hassas olarak üretilmesi gerekmektedir. Birçok malzemenin yüksek yoğunluklu ve saydam olarak üretilebilmesi için bu güne kadar farklı sinterleme yöntemleri kullanılmıştır. Aynı zamanda malzemelerin sinterlenebilirliğini arttırmak amacı ile çeşitli kimyasal toz sentezleme ve hazırlama yöntemleri geliştirilmiş, mikron altı hatta nanometrik boyutlarda başlangıç tozları üretilmiştir. Zırh ya da IR penceresi uygulamaları için kullanılan şeffaf seramikler iyi derecede saydamlığın yanı sıra üstün mekanik ve ısı özelliklerine sahip olmalıdır. Bu nedenlerden dolayı son zamanlarda nano boyutlu seramikler ve kompozitler üzerine olan ilgi gittikçe artmaktadır.

Günlük hayatta çokça kullanılan şeffaf malzemelerden başlıcaları camlar ve polimerlerdir. Fakat bu malzemeler ileri teknoloji seramiklere kıyasla daha zayıf mekanik özelliklere sahiptirler, bazı uygulamalar için yeterli kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip değildirler. Daha da önemlisi geleneksel şeffaf seramikler kızılötesi boyutlardaki elektromanyetik dalgaları soğurduğundan kızılötesi saydamlık gerektiren uygulamalar için kullanılamazlar. Bunun yanı sıra ileri teknoloji seramiklere kıyasla çok daha düşük ergime sıcaklığına sahip olduklarından (<600°C) yüksek sıcaklık uygulamaları için de uygun değildirler. Sonuç olarak, sıradışı uygulamalarda ve zorlayıcı çevrelerde kullanılmak üzere yeni şeffaf malzemelerin tasarlanmasına ihtiyaç duyulmuştur.

Tek kristal malzeme üretme teknolojilerindeki gelişmeler ile bazı bileşiklerin tek kristal olarak üretilebilmesi sonucu yeni şeffaf malzemeler ortaya çıkmıştır. Tek kristalin malzemelerin şeffaf malzemeler alanındaki boşluğu doldurması ve kullanılmaya başlanması ile karşılaşılan birçok probleme çözüm getirilmiş aynı zamanda yeni teknolojilerin gelişmesini sağlamıştır. Örneğin; tek kristalin YAG'in lazer teknolojilerinde kullanıma başlaması bu alanda birçok yeniliğin

ortaya çıkmasına olanak sağlamıştır. Ancak, tek kristal büyütme işlemi çok karmaşık koşullar altında gerçekleşen, uzun zaman alan bir süreçtir. Üretim yönteminin zorluğu tek kristalin şeffaf malzemeleri çok pahalı ürünler haline getirmektedir. Ayrıca, büyütülerek üretilen tek kristalin malzemenin kristal yapısı son ürün şekli üzerinde üretim yöntemi veya koşullarına kıyasla daha etkili olmaktadır. Bu nedenle birçok uygulama alanı için tek kristalin malzemelerin taşlanarak şekillendirilmesi kaçınılmazdır. Büyük boyutlu ürün eldesi ve bazı malzemelerin tek kristalin ürünlerinin aşırı kırılgan olması karşılaşılan diğer sorunlardan bazılarıdır. Bu açılardan bakıldığında şeffaf çok kristalin seramiklerin önemi git gide artmaktadır.

Şeffaf seramiklerin tek kristalin malzemelere kıyasla daha iyi mekanik özelliklere sahip olmaları, daha düşük üretim maliyetleri ile daha büyük boyutlarda ve karmaşık şekillerde üretilebilmeleri gibi birçok avantajı vardır. Ancak, tek kristalin malzemelerden farklı olarak çok kristalin seramiklerde elektromanyetik dalgaların kırınımına veya saçılımına neden olabilecek farklı bölgeler bulunmaktadır. Bu bölgelerden başlıcaları poroziteler, ikincil fazlar, tane sınırları ve safsızlıklardır. Şekil 3.1’de çok kristalin malzeme üzerinde ışığın izlediği yol ve olası kırınım/saçınım senaryoları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Çok kristalin malzemeden ışık geçişi[7].

Seramiklerin saydamlığını olumsuz etkileyen başlıca sebep porozitedir. Porozitenin yüzeyi farklı optik özelliklere sahip olan faz ve poru birbirinden ayıran kırıcılık indeksinin çok yüksek olduğu bölgelerdir, dolayısıyla elektromanyetik dalgaların kırınımını şiddetle artırır. Çok fazla miktarda porozitenin varlığı seramiği opaklaştırır.

Seramik malzemeler tane ve tane sınırlarından meydana gelmektedir. Eğer tane ve tane sınırlarının optik özelliklerinde farklılık varsa tane ve tane sınırı arayüzü ışığın kırınımına neden olan bölgeler haline gelir. Seramiğin şeffaf olması için tane ve tane sınırlarının optik özellikleri arasındaki farkın en aza indirgenmesi gerekir. Opak seramiklere kıyasla şeffaf seramikler daha düzgün tane sınırlarına sahiptirler. İkincil fazların varlığı şeffaf seramiklerin opaklaşmasına neden olan en yaygın sebeplerden biridir. Bu nedenle şeffaf seramiklerin üretimi esnasında çok saf başlangıç tozlarının kullanılması ve üretim sürecinde malzemeye karışabilecek her türlü kirlilikten kaçınılması gereklidir.

Kompozisyon tasarlanırken sinterleme katkı maddelerinin seçimi ve kullanılacak miktarın belirlenmesi çok dikkatli davranılması gereken süreç basamaklarından biridir. İdeal olarak kullanılan katkı malzemelerinin ana faz içerisinde tamamen çözünmesi ve herhangi bir ikincil faza neden olmaması gerekmektedir.

Kristal yapı da seramik malzemelerin saydam, opak ya da mat oluşunu belirlemede çok etkili bir rol oynar. Optik olarak izotropik olmayan kristal yapıya sahip seramikler’de, elektromanyetik dalga bir kristalden diğerine yol alırken çift kırınım nedeni ile izotropik kristal yapıya sahip olan malzemelere kıyasla daha fazla kırınıma uğrar. Bunun nedeni ki genelde şeffaf seramikler optik olarak izotropik kübik kristal yapıya sahiptirler. Kübik kristal yapıya sahip en çok kullanılan seramik malzemelerden bazıları MgO , Y_2O_3 , YAG ve $(MgAl_2O_3)$ -spinaldir.

Tüm bu iç etkenlerin yanı sıra seramik numunenin geçirgenliğine etki eden dış etkenler de bulunmaktadır. Bunlar numune kalınlığı ve yüzey düzgünlüğüdür. Düzgün olmayan yüzeyler, dalga malzeme yüzeyi ile etkileşime geçtiğinde ek kırınıma sebep olur, bu nedenle numune yüzeyi olabildiğince düzgün olmalıdır.

Genellikle şeffaflık malzeme kalınlığı arttıkça azalır, tek istisna durum malzeme %100 teorik geçirgenliğe ulaştığında görülür ve saydamlık kalınlıktan etkilenmez. Sonuç olarak; günümüzde saydam malzemelerin kullanıldığı uygulama alanlarının gereksinimlerini karşılayacak düzeyde optik özelliklere sahip şeffaf seramik malzeme üretimi ve geliştirilmesi için, malzemedeki elektromanyetik dalga kırınımına neden olabilecek tüm etkenlerin yok edilmesi gerekir. Farklı kırınım sabitine sahip ikincil fazların yok edilmesi, %99 teorik yoğunluğun sağlanması, homojen boyut dağılımı ile tane boyutunun küçültülmesi, izotropik kristal yapı ve yüzey düzgünlüğü malzemenin optik özelliklerini geliştirmek için yerine getirilmesi gereken başlıca şartlardır.

3.1. Oksit Esaslı Şeffaf Malzemeler

3.1.1. Al_2O_3

Alumina (Al_2O_3) yüksek mukavemet, yüksek sertlik ve iyi aşınma direnci gibi birçok mühendislik uygulamasının gereksinimlerini karşılayabilecek özelliklere sahiptir. Bu nedenle Al_2O_3 seramikleri saydam zırhlar ve koruma amaçlı saydam pencereler için güçlü bir adaydır. Günümüzde üretilen en sert saydam zırh Al_2O_3 seramikleri kullanılarak üretilmektedir.



Şekil 3.2. Şeffaf Al_2O_3 seramiklerinin fotoğrafı [90]

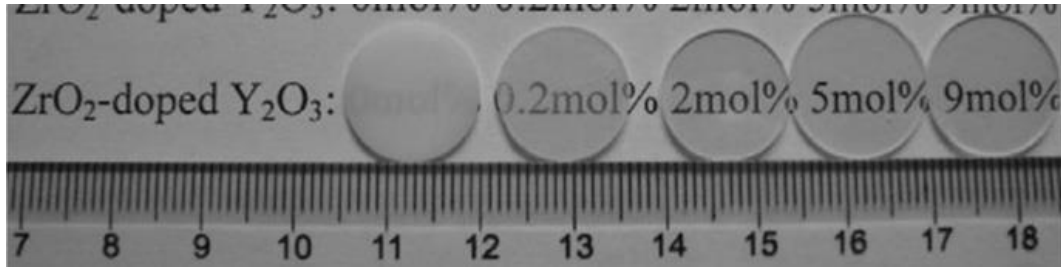
Geleneksel şeffaf Al_2O_3 seramikleri genellikle 1700°C ve üzeri sıcaklıklarda sinterlenerek üretilir. Yüksek sinterleme sıcaklığı aşırı tane büyümesine neden olduğundan malzemenin mekanik mukavemeti ve sertliği üzerinde belirleyici rol oynamaktadır. Al_2O_3 seramikleri $+410\mu\text{m}$ 'den daha büyük tane boyutuna sahip olduklarında taneler arası kırınım hayli arttığından önemli ölçüde geçirgenlik kaybı meydana gelir [66]. Bu nedenle malzemenin ışık geçirgenliği %10 gibi düşük değerlerin bile altına inebilir.

Şeffaf Al_2O_3 seramiklerin optik ve mekanik özellikleri malzemenin tane boyutu ve porozite miktarı ile direk olarak ilişkilidir. Tane boyutunu kontrol etmek ve porozite miktarını azaltmak şeffaf Al_2O_3 seramikleri üzerine yapılan çalışmaların temelini oluşturmaktadır. Son yıllardaki çalışmalar sinterlenmiş Al_2O_3 saydam seramiklerin son ürünün tane boyutunu küçültmeye yönelik gelişmeler içermektedir [66-73]. Tane boyutu küçültülmüş Al_2O_3 seramiklerin mekanik ve optik özelliklerinin iyileştiği, %60'tan daha yüksek geçirgenliğe sahip olduğu rapor edilmiştir [67,71]. Küçük tane boyutlu şeffaf Al_2O_3 seramiklerin üretimi için farklı stratejiler ve teknolojiler uygulanmıştır. Li ve Ye, yüksek geçirgenliğe sahip Al_2O_3 seramiklerin üretiminde çok basamaklı basınçsız sinterleme yöntemlerinin kullanılabilirliği rapor etmiş, ortalama 70nm. tane boyutuna ve %95'ten daha yüksek teorik yoğunluğa sahip Al_2O_3 seramikleri iki aşamalı basınçsız sinterleme yöntemi ile üretilebilmiştir [74]. Liu ve ark. saydam Al_2O_3 seramik üretimi için enjeksiyon kalıplama ve basınçsız sinterleme tekniklerinin beraber kullanımının başarılı bir yöntemler kombinasyonu olabileceğini göstermişlerdir [75]. Daha sonra yapılan çalışmalarda saydam Al_2O_3 seramiklerin üretiminde katkı maddesi kullanımının etkilerini araştırmak amacıyla, katkı maddesi olarak MgO kullanılmış ve görünür dalga boyu aralığında malzemenin geçirgenliğinde önemli artışlar meydana geldiği rapor edilmiştir. Bu artışın gerekçeleri olarak katkı maddesi eklentisinin yoğunlaşma davranışını desteklemesi ve tane sınırı hareket kabiliyetini azaltarak tane büyümesini engellemesi gibi nedenler öne sürülmüştür [76]. Basınçsız ve basınçlı sinterleme yöntemlerinin yanı sıra SPS, HP, HIP ve mikrodalga sinterleme gibi daha yeni yöntemler kullanılarak da saydam Al_2O_3 seramikleri üretilmiş,

malzemenin mekanik özelliklerinde meydana gelen iyileşmelerin yanı sıra optik özelliklerinde de gelişme sağlanmıştır.

3.1.2. ZrO₂

Zirkonya (ZrO₂) yüksek tokluk, düşük ısı iletkenlik, iyi oksijen taşınımı vb... farklı kullanım alanlarının gereksinimlerini sağlayan mekanik ve fonksiyonel özelliklerinden dolayı mühendislik uygulamaları için sıkça tercih edilen bir malzemedir. Çeşitli bilimsel çalışmalarda itriyum katkısının ZrO₂'in kübik ve tetragonal kristal yapısının kararlılığını arttırdığı gösterilmiştir [77]. YSZ'nın ZrO₂'e kıyasla daha iyi mekanik özelliklere ve iyonik iletkenliğe sahip olduğu anlaşıldıktan sonra YSZ elektrolit malzemesi olarak yakıt hücrelerinde kullanılmaya başlanmıştır. Kübik zirkonyanın kırınım sabiti diğer oksitlere kıyasla daha yüksek olduğundan optik cam olarak kullanılabilirliği üzerinde durulmamıştır. Ancak saydam itriyum katkılı kübik zirkonya (ZrO₂-%8mol Y₂O₃, c-YSZ) sıradışı mekanik ve optik özelliklere sahip olduğundan son yıllarda saydam malzemeler alanındaki bilimsel araştırmaların odağı haline gelmiştir. Şeffaf ZrO₂ seramikleri şekil 3.3'te görülmektedir.



Şekil 3.3. Farklı oranlarda Y₂O₃ katkısı içeren Zr₂O₃ seramikleri [78].

Şeffaf ZrO₂ seramikleri üzerine gerçekleştirilen ilk çalışmalarda sinterleme süreci ve başlangıç tozlarının sinterlenebilirliği malzemenin optik özelliklerini etkileyen kritik parametreler olarak gösterilmiştir. Vahldiek sıcak presleme yöntemi ile saydam kübik zirkonya (%15mol Y₂O₃-ZrO₂) üretmeyi başarmıştır [79]. Mazdiyas ve arkadaşları (%6 mol Y₂O₃-ZrO₂) konvansiyonel sinterleme yöntemi ile şeffaf zirkonya üretmişlerdir. Daha sonraki yıllarda şeffaf c-YSZ

hakkındaki çalışmalar hızla artmış, sıcak presleme ve konvansiyonel sinterleme yöntemlerinin yanı sıra sıcak izostatik sinterleme (HIP), spark plazma sinterleme (SPS) ve chemical vapor deposition yöntemleri kullanılarak da saydam c-YSZ üretilirliği rapor edilmiştir [80-82]. C-YSZ kompozisyonuna farklı katkı maddeleri eklenerek optik ve mekanik özelliklerde meydana gelen değişimler incelenmiştir [82-85].

3.1.3. MgO

MgO seramikleri yüksek ergime noktasına (2800°C) sahip iyi mekanik ve ısı özellikler gösteren, kübik izotropik kristal yapısıyla şeffaf mühendislik malzemeleri arasında yer almakta zorlanmamıştır. Çok kristalin, kızılötesi dalga boylarında geçirgenliğe sahip MgO, IR pencereleri ve sensör koruyucusu olarak kullanılabilecek potansiyele sahip bir malzemedir. Ancak tamamen yoğun MgO eldesi için yüksek sinterleme sıcaklıklarında çalışmak gerektiği için şeffaf MgO üretimi hala zorlayıcı ve pahalıdır. Daha ekonomik olarak saydam MgO üretilmesi için farklı sinterleme katkı malzemeleri denenmiştir. Rice tarafından ilk kez basınçsız sinterleme yöntemi ile LiF katkılı şeffaf MgO seramikleri üretilmiştir [86]. Ardından LiF katkılı MgO seramiklerinin daha düşük sıcaklıklarda HIP, SPS ve mikrodalga sinterleme gibi farklı yöntemlerle üretilirliği literatürde yer almaktadır [87-91].

3.2. Karmaşık Yapılı Oksit Malzemeler

3.2.1. YAG, itriyum alüminyum garnet

İtriyum alüminyum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$ -YAG) garnet grubundan kristalin bir malzemedir. YAG kübik kristal yapıya sahiptir aynı zamanda merkez simetrik bir kristal yapıya sahip olması nedeni ile optik olarak izotropik bir malzemedir [92]. İyi yüksek sıcaklık dayanımı ve kimyasal dayanım göstermesinin yanı sıra, sıradışı homojen optik özelliklerinin olması şeffaf YAG'i sadece önemli bir yüksek sıcaklık yapısal malzemesi değil, katı hal lazeri vb... şeffaf mühendislik

malzemelerinin kullanıldığı uygulama alanları için tercih edilebilecek bir malzeme yapmaktadır [93]. Er ve Nd katkılı YAG seramikleri genel olarak lazerlerde kullanılırken Ce katkılı YAG (Ce:YAG) fosfor olarak kullanılır. 1995'te Ikesue ve ark. tarafından ilk defa Nd:YAG'in lazer uygulamaları için kullanılabilirliği rapor edildikten sonra saydam YAG üretimi hakkında birçok çalışma yapılmıştır [94,95]. Katkısız YAG seramikleri vakumlu sinterleme, sıcak presleme ve spark plazma sinterleme gibi yöntemlerle Li ve ark. tarafından üretilmiştir [96]. Daha sonra yapılan çalışmalarda farklı katkı malzemeleri ve miktarlarının YAG seramiklerin optik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Zhou ve ark. yüksek geçirgenliğe sahip Er katkılı YAG seramiklerin hem katı-hal reaksiyonu hem de vakumlu sinterleme yöntemleri ile üretmişlerdir [97]. Şekil 3.4'te üretilen farklı kompozisyonlardaki Er katkılı YAG seramiklerin fotoğrafları yer almaktadır.



Şekil 3.4 50% Er:YAG numunelerinin fotoğrafları[97].

3.2.2. $MgAl_2O_4$

Magnezyum aluminat'ın ($MgAl_2O_4$) kristal yapısı yüzey merkezli kübik sıkı paket diğer bir deyişle spinal olarak da adlandırılır. Oksijen magnezyum iyonlarını tetrahedra oluşturacak şekilde, alüminyum ise oktahedra oluşturacak

şekilde çevreler. Bir birim hücre 32 oksijen atomu, bunun 16'sı oktahedraları oluştururken 8'i tetrahedraları oluşturur. Çok kristalin magnezyum spinal yapısı optik olarak izotropiktir [98]. Mg-spinal orta-kızılötesi dalga boyu aralığında şeffaf bir malzemedir. 4,5-5,5µm dalga boyu aralığında safir ve AlON'e kıyasla çok daha yüksek geçirgenliğe sahiptir. İyi optik ve mekanik özelliklerin kombinasyonuna sahip olan Mg-spinal şeffaf seramikler arasında lens, kızılötesi pencere, uzay mekiği koruyucu pencere, kızılötesi sensörler için kullanımı tercih edilen bir malzemedir. İlk kez 1960 yılında şeffaf olarak üretilebilmesinin ardından, spinal dünya çapında ilgi uyandırmış ve birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Basınçsız sinterleme yöntemi ile yüksek saflıkta spinal üretimi zordur [100-102]. Bu nedenle birçok çalışmada HP, SPS ve HIP gibi farklı sinterleme yöntemleri kullanılmıştır [100,103-110].

Nano boyutlu tozların yanı sıra B_2O_3 [111], CaO [101] ve LiF [112] gibi sinterleme katkı malzemelerinin kullanımı saydam spinal seramiklerin geliştirilmesinde etkili rol oynamıştır. Kagawa ve ark. [100,103] iki aşamalı (HP devamında HIP) sinterleme süreci ile yüksek geçirgenlik değerlerine sahip şeffaf çok kristalin spinal üretmişlerdir. Son yıllarda SPS yönteminin küçük tane boyutuna ve yüksek geçirgenlik değerine sahip şeffaf spinal üretimi için kullanılabilecek alternatif bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır. Birçok çalışmada SPS yöntemi ile üretilen spinalin şeffaflığı farklı sinterleme katkılarının etkisi [105], ısıtma hızının kontrolü [107,109], ya da sinterleme esnasında iki aşamalı basınç uygulaması [104] ile geliştirilmeye çalışılmıştır. Ancak SPS yöntemi ile üretilen şeffaf spinal seramiklerin geçirgenliği sıcak izostatik presleme (HIP) yöntemi ile üretilen spinal seramiklere kıyasla daha düşüktür.

3.3. AlON

Aluminyum oksit nitrür, kimyasal formülü ile $Al_{(64+x)/3} O_{32-x} N_x$ ($2 \leq x \leq 5$), kübik spinal kristal yapıya sahip bir malzemedir. Az miktardaki nitrojen eklentisi rombohedral kristal yapıya sahip aluminayı, kübik kristal yapıya sahip AlON'e dönüştürür. Nitrojen çok geniş kompozisyon aralığında spinal kristal yapısını kararlı kılar. AlON elektromanyetik spektrumun çok geniş bir aralığında %80'in üzerinde geçirgenliğe sahiptir. Fused silikadan dört kat daha sert, Mg-spinalden

neredeyse %15 daha serttir. Yüksek sertliğin yanı sıra ALON'un kübik spinal kristal yapısı optik olarak izotropik olduğundan füze başlıkları, askeri uydu lensleri, şeffaf zırhlar, IR pencereleri, optik lazer parçaları gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır [113].

ALON hakkında yapılan ilk çalışma McCauley ve Corbin tarafından 1979 yılında gerçekleştirilmiştir [114]. Ardından, çok uzun yıllar boyunca yapılan araştırmalar ile malzemenin teorik yoğunluğu arttırmaya çalışılmış, %95'ten daha fazla teorik yoğunluğa ulaşılması için farklı üretim süreçleri denenmiştir [115-117]. Diğer çok kristalin şeffaf seramiklerin üretiminde denendiği gibi ALON seramikleri de basınçsız sinterleme [118], mikrodalga sinterleme [119], sıcak presleme (HP) [120], sıcak izostatik presleme (HIP) [118,121,122], ve spark plazma sinterleme (SPS) [109] gibi farklı sinterleme yöntemleri kullanılarak üretilmiştir. Günümüzde çok yüksek geçirgenliğe sahip ticari ALON seramikleri üretilmektedir. Şekil 3.5'te 2mm kalınlığındaki ALON seramiğin görünür dalga boyu aralığındaki geçirgenliğini göstermek amacıyla çekilen bir fotoğrafa yer verilmiştir.



Şekil 3.5 2mm kalınlığındaki ALON seramiğin fotoğrafı [133].

3.4. SiAlON

Camlar, tek kristalin malzemeler ve birçok oksit seramik malzemelere kıyasla SiAlON seramikleri düşük genleşme katsayısı ve kuvvetli kovalent bağlı yapısı nedeniyle daha iyi ısı ve kimyasal kararlılığa sahiptir. Son yıllarda α -SiAlON seramiklerin mevcut şeffaf seramiklere alternatif olabilecek potansiyele sahip oluşları birçok araştırmacı tarafından fark edilmiştir. α -SiAlON seramikleri kıyasla daha iyi mekanik ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra optik özelliklerinin iyileştirilmesiyle yüksek sıcaklık pencereleri, plazma panelleri (PDPs), koruyucu zırh uygulamalarında kullanılabilme potansiyeli yüksek malzemelerdir.

Optik özellikler açısından bakıldığında yüksek bant aralığına sahip oluşları ve üretim kolaylıkları nedeniyle genel olarak şeffaf malzemeler alanındaki talepler oksit seramiklerin kullanılmasıyla karşılanmıştır. Oksit dışı seramikler kristal yapısındaki anizotropi nedeniyle opak olduklarından ilk tercih edilen malzemeler olmamışlardır. Ancak zorlu kullanım alanı gereksinimlerini oksit malzemelerin karşılayamayışı oksit dışı seramiklerin geliştirilmesine duyulan ilginin artmasına neden olmuştur.

Konu α -SiAlON seramikleri olduğunda optik olarak anizotropik kristal yapısının yanı sıra malzemenin şeffaflığını düşüren temel etkenlerden bir diğeri farklı kırıcılık indeksine sahip ikincil fazlardır. Literatürde yer alan birçok çalışma bu problemin giderilmesini amaçlamıştır. Karunatne ve ark. 100 μ m kalınlığa sahip çok ince α -SiAlON plakaların üretilbildiğini rapor etmişlerdir [124]. Jones ve ark. farklı eklenti katyonların kompozisyona eklenmesiyle α -SiAlON seramiklerin optik özelliklerinin iyileştirilebileceğini göstermişlerdir [126,127]. Shan Yingchun ve ark. farklı kompozisyonlarda hazırladıkları Y- α -SiAlON seramiklerin, kompozisyondaki n değeri değişiminin son ürünün mikroyapısı ve optik özellikleri üzerine etkilerini ortaya koyan çalışmaları mevcuttur [128]. Jones ve ark. %70 geçirgenliğe sahip $\text{Lu}_{0.37}\text{Si}_{9.8}\text{Al}_{2.2}\text{O}_{1.1}\text{N}_{14.9}$ ($m=1.1$, $n=1.1$) kompozisyonlu Lu- α -SiAlON seramikleri SPS yöntemi ile ürettiklerini rapor etmişlerdir [129]. Xiong 0.5mm kalınlık için %66.4 geçirgenliğe sahip ilk olarak Mg katkılı şeffaf α -SiAlON üretilbileceğini literatüre kazandıran araştırmacıdır [130]. Mg ve Lu dışında Yb, Nd, Dy, Y, Lu ve Gd gibi daha bir çok katkı

maddesi kullanılarak şeffaf α -SiAlON seramiklerin üretildiği literatürde yer almaktadır [129-132]. Ancak üretilen tüm bu seramikler eş eksenli tane yapısına sahip olduklarından α/β -SiAlON kompozitlerine kıyasla daha zayıf toklukluğa sahiptir. %34 geçirgenlik değerine sahip şeffaf α/β -SiAlON kompozitleri Jones ve ark. tarafından hazırlanmıştır [131]. Daha önce literatürde yer alan saydam α -SiAlON seramiklerine kıyasla ürettikleri α/β -SiAlON kompozitlerin tokluk değerinde iyileşme elde ettiklerini ancak geçirgenlik değerinde yapının farklı kırınım indeksine sahip fazlardan oluşması nedeniyle düşüş görüldüğünün altını çizmişlerdir [131]. Kızılötesi dalga boyu aralığında %40 geçirgenliğe sahip tek fazlı β -SiAlON seramikleri ilk defa Mitomo ve ark. tarafından rapor edilmiştir [122]. β -SiAlON'a kıyasla α -SiAlON seramiklerin daha yüksek geçirgenlik değerlerinde üretilebilmesinin başlıca nedeni eklenti katkı malzemelerinin α -SiAlON kristal yapısına girerek tane sınırı camsı fazın azalmasına neden olmasıdır. Dolayısıyla α -SiAlON malzemesinde tane sınırı fazı nedeniyle meydana gelen ışık saçınımı β -SiAlON'a kıyasla daha düşüktür [124].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar özetle aşağıda verilen temel aşamalardan meydana gelmektedir. Bu aşamalar;

i. Toz Üretimi

- Başlangıç toz kompozisyon tasarımının (α -Si₃N₄, AlN, Al₂O₃, Dy₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃) yapılması.*
- Tasarlanan kompozisyonların geleneksel toz üretim yöntemi ve yüksek enerjili mekanik öğütme yöntemleri ile öğütülmesi.*
- Topaklanmaya engel olarak alkolden arındırmak amacıyla döner kurutucuda kurutulması.*

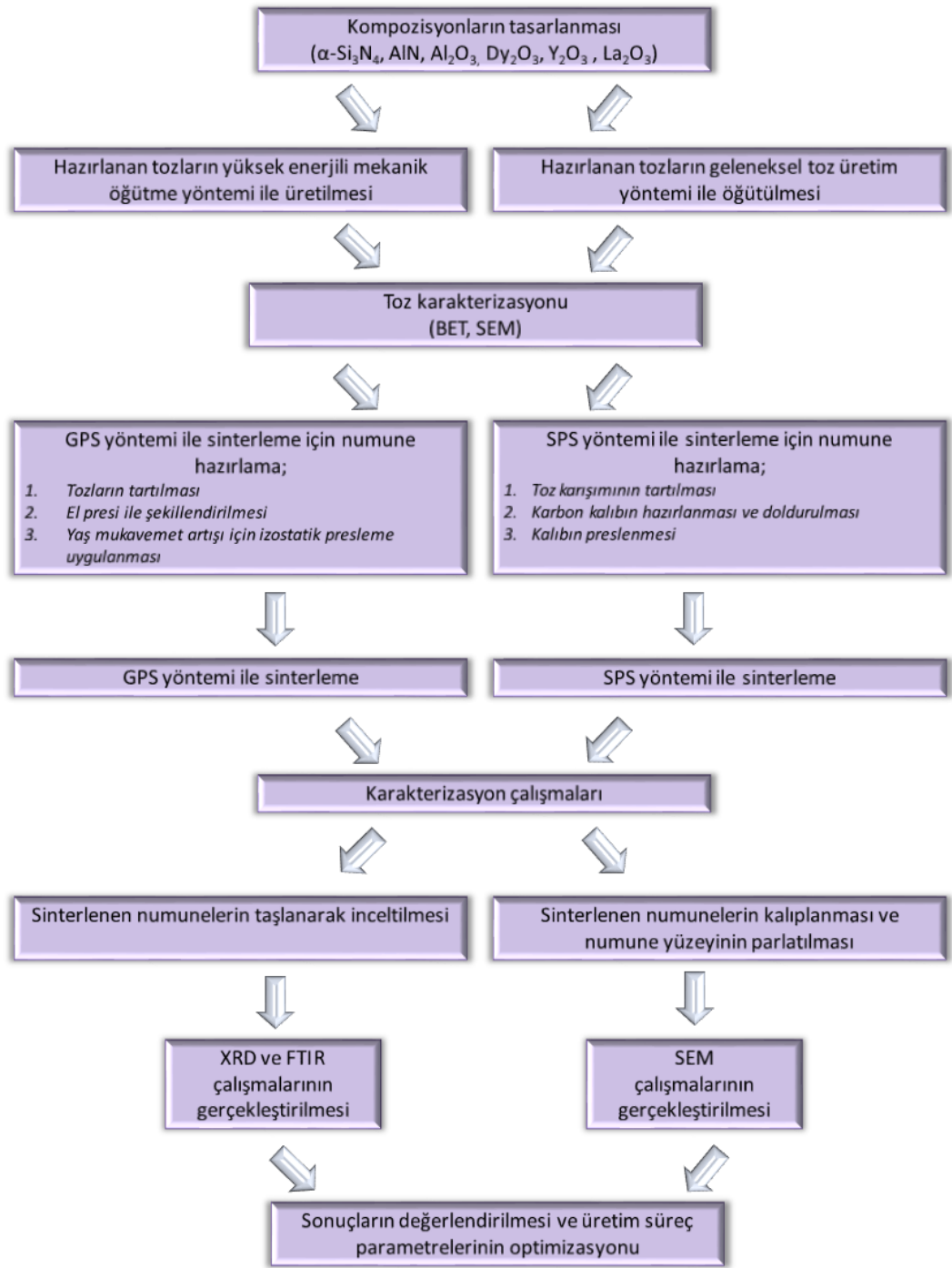
ii. Sinterleme

- 3'er gr tartılan toz karışımlarının SPS yöntemi ile kompozisyonlarına özel sinterleme koşullarında üretilmesi.*
- GPS yöntemi ile üretim için hazırlanan tozların şekillendirilmesi, yaş mukavemet artışı için şekillendirilen peletlerin izostatik presleme işlemine tabi tutulması ve sinterlenmesi.*

iii. Karakterizasyon

- Malzemelerin kızıl-ötesi ve görünür dalga boyundaki geçirgenliklerinin belirlenmesi için FTIR*
- Mikroyapısal analizleri için SEM*
- Faz karakterizasyonları için XRD çalışmalarının yapılması.*
- Vickers sertlik ölçme yöntemi kullanılarak mekanik özelliklerin incelenmesi.*

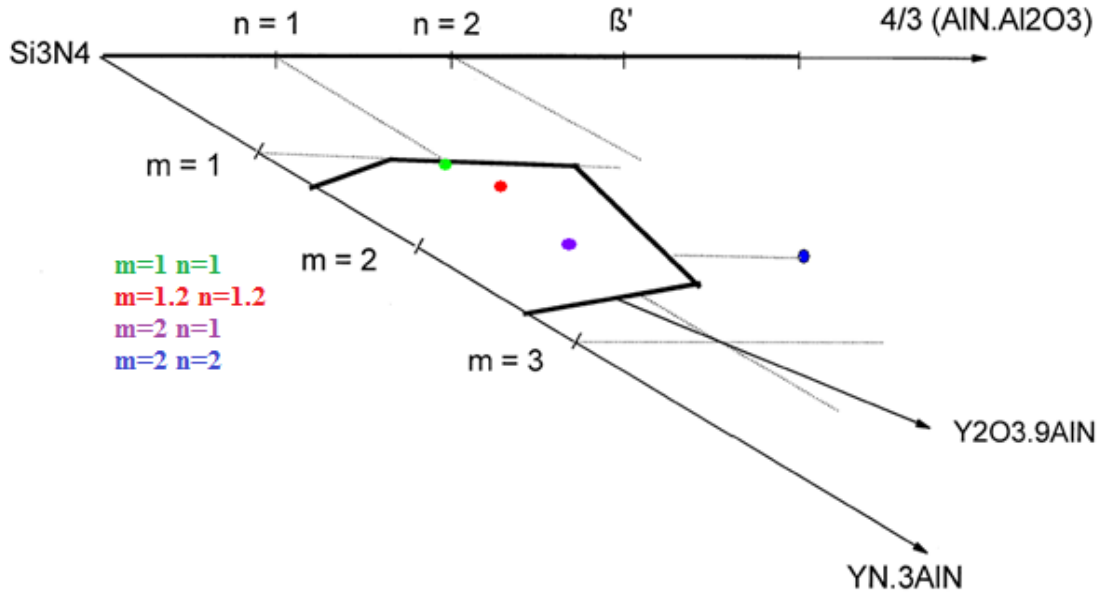
Deneysel çalışmalar şematik olarak şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Deneysel çalışma süreci (Şematik)

4.1. Kompozisyonların seçimi

Bu çalışma için seçilen kompozisyonlar Şekil 4.2’de yer alan α -SiAlON düzlemi üzerinde şematik olarak gösterilmiştir. Yeşil, kırmızı ve mor noktalarla gösterilmiş olan kompozisyonlar α -SiAlON faz bölgesi içerisinde mavi nokta ile işaretlenmiş kompozisyon ise yakınında yer almaktadır. Tasarlanmış farklı katkı maddesi içeren (Dy_2O_3 , La_2O_3 ve Y_2O_3) tek katyonlu (Dy, La ve Y) ve çift katyonlu (Dy-Y, Dy-La ve La-Y) α -SiAlON kompozisyonların içerikleri ve kodları Çizelge 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Bu çalışma için seçilen kompozisyonlar

Kompozisyon hesaplamaları yapılırken oksit dışı tozların (Si_3N_4 ve AlN) yüzeyinde bulunan oksit tabakalar (ağ.%2.6 yüzey SiO_2 ve ağ.%3.4 yüzey Al_2O_3) göz önünde bulundurulmuştur. Ancak $m=2n$ oranına sahip kompozisyonlar Si_3N_4 - $9\text{AlN}:\text{M}_2\text{O}_3$ bağ doğrusu üzerinde yer aldığından yüzey oksitlerini ihmal etmeden oksit dengesini sağlamak hayli güçtür, bu nedenle KDy_{2010} , KY_{2010} , KL_{2010} , KDyY_{2010} , KLaY_{2010} , ve KDyLa_{2010} kompozisyonları hesaplanırken oksit dışı tozların (Si_3N_4 ve AlN) yüzeyinde bulunan oksit tabakalar göz ardı edilmiştir.

Çizelge 4.1. Hazırlanan kompozisyonlar ve kodları

Kompozisyon Kodları	Hammadde					
	Si₃N₄	AlN	Al₂O₃	Y₂O₃	Dy₂O₃	La₂O₃
KY ₁₀₁₀	√	√	√	√	-	-
KY ₁₂₁₂	√	√	√	√	-	-
KY ₂₀₁₀	√	√	-	√	-	-
KY ₂₀₂₀	√	√	√	√	-	-
KDy ₁₀₁₀	√	√	√	√	-	-
KDy ₁₂₁₂	√	√	√	-	√	-
KDy ₂₀₁₀	√	√	-	-	√	-
KDy ₂₀₂₀	√	√	√	-	√	-
KLa ₁₀₁₀	√	√	√	-	-	√
KLa ₁₂₁₂	√	√	√	-	-	√
KLa ₂₀₁₀	√	√	-	-	-	√
KLa ₂₀₂₀	√	√	√	-	-	√
KDyY ₂₀₁₀	√	√	-	√	√	-
KLaY ₂₀₁₀	√	√	-	√	-	√
KDyLa ₂₀₁₀	√	√	-	-	√	√

4.2. Başlangıç Malzemeleri

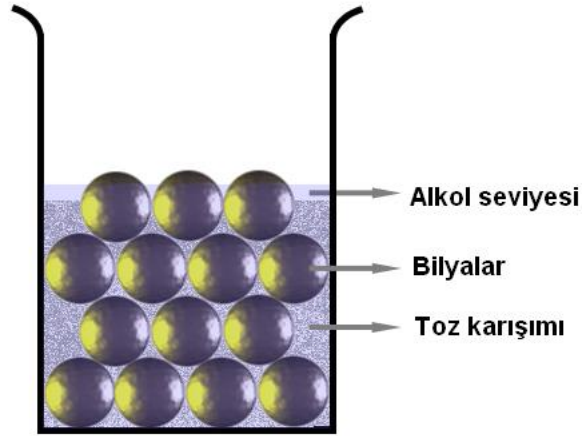
Kompozisyonların hazırlanmasında kullanılmış olan ticari tozların genel özellikleri Çizelge 4.2’de görülmektedir.

Çizelge 4.2. Hammadde özellikleri

Toz	Ticari İsim ve Kaynak	İçerdikleri Safsızlıkla ve Yüzey Oksitleri	İçerdikleri Fazlar
Si_3N_4	UBE (E-10)	Ağ.%1,4 O	%95 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ %5 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$
AlN	H.C. Starck Berlin (Grade C)	Ağ.%1,6 O	%100AlN
Al_2O_3	Alcoa (A17)	Ağ.%0,08 Na_2O Ağ.%0,03 SiO_2 Ağ.%0,03 CaO	%100 Al_2O_3
Y_2O_3	Aldrich Chemical Co.	%99,9 saflıkta	%100 Y_2O_3
Dy_2O_3	Aldrich Chemical Co.	%99,9 saflıkta	%100 D_2O_3
La_2O_3	Aldrich Chemical Co.	%99,9 saflıkta	%100 La_2O_3

4.3. Toz Karışımların Öğütülmesi

Geleneksel toz üretimi ile yüksek enerjili mekanik öğütme sonucunda elde edilen tozların karşılaştırılması için iki çeşit toz hazırlanmıştır. Geleneksel toz üretimi izopropil alkol ortamında, Si_3N_4 değirmen ve Si_3N_4 bilyeler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Öğütme için Fritsch firmasına ait Pulverisette 5 model eksenel değirmen kullanılmıştır. 30'ar gr hazırlanan toz karışımlarına ağırlıkça 1/1,5/2 toz/bilye/alkol oranında izopropil alkol ilave edilmiş ve bilye kullanılmıştır. Öğütme işlemi 300 devir/dakika hızla karıştırılarak 2 saat sürmüştür. Yüksek enerjili mekanik öğütmede (450 devir/dakika) toz:bilye:alkol oranı Şekil 3.1'de belirtildiği gibi hesaplanmıştır.



Şekil 4.3. Toz:Bilye:Alkol oranının gösterimi

Hazırlanan çamur, aglomerasyona engel olarak alkolden arındırmak amacıyla, sıcaklık ve dönme hızı kontrol edilerek, Heidolph firmasına ait WB2000 model dönel kurutucuda kurutulmuşlardır. Dönme hızı 30 devir/dk ve su sıcaklığı 55°C tutulmuştur. Kurutulan tozlar 250 µm'lik elekten geçirilerek hazır hale getirilmiştir.

4.4. Toz Karakterizasyonu

α -SiAlON tozlarının spesifik yüzey alanları, spesifik yüzey alanı ölçme cihazı (BET, QuantoChrome, Autosorb-1) kullanılarak belirlenmiştir. BET analizi öncesinde 200°C sıcaklıkta 2 saat süreyle ticari tozların nemleri vakum altında uzaklaştırılmıştır. Ardından adsorbe edici azot (N₂) gazı kullanılarak ticari tozların 11 noktalı BET analizleri gerçekleştirilmiştir. Bütün tozların küresel şekle ve aynı tane boyutuna sahip oldukları varsayılarak, spesifik yüzey alanlarından ortalama tane boyutları aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$d = \frac{6}{S \cdot \rho} \quad (\text{Eşitlik 4.1})$$

d = küresel bir tanenin yaklaşık çapı (ortalama tane boyutu)

S = tozun spesifik yüzey alanı (m²/g)

ρ = tozun teorik yoğunluğu (g/cm³)

4.5. Sinterleme

Numunelerin sinterlenmesi hazırlanan bileşimlere bağlı olarak farklı sinterleme koşulları altında spark plazma sinterleme (SPS) ve gaz basınçlı sinterleme (GPS) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

SPS ile gerçekleşen sinterlemeler için tozlar 3'er gramlık karışımlar halinde iç yüzeyi toz-kalıp etkileşimini önlemek amacıyla grafit kağıt kaplı, grafit esaslı kalıbın içine koyulmuştur. Kalıp daha sonra FCT GmbH firmasına ait SPS fırın haznesindeki iki metal piston arasına yerleştirilerek Çizelge 4.3'de verilen parametrelere göre sinterlenmiştir.

Sinterlemeler esnasında 100 °C/dak hızla kompozisyona göre değişim gösteren tepe sıcaklığına çıkılarak bu sıcaklıkta 1 dakika 15saniye, 3 veya 5 dakika süreyle beklenmiş ve 200 veya 300 °C/dak hızla oda sıcaklığına soğutulmuştur. İşlem süresince sıcaklık grafit kalıp yüzeyinden optik pirometre ile

okunmuştur. Sinterleme işleminin başından sonuna kadar metal pistonlar yardımıyla 50MPa'lık tek yönlü basınç uygulanmıştır. Toplam sinterleme süreci yaklaşık olarak 30-45 dakakikadır.

Çizelge 4.3. Numunelerin SPS yöntemi ile sinterlenmesi esnasında kullanılan parametreler.

Kompozisyona Göre Değişim Gösteren Parametreler	Isıtma Hızı (°C/dak)	100
	Soğutma Hızı (°C/dak)	300/200
	Maksimum Sıcaklık (°C)	Kompozisyona göre değişim göstermekte.
	Bekleme Süresi (dak)	1,15/3/5
Sabit Tutulan Parametreler	Basınç (MPa)	50
	Atım süresi (ms : ms)	12:2
	Atmosfer	Vakum (1hPa)

Numuneler, GPS ile gerçekleştirilen sinterleme denemeleri için 1 cm çapında 0,5 cm kalınlığında, tek eksenli el presinde yaklaşık 20 kg/cm² basınç altında şekillendirilmiştir. Daha sonra yaş yoğunluğu artırmak ve homojen bir basınç dağılımı sağlamak için soğuk izostatik pres (CIP, Stansted Fluid Power, FPG2568/2569) ile numuneye 250 MPa basınç uygulanmıştır. Burada sıvının basınç iletim sistemi, Pascal kanununa göre çalışmaktadır ve buna göre sıvı, uygulanan basıncı numuneye homojen olarak iletmektedir.

Şekillendirilmiş olan numunelerin sinterlenmesi FPW 180/250-2-220-100SP model, FCT marka gaz basınçlı sinterleme (GPS) fırınında gerçekleştirilmiştir. α -SiAlON numuneleri 1790–1940°C arasında farklı sıcaklıklarda N₂ atmosferinde 22 bar basınç altında 2 saat süreyle sinterlenmişlerdir. Tüm numunelerde ısıtma hızı 10°C/dk olarak tutulmuştur.

4.6. Yoğunluk Ölçümü

Porozite miktarı SiAlON seramiklerin optik özellikleri üzerinde etkili bir rol oynamaktadır. Bu amaçla sinterlenen numunelerin yığmsal yoğunluk ölçümü Arşimet, su ile yer değiştirme, prensibine göre yapılmıştır. Bir maddenin bir sıvı içindeki ağırlığının, o maddenin kuru ağırlığı ile batmaya karşı gösterdiği direnç kuvvetinin farkına (ya da yer değiştiren sıvı miktarına) eşit olduğu prensibine dayanan bu yöntem, ASTM standartlarında C373 olarak geçmektedir. Bunun için üç ayrı ağırlık tartılmaktadır; kuru ağırlık, yaş ağırlık ve askıda ağırlık. Hesaplama da aşağıda verilen 4.2 eşitliği kullanılmıştır.

$$Yığmsal\ yoğunluk\ (g/cm^3) = W_3 \times \rho_{su} / W_2 - W_1 \quad (\text{Eşitlik 4.2})$$

Burada,

W_1 = Kuru numune ağırlığı (gr)

W_2 = Sıvı içindeki asılı ağırlık (gr)

W_3 = Sıvı sızdırılmış haldeki ağırlıktır (gr)

ρ_{su} = suyun yoğunluğu (g/cm³)

Numunenin bünyesindeki porlar hava ile dolu olduğu için bu yöntemi uygularken numune sıvı içine atıldığında, sıvı porların içine girememektedir. Bu nedenle, kaynatılarak veya vakuma alınarak porlara sıvı girişi sağlanır. Bu çalışmada 4 saat kaynatma işlemi uygulanmış numuneler, soğutulduktan sonra 1 saat su içinde bekletilmişlerdir. Suda, askıda ağırlık ölçümü (W_2) Arşimet terazisi sistemiyle yapılmıştır.

4.7. Faz Analizi

Rigaku Rint 2000 marka X-ışınları difraktometresi yardımıyla yapılan faz analizinde $CuK\alpha_1$ ışıması ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$) kullanılmıştır. Bragg kanununa göre işleyen bu sistemde, açı sapmalarına ve dolayısıyla hatalı sonuçlara engel olmak için numune yüzeyinin düzgün olmasına dikkat edilmiştir. 2θ açıları $20-60^\circ$ arasında tutulmuş ve elde edilen sonuçlar JCPDS indeksindekilerle

karşılaştırılarak faz analizi yapılmıştır. α ve β -SiAlON fazlarının yaklaşık oranı pik şiddetlerinden hesaplanmıştır [64].

Oluşan α -SiAlON ve β -SiAlON fazlarının kalitatif analizleri, α -SiAlON'un (102) ve (210), β -SiAlON'un (101) ve (210) yansıma şiddetleri ve Eşitlik 4.3 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\frac{I_{\beta}}{I_{\beta} + I_{\alpha}} = \frac{1}{1 + K \times \left[\left(\frac{1}{W} \right) - 1 \right]} \quad (\text{Eşitlik 4.3})$$

I_{α} ve I_{β} sırasıyla elde edilmiş olan α ve β -SiAlON piklerinin şiddetlerini göstermektedir. W_{β} , β -SiAlON'un sistemdeki ağırlıkça oranını ifade etmektedir. K , β (101) – α (102) yansımaları için 0.518, β (210) – α (210) yansımaları için ise 0.544 değerinde eşitlik sabitleridir [26].

4.8. Mikroyapı Analizi

Numunelerin, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapısal analizi için arakesitleri parlatılmıştır. Parlatma işleminde ilk aşama olarak hassas bir şekilde kesilen numuneler sıcak kalıplama tekniği kullanılarak bakalit malzeme ile kalıba alınmıştır. Parlatma işlemi, Struers Tegradozer marka otomatik parlatma cihazıyla uygun parlatma diskleri kullanılarak önce kaba sonrada ince parlatma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı analizleri Zeiss marka Supra 50 VPTM model SEM kullanılarak, değişken basınç ortamında, geri saçılımlı elektron (BEI) ve ikincil elektron (SE) görüntü modları ile gerçekleştirilmiştir. Numunelere ait elementel analizlerinin tespiti için elektron mikroskobuna bağlı Oxford InstrumentsTM firmasına ait enerji saçınımlı X-ışını (EDX) cihazı kullanılmıştır.

4.9. FTIR Spektrometresi

Çalışmalar süresince yapılan FTIR spektrometresi ölçümleri kızılötesi geçirimin belirlenmesi amacı ile kullanılmıştır. Numunelerin kalınlığına bağlı olarak geçirgenlik değerlerinde meydana gelen değişimin gözlenmesi amacıyla sinterlenmiş numuneler manyetik altlığa reçine ile yapıştırılmış ve ardından her iki yüzeylerinden de taşlanarak inceltilmiştir. Belirli kalınlık değerlerinde testler Bruker Tensor27 marka spektrometre ile $7500 - 400\text{cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında uygulanmıştır.

4.10. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

Tablet şeklinde sinterlenmiş numuneler, kesici disk yardımı ile iki eşit parçaya bölündükten sonra kırık yüzeyleri parlatılmış, daha sonra düzgün yüzeylere sahip olan numunelerin sertlik ölçümleri, piramit şeklinde elmas uç kullanılarak yapılmıştır.

Oda sıcaklığında, 10 kg yük altında 10 sn yük uygulanarak yapılan ölçümlerde oluşan çatlak boylarının tespit edilmesiyle sertlik (HV) ve tokluk (K_{IC}) değerleri hesaplanmıştır. Her bir numune için 5 ayrı ölçüm uygulanmış ve ortalama değerler alınmıştır. Vickers sertlik değeri; HV, Eşitlik 4.4 ile hesaplanmıştır [27].

$$H_v \text{ (GPa)} = (0,47 P) / a^2 \quad (\text{Eşitlik 4.4})$$

P: Uygulanan yük (kg)

a: Diyagonalin yatay uzunluğunun yarısı (m) (Şekil 5.2)

Sertlik ölçümünde ortalama c değeri hesaplandıktan sonra Eşitlik 3.5 kullanılarak tokluk değeri hesaplanmıştır [27].

$$K_{IC} \times \phi = 0,15 \times k \times (c/a)^{-3/2} \times H_v a^{1/2} \quad (\text{Eşitlik 4.5})$$

K_{1C} : Kırılma tokluğu (MPam^{1/2})

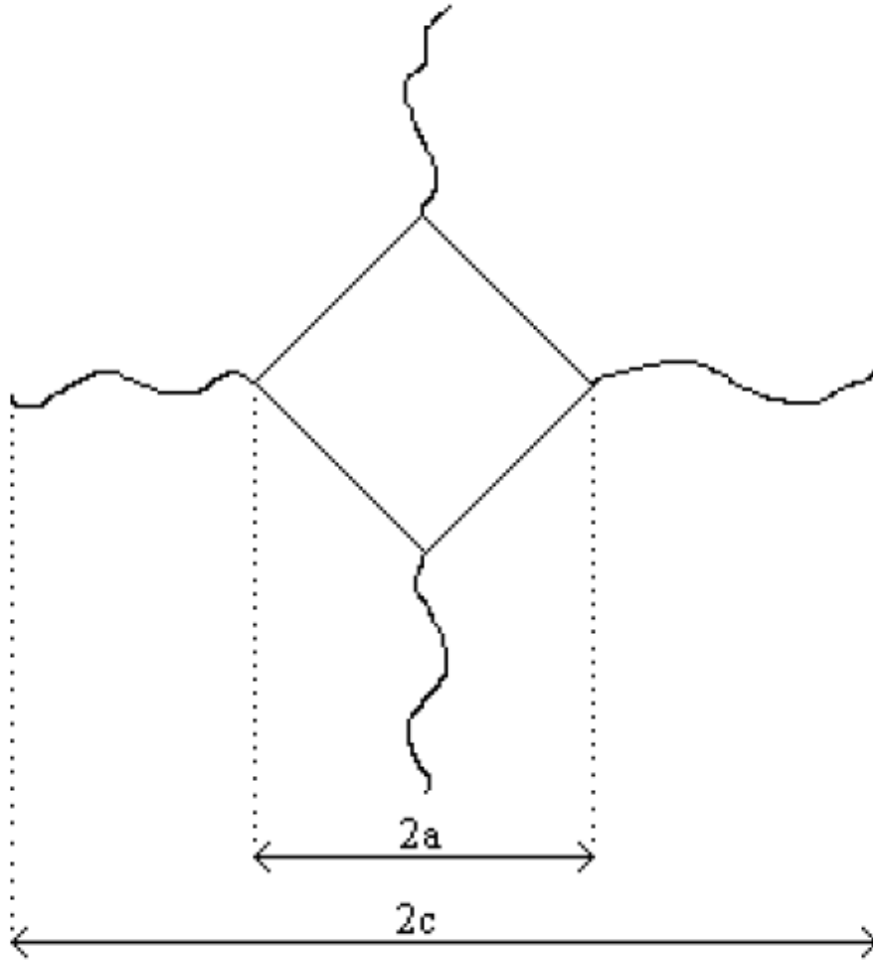
Φ : sabit (≈ 3)

HV : Vickers sertliği (GPa)

k : Düzeltme faktörü (yüksek c/a değerleri için $\approx 3,2$)

c : Çatlağın ortalama uzunluğu (m)

a : Diyagonalin yatay uzunluğunun yarısı (m) (Şekil 5.2)



Şekil 4.4 Vickers indentinin şematik gösterimi

5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. α -SiAlON Seramiklerinin SPS yöntemi ile Sinterlenmesi

Literatürde iterbiyum, disporsiyum, samaryum, neodimyum, vb. katkı malzemelerinin α -SiAlON fazının oluşumuna etkilerini inceleyen çalışmalar mevcuttur. Farklı nadir toprak elementlerinin kompozisyona eklenmesiyle α -SiAlON fazının kararlılık bölgesi çok fazla değişmese de eklenti katyonun yarı çapının artışıyla beraber α -SiAlON faz bölgesinin daraldığı rapor edilmiştir [1,2]. Bu nadir toprak elementlerinin sinterleme esnasında itriyum'a kıyasla daha akışkan bir geçiş sıvısı oluşturduğu [3,4] ve bu nedenle de daha kolay yoğunlaşma sağladıkları yine literatürde yer almaktadır. Yoğunlaşma üzerine en etkili nadir toprak elementinin Dy_2O_3 olduğu literatürde rapor edilmiştir[4]. Sinterleme katkısının türü ve miktarı, yoğunlaşma sıcaklığı ve oranını belirlemektedir. Aynı zamanda katkı-SiO₂ bileşiminin yumuşama sıcaklığı, sinterleme sıcaklığındaki sıvı fazın viskozitesi ve miktarı, azotun çözünübilirliği ve Si₃N₄'ün sıvı faz tarafından ıslatılabilirliği üzerine de etkilidir [5].

Çizelge 5.1 Üretilen numunelerin kodları, sinterleme koşulları ve elde edilen yoğunluklar.

Numune Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (sn.)	Sıvı Faz Oluşumunun Başladığı Sıcaklık(°C)	Sıvı Faz Oluşumunun Bittiği Sıcaklık(°C)	Yoğunluk (g/cm ³)
Dy2010(Z2)	1750	75	1375	1600	3,63
Dy2010(W2)	1650	75	1357	1590	3,61
Dy2010(İ)	1650	75	1169	1464	3,62
Y2010(S)	1750	300	1333	1500	3,37
La2010	1600	75	1255	1572	3,45

SPS ile sinterlenen numunelerin kodları, sinterleme koşulları ve elde edilen yoğunluk değerleri çizelge 5.1, 5.2 ve 5.3'te yer almaktadır. Tek katyonlu, ($m=2n=2$), ($m=n=1,2$), ($m=n=2$) değerlerine sahip Dy^{+3} , Y^{+3} , La^{+3} katkılı ve çift katyonlu ($m=2n$) değerine sahip ($Dy^{+3}-La^{+3}$, $Y^{+3}-La^{+3}$, $Dy^{+3}-Y^{+3}$) SiAlON

seramikleri literatürdeki benzer kompozisyonlar [6,7,8] ile elde edilen yoğunluk değerlerine ulaşmıştır ve teorik yoğunlukları %98'den fazladır. Ancak ($m=n=1$) değerine sahip kompozisyonlarda sistemdeki oksit miktarının az olması nedeniyle belirlenen sinterleme koşullarında istenilen yoğunluk değerlerine ulaşamamıştır. SPS cihazında meydana gelen arıza nedeniyle sinterleme koşullarından sıcaklık ve bekleme süresi daha fazla arttırılamadığından bu kompozisyonlar için en fazla %83 teorik yoğunluğa ulaşılabilmiştir. Elde edilen yoğunluklar göz önüne alındığında genel yoğunlaşma davranışı sinterleme katkısı türüne göre $D_y > La \geq Y$ ve miktarına göre ise $(m=2n=2) \geq (m=n=2) > (m=n=1,2)$ olarak sıralanabilir.

Çizelge 5.2 Üretilen numunelerin kodları, sinterleme koşulları ve elde edilen yoğunluklar.

Numune Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (sn.)	Sıvı Faz Oluşumunun Başladığı Sıcaklık(°C)	Sıvı Faz Oluşumunun Bittiği Sıcaklık(°C)	Yoğunluk (g/cm ³)
Dy1212(B)	1750	75	-	-	3,40
Dy1212(C)	1800	75	-	-	3,43
Dy1212(E)	1750	300	1417	1582	3,45
Dy1212(G)	1650	300	-	-	3,41
Dy1212(D2)	1750	300	1423	1594	3,63
Dy1212(İ)	1650	75	1330	1515	3,44
Y1212(M)	1750	300	1375	1562	3,29
La1212	1650	75	1231	1520	3,35

Yüksek enerjili mekanik öğütme yöntemi ile tane boyutu yaklaşık %50 düşürülen, nano tozlar ile üretilen Dy2010(İ) ve Dy1212(İ) kodlu numuneler eşdeğer kompozisyonlara sahip ancak geleneksel toz öğütme yöntemi ile hazırlanmış başlangıç tozları kullanılarak sinterlenen numunelere kıyasla aynı yoğunluk değerine yaklaşık 100°C daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa bekleme süresinde ulaşmıştır. Ayrıca Dy2010(İ) ve Dy1212(İ) kodlu numunelerde eşdeğer kompozisyonlarına kıyasla sinterleme esnasında daha düşük sıcaklıkta sıvı faz oluştuğu gözlemlenmiştir. Bunun nedenleri nano boyutlu tozların daha

yüksek yüzey enerjisine sahip olmalarının yanı sıra, yüksek enerjili mekanik öğütme esnasında tozların bir kısmının reaksiyona girerek Al-Si-O-N amorf fazını oluşturmasıyla yoğunlaşma sürecini hızlandırdığı literatürde yer almaktadır[5].

Çizelge 5.3 Üretilen numunelerin kodları, sinterleme koşulları ve elde edilen yoğunluklar.

Numune Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (sn.)	Sıvı Faz Oluşumunun Başladığı Sıcaklık(°C)	Sıvı Faz Oluşumunun Bittiği Sıcaklık(°C)	Yoğunluk (g/cm ³)
Dy2020	1600	75	1210	1452	3,62
Y2020(K)	1650	300	1400	1610	3,52
La2020	1600	75	1220	1537	3,47
Dy1010	1800	75	1317	1552	3.17
Dy1010(N)	1750	300	1307	1541	3,06
Y1010	1800	75	1350	1607	3.20
La1010	1800	75	1294	1485	3.03
DyLa2010	1600	75	1291	1537	3,54
YLa2010	1600	75	1250	1513	3,40
DyY2010	1600	75	1373	1572	3,50

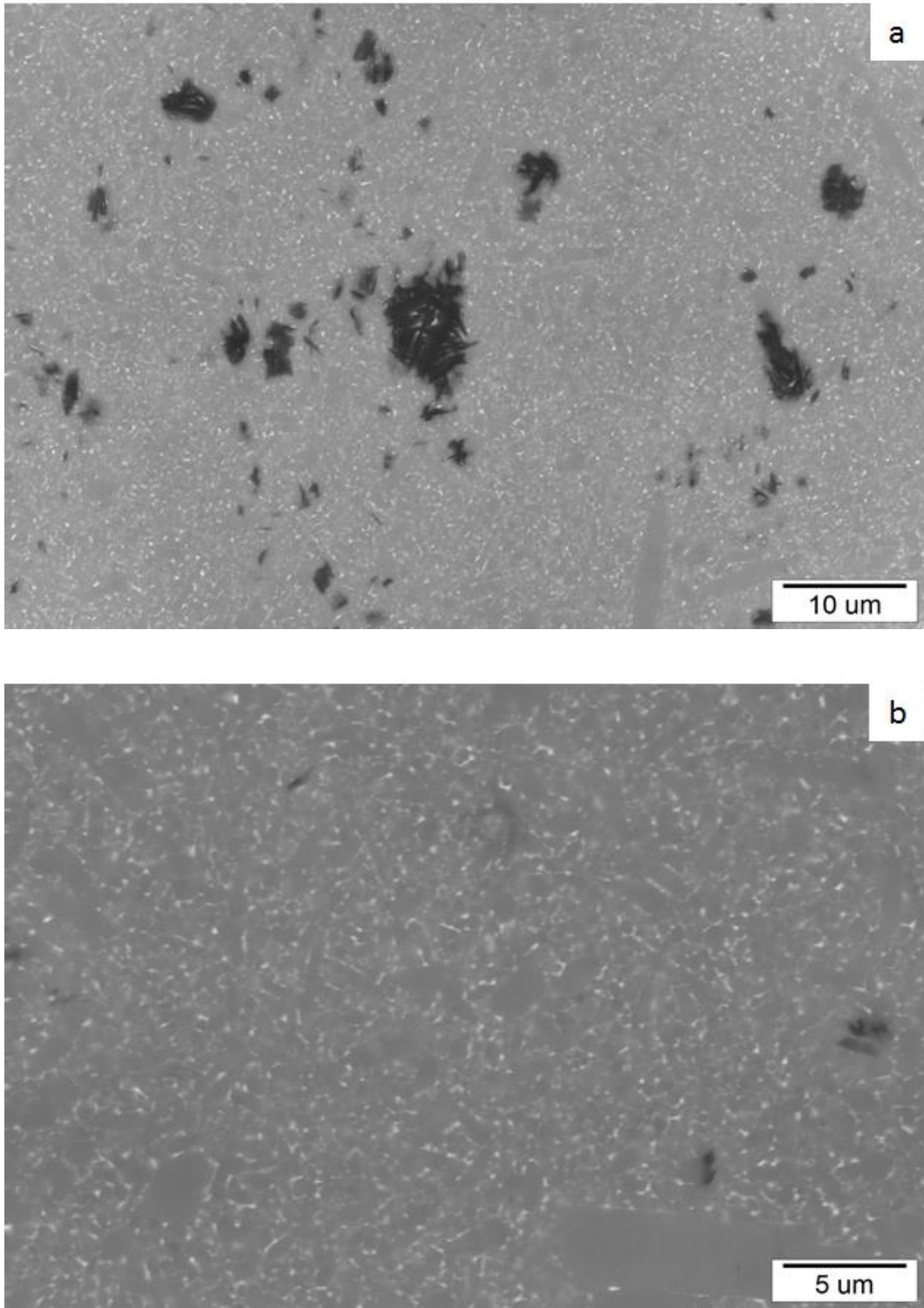
5.2. Tek Katyonlu Sistemlerde Kompozisyon, Katkı Maddesi ve Sinterleme Koşullarının α -SiAlON Seramiklerin Optik Özelliklerine Etkileri.

Çalışmanın bu kısmında transparan α -SiAlON seramiklerin optik özelliklerine sinterleme katkısı türünün ve miktarının etkilerini incelemek amacıyla üç farklı katyon (Dy^{+3} , Y^{+3} , La^{+3}) seçilmiş ve her katyon için dört farklı kompozisyonda (($m=2n=2$), ($m=n=1,2$), ($m=n=2$), ($m=n=1$)) çalışılmıştır. Hazırlanan kompozisyonlar SPS yöntemi kullanılarak kompozisyonlara göre değişen sinterleme koşulları altında üretilmiştir. Sinterlenen numuneler XRD, FTIR, SEM ve EDX yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiş ve karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, tek katyonlu sistemlerde Dy^{+3} katkılı seramiklerin Y^{+3} ve La^{+3} katkılı α -SiAlON seramiklerine kıyasla daha yüksek geçirgenliğine sahip olduğu görülmüştür.

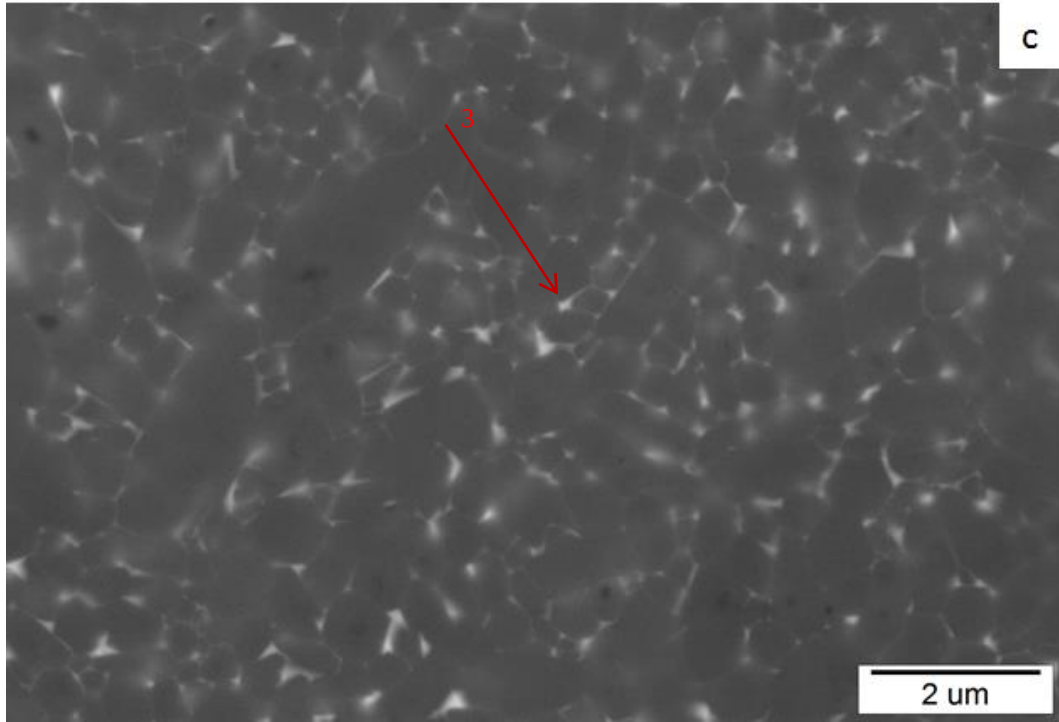
5.2.1. Dy^{+3} katkılı transparan α -SiAlON seramikler

$\text{Dy}2010$, $\text{Dy}1212$, $\text{Dy}2020$ ve $\text{Dy}1010$ kodlu numunelerin farklı noktalarından ve farklı büyütme ölçeklerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri **Şekil 5.1, 5.3, 5.5 ve 5.6**'da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, kompozisyon farklılıklarının ve sinterleme koşullarının mikroyapılarda meydana getirdiği değişim net olarak gözlenmektedir.

$\text{Dy}2010$ kodlu numuneye ait görüntülere bakıldığında (Şekil 5.1) sistemde eş eksenli ve uzamış tanelerin mevcudiyeti gözlemlenirken poroziteye rastlanmamıştır. **1** numara ile işaretlenmiş bölgede uzamış bir tane görülmektedir ancak taneye iyi bakıldığında sistemde yer alan eş eksenli taneler ile arasında herhangi bir kontrast farkının olmadığı açıkça görülecektir. Farklı morfolojilere sahip olsalar da taneler arasında herhangi bir renk farkının olmayışı çubuksu görünümlü uzun tanelerin de α -SiAlON fazı olduğunu ortaya koymaktadır. **2** numara ile işaretlenmiş bölgede α -SiAlON fazına kıyasla çok daha koyu renkli görülen çubuksu taneli morfolojiye sahip bir faz yer almaktadır.



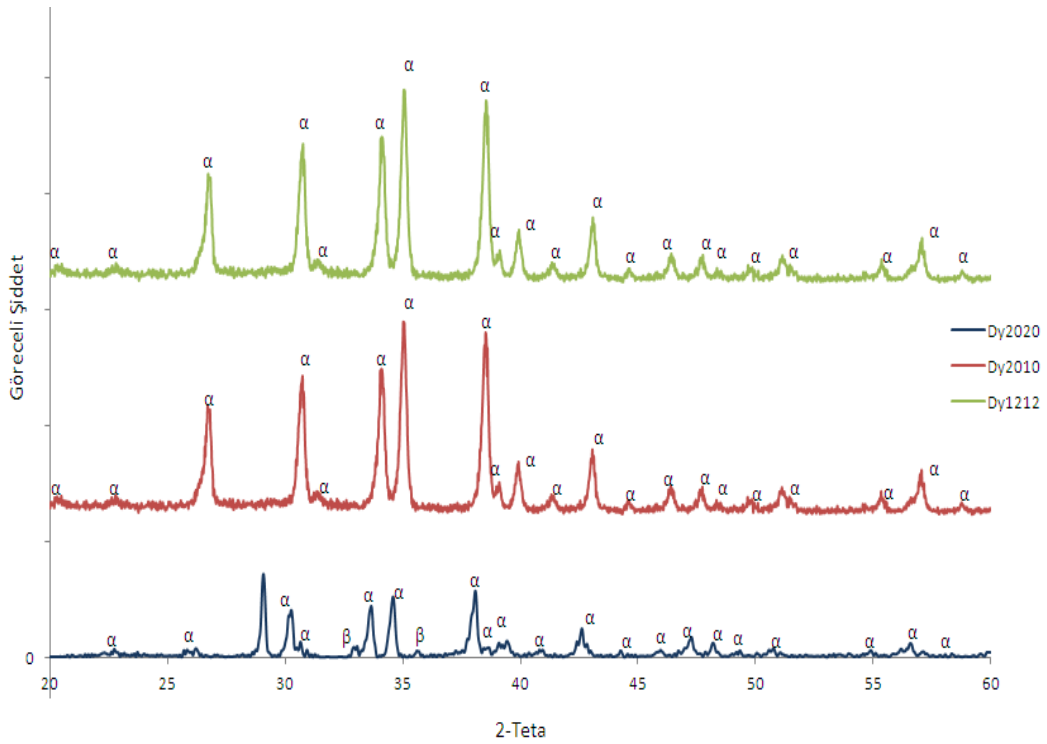
Şekil 5.1. Dy2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri. (a)5000x, (b)10000x



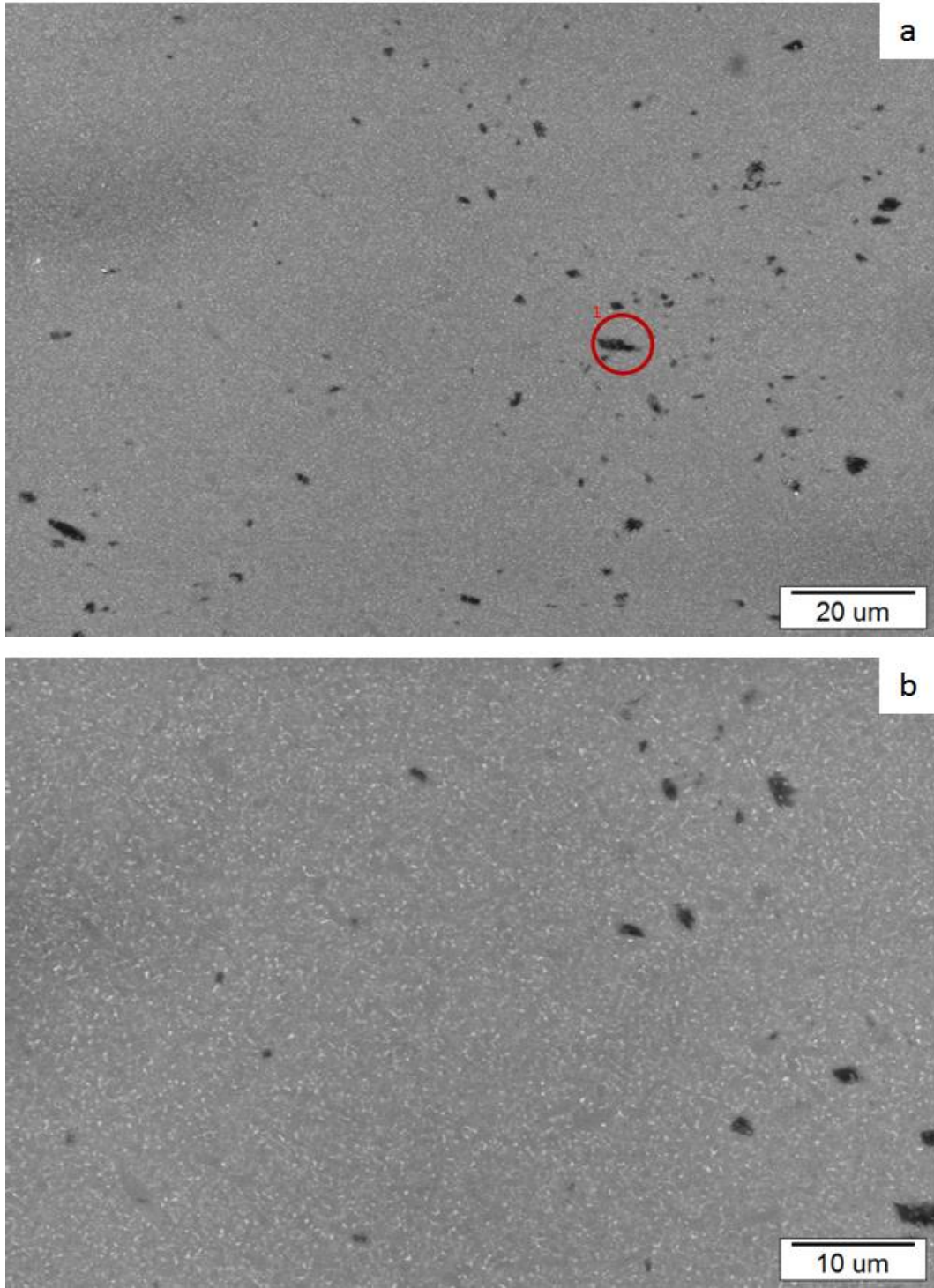
Şekil 5.1 (devamı). Dy2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütme ölçeklerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri., (c)30000x.

Şekil 5.2. de Dy2010 kodlu numunenin XRD analizi yer almaktadır. Grafikte α -SiAlON fazına ait karakteristik desenlerin dışında herhangi başka bir fazın varlığı gözlenmemektedir. Bu fazın morfolojisi incelendikten sonra AlN-politipi olduğu düşünülmüştür. AlN-politiplerinin karakteristik desenlerini α -SiAlON'nunkinden ayırmak oldukça güçtür çünkü AlN-politiplerinin karakteristik desenlerinin neredeyse tümü α -SiAlON fazının desenleriyle çakışmaktadır. XRD analizleri katı numune yüzeyinden yapıldığı için pik şiddetleri α -SiAlON tanelerinin yönelmesi nedeniyle değiştiğinden, pik şiddetler üzerinden iki fazın karakteristik desenlerinin çakıştığını göstermek pek sağlıklı değildir. İlerleyen bölümlerde farklı numuneler için bu ikincil fazın elemental içeriğini göstermek amacıyla yapılan EDX analizleri tartışılacaktır. **3** numara ile işaretlenmiş noktalarda tane birleşim noktalarına çökelmiş tane sınırı fazı görülmektedir. XRD desenlerinde α -SiAlON fazının dışında başka bir kristalin faz görülmediğinden tane sınırı fazlarının camsı olduğu anlaşılmaktadır. 30000x büyütme ile çekilen **Şekil 5.1. (c)**'deki görüntü incelendiğinde camsı fazın çoğunlukla üçlü birleşim noktalarında yer aldığı tane sınırlarında çok fazla dağılmadığı daha açıkça görülmektedir.

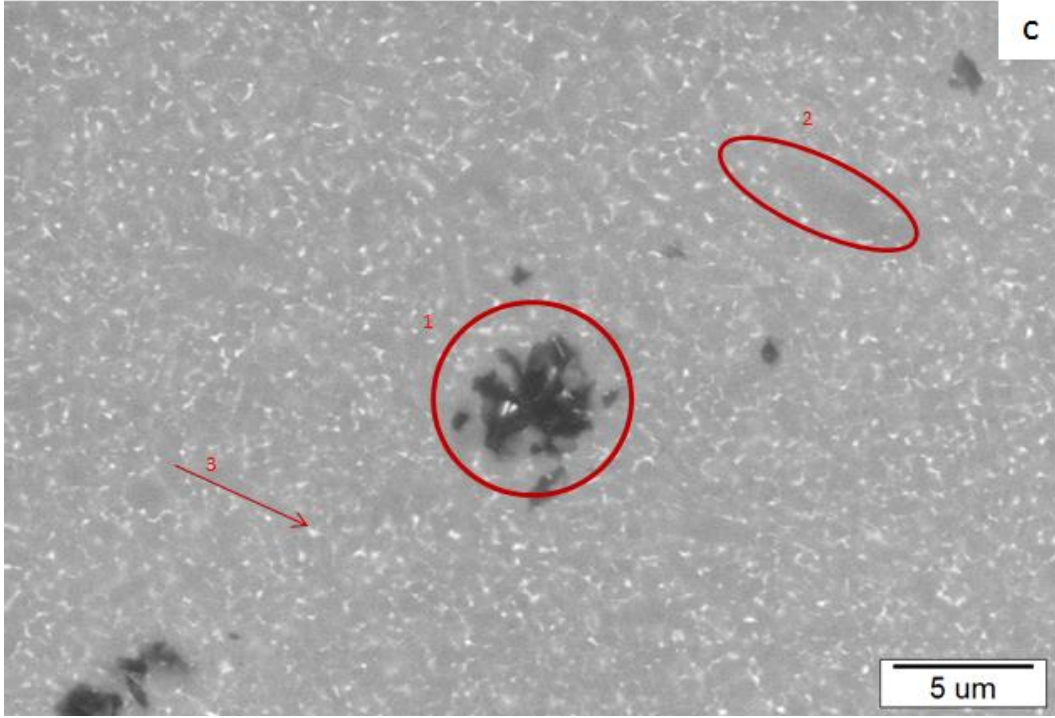
Transparan α -SiAlON seramiklerinin optik özelliklerini olumsuz yönde etkileyen en büyük etkenlerden biri de tane sınırlarını kaplayan ikincil fazın varlığıdır. Üretilen farklı numuneler için bu ikincil fazın elemental içeriğini göstermek amacıyla yapılan EDX analizleri ilerleyen bölümlerde tartışılacaktır. 3 numara ile işaretlenmiş noktalarda tane birleşim noktalarına çökelmiş tane sınırı fazı görülmektedir. XRD desenlerinde α -SiAlON fazının dışında başka bir kristalin faz görülmediğinden tane sınırı fazlarının camsı olduğu anlaşılmaktadır. 30000x büyütme ile çekilen **Şekil 5.1. (c)**'deki görüntü incelendiğinde camsı fazın çoğunlukla üçlü birleşim noktalarında yer aldığı tane sınırlarında çok fazla dağılmadığı daha açıkça görülmektedir. Transparan α -SiAlON seramiklerinin optik özelliklerini olumsuz yönde etkileyen en büyük etkenlerden biri de tane sınırlarını kaplayan ikincil fazın mevcudiyetidir [9].



Şekil 5.2. Sinterlenen SiAlON seramiklerinden Dy2020, Dy2010 ve D1212 kodlu numunelere ait XRD desenleri.



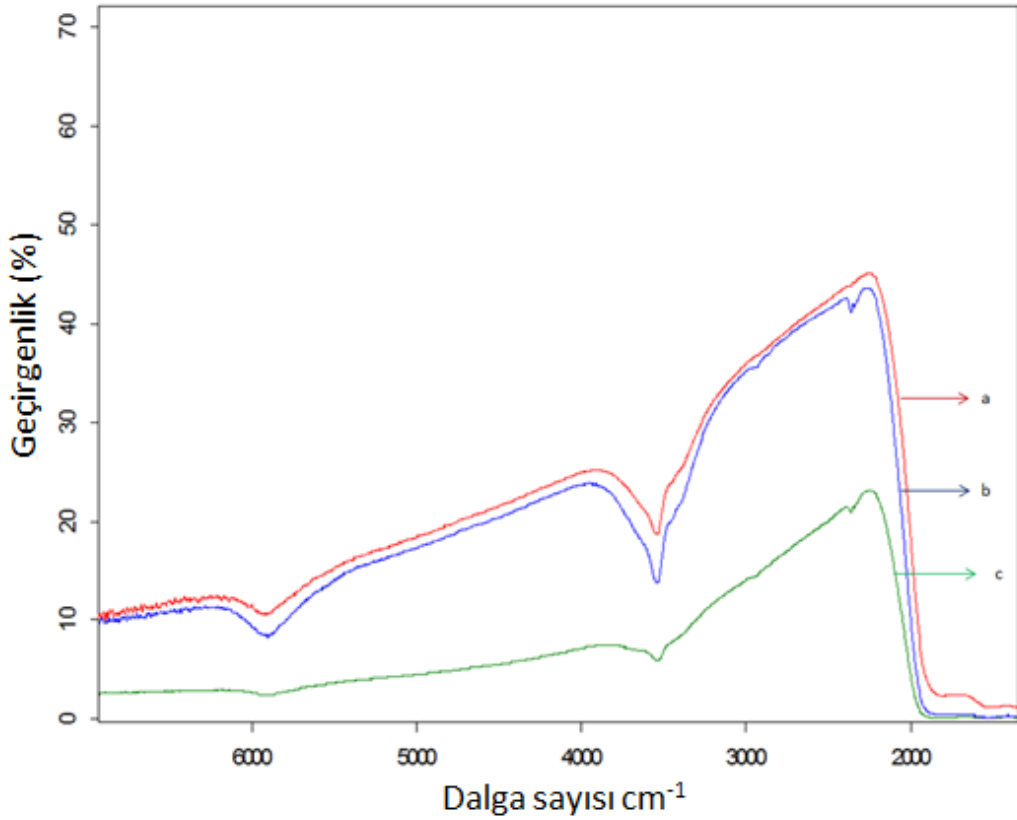
Şekil 5.3. Dy2020 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)2500x, (b)5000x,



Şekil 5.3 (devamı). Dy2020 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (c)10000x.

Şekil 5.3'te Dy2020 kodlu numunenin SEM görüntüleri yer almaktadır. Dy2010 numunesine ait görüntülerdeki gibi α -SiAlON fazına ait eş eksenli tanelerin yanı sıra uzamış taneler (2 ile işaretlenmiş bölgede) görülmektedir. Ancak Dy2010 mikroyapısının aksine Dy2020 mikroyapısındaki uzamış tanelerin boyutu $5\ \mu\text{m}$ 'den daha uzun değildir. Aynı büyütmelelerde elde edilen Şekil 5.1-b ile 5.3-c geri yansıyan elektron görüntüleri kıyaslandığında şekil 5.1-b'deki çubuksu tanelerin boy-en oranının çok daha büyük olduğu, neredeyse $15\ \mu\text{m}$ uzunluğunda tanelerin yapıda yer aldığı görülür. Bunun yanı sıra 1 ile işaretlenmiş bölge incelendiğinde çubuksu yapıya sahip AlN-politiplerinin Dy2020 kodlu numunede de var olduğu gösterilmiştir. Ancak yine iki numune için de aynı büyütmelelerdeki görüntüler karşılaştırılırsa AlN-politiplerinin Dy2020 kodlu numunede hem (%) hacimce daha az hem de politip tanelerinin daha ufak olduğu görülür. Çok fazlı sistemlerde, farklı fazların kırıcılık indekslerinin farklı olması nedeniyle malzeme üzerine gelen ışığın malzeme içerisinde kırılarak ilerlemesinden dolayı, gelen ışığın şiddeti malzeme üzerinde yol aldıkça azalmaktadır [10]. Şekil 5.4'te Dy^{+3} katkılı numunelerinin dalga sayısına kıyasla

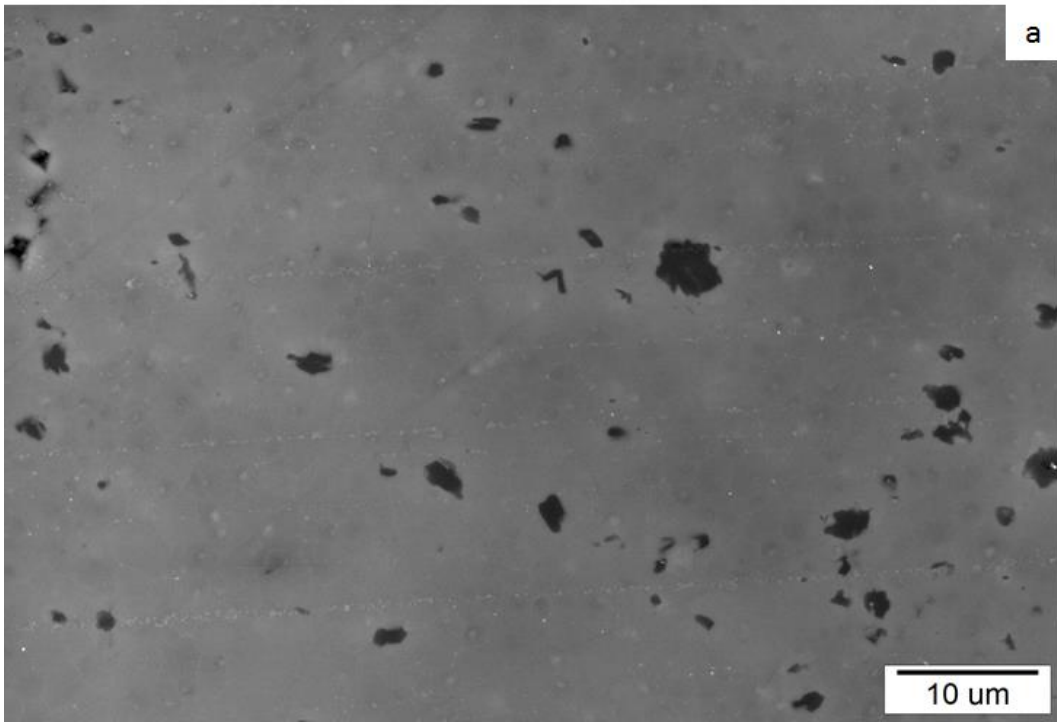
% geçirgenlik değerlerini gösteren FTIR grafikleri görülmektedir. Bu grafik üzerinden Dy2010 ve Dy2020 kompozisyonlarının geçirgenlik değerleri kıyaslandığında, Dy2020 kodlu kompozisyonun geçirgenlik değerlerinin her dalga sayısında daha yüksek olduğu görülür. İki numune arasındaki geçirgenlik farkını mikroyapılarındaki değişiklikler belirlemiştir. Hegzagonal kristal yapıya sahip transparan çok kristalin malzemelerde çift kırılma (birefringence) gözlemlendiği için tane boyutu ile geçirgenlik ters orantılı bir ilişki içerisinde [10]. Dy2010 kodlu numune morfolojisinde Dy2020 kodlu numuneye kıyasla daha uzun tanelerin oluşu da optik geçirgenliğinin neden daha düşük olduğunu açıklayan bir başka sebep olarak gösterilebilir.



Şekil 5.4. (a-kırmızı) Dy2020, (b-mavi) Dy2010 ve (c-yeşil) Dy1212 kodlu numunelerin ~0,3mm kalınlıktaki dalga sayısı değişimine bağlı yüzde (%) geçirgenlik değerinin gösterimi.

Dy1212 kodlu numuneye ait SEM görüntüleri **Şekil 5.5**'te gösterilmiştir. Mikroyapılar incelendiğinde eş eksenli tanelerin mevcudiyeti gözlemlenirken çok az miktarda poroziteye rastlanmıştır. **Şekil 5.5-a**'da görülen çizikler ve tane çıkmaları parlatma esnasında oluşmuştur. Dy1212 kompozisyonunda SEM

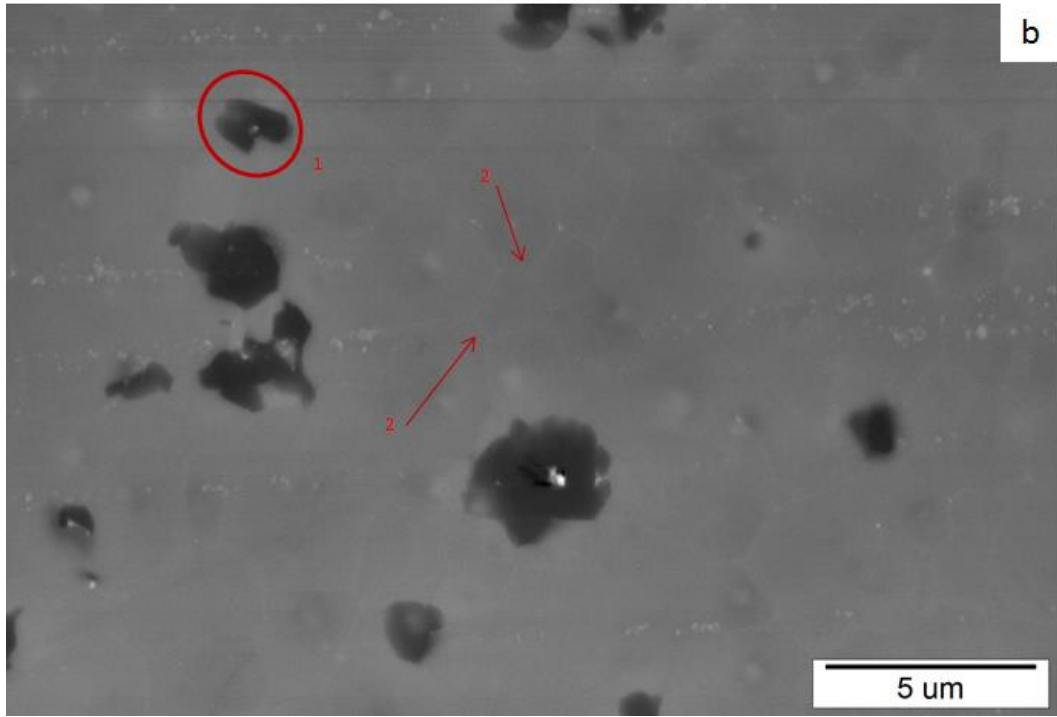
görüntülerinden anlaşılabacağı gibi Dy2010 ve Dy2020 kodlu numunelere kıyasla sistemde uzamış taneler veya tane sınırlarında ya da tane birleşim noktalarında camsı faz yoktur. Bu da sinterleme esnasında kompozisyonda kullanılan katkı maddesinin tümünün α -SiAlON yapısına girerek tane sınırlarında kalmadığını gösterir. 10000x büyütme ile elde edilen Şekil 5.5-b'ye bakıldığında **2** numara ile işaretlenmiş noktalarda tane sınırları daha açıkça görülür. **1** numara ile işaretlenmiş bölgede sistemdeki ikinci faz gösterilmiştir. Dy1212 kodlu numuneye ait faz analizi sonucu elde edilen XRD grafiği **Şekil 5.2**'de yer almaktadır.



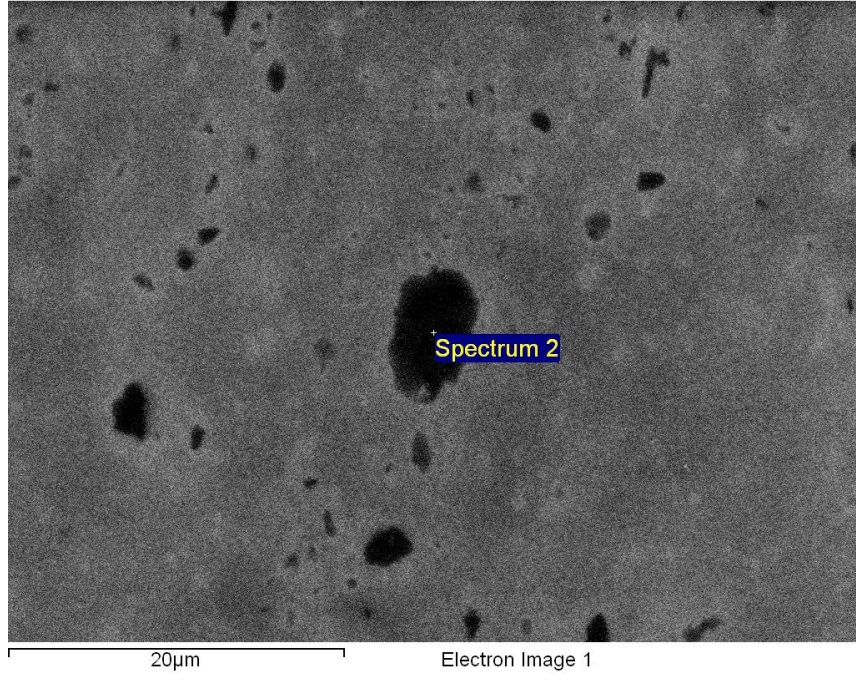
Şekil 5.5. Dy1212 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)5000x, (b)10000x,

EDX analizi ile Dy1212(B) numunesi içerisindeki ikincil fazların tespiti yapılmıştır. **Şekil 5.6. (a)**'da gösterilen koyu renkli faz (spectrum 2 noktasın) üzerine yapılan EDX analizi sonucu bölgede bulunan elementlerin göreceli yoğunlukları **şekil 5.6. (b)**'deki grafikte gösterilmiştir. **Şekil 5.7 (a)**'da gösterilen koyu renkli faza kıyasla daha açık renkli olduğu gözlenen faz bölgesi (spectrum 3 noktası) üzerine yapılan EDX analizi sonucu bölgede bulunan elementlerin göreceli yoğunlukları **şekil 5.7. (b)**'deki grafikte gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre koyu

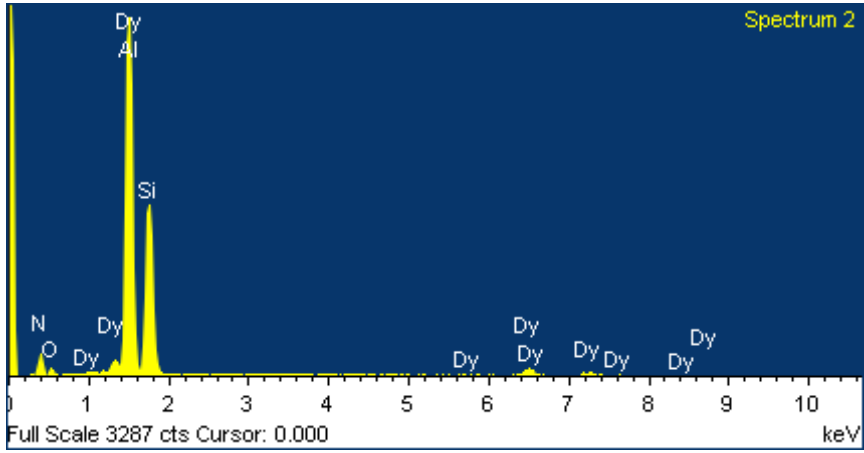
renkli fazın kıyasla daha açık renkli olan faza göre çok daha fazla Al içerdiği, açık renkli fazın ise silisyumca daha zengin olduğu söylenebilir. B numunesi içerisindeki sinterleme sırasında çözünemeyen Si_3N_4 tanesi üzerine yapılan EDX analizi şekil 1.12’de yer almaktadır. Yapılan çizgi analizi sonucu çizgi üzerinde yer alan elementlerin yoğunlukları şekil 1.12 (b)’de yer alan grafikte gösterilmiştir.



Şekil 5.5.(devamı) Dy1212 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)5000x, (b)10000x,

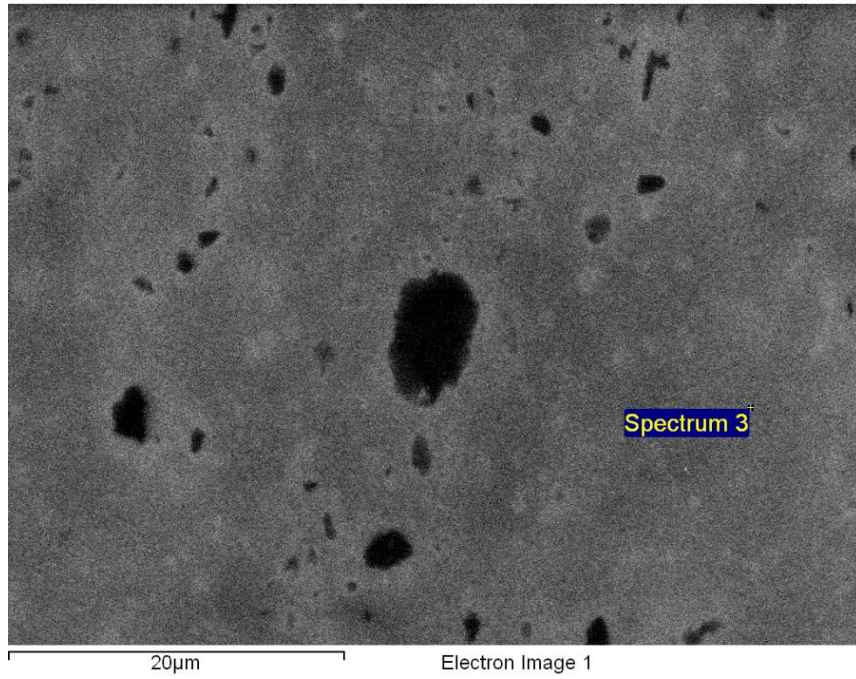


(a)

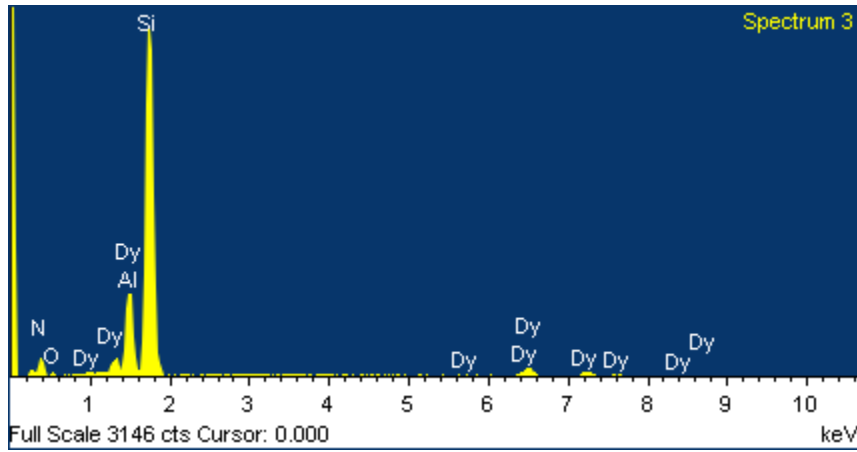


(b)

Şekil 5.6. (a) B numunesi üzerine EDX nokta analizi yapılan bölge (b) Bölgede bulunan elementlerin yoğunlukları

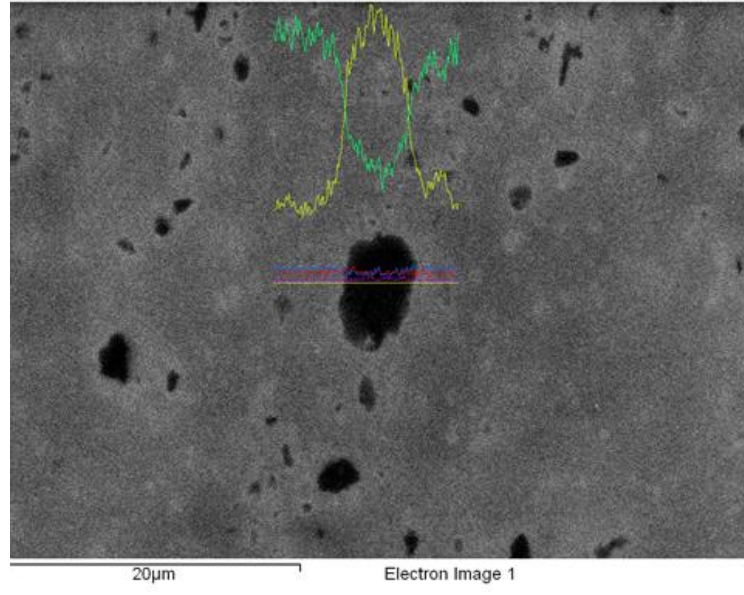


(a)

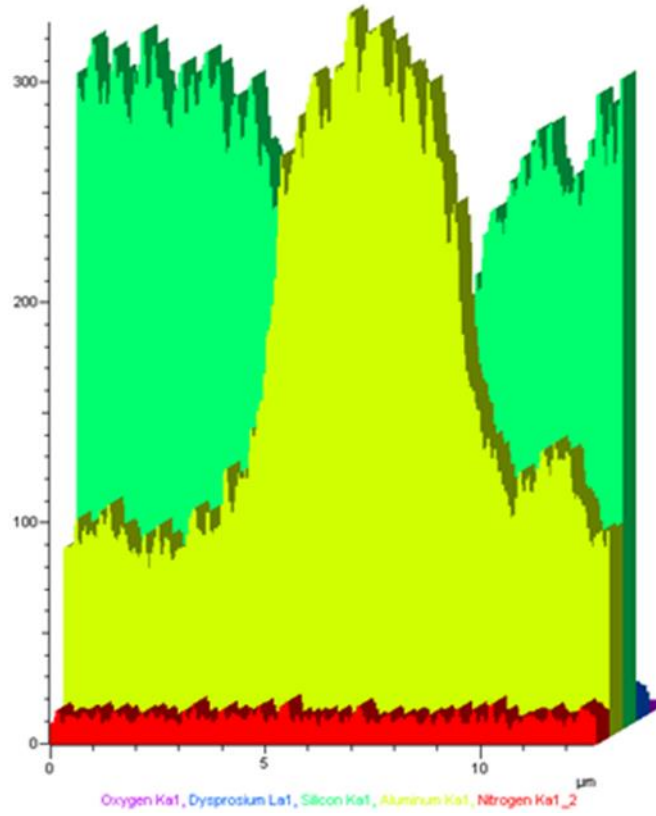


(b)

Şekil 5.7. B numunesi üzerine EDX nokta analizi yapılan bölge (b) Bölgede bulunan elementlerin yoğunlukları

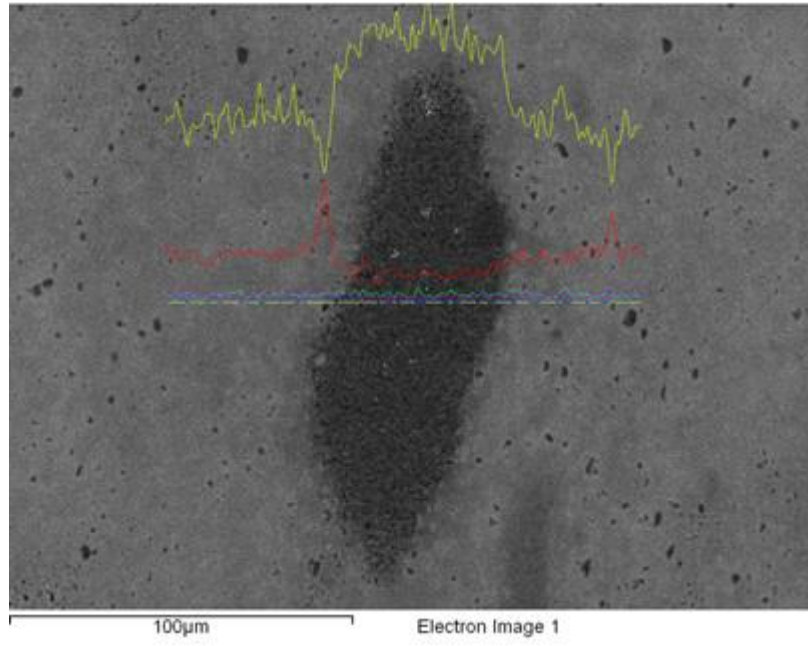


(a)

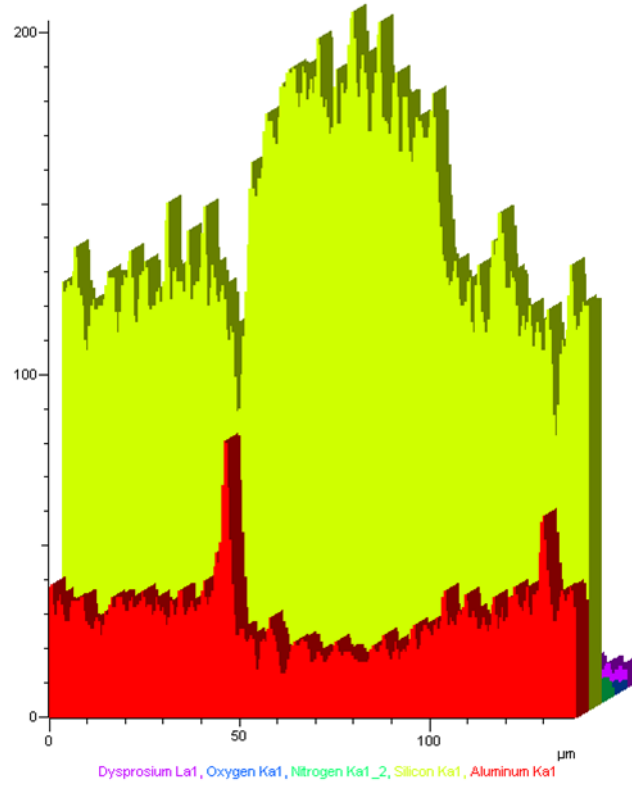


(b)

Şekil 5.8. (a) B numunesi üzerine EDX nokta çizgi yapılan bölge (b) Bölgede bulunan elementlerin yoğunlukları.

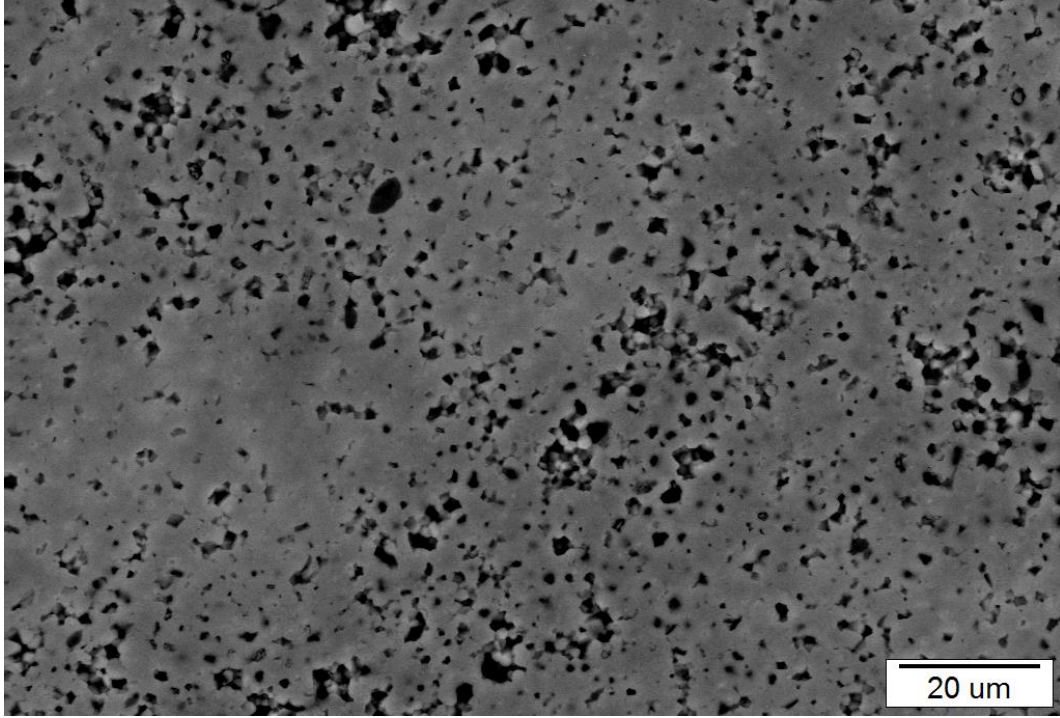


(a)



(b)

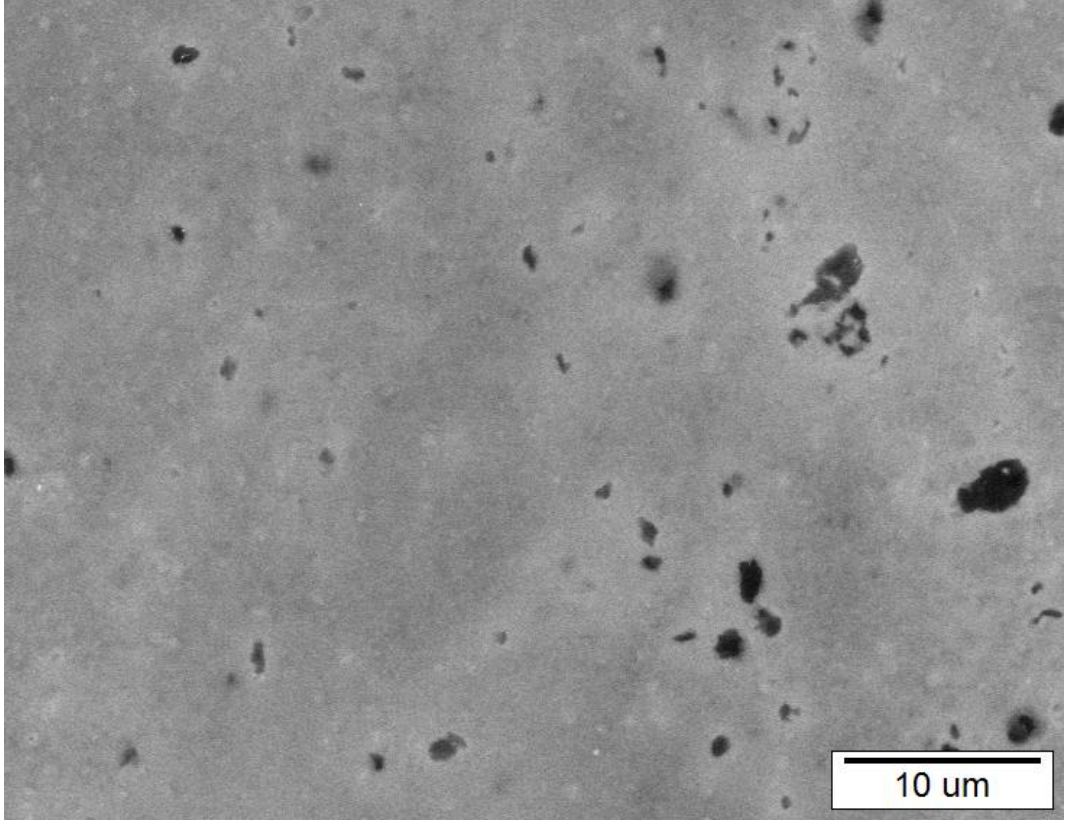
Şekil 5.9. (a) B numunesi üzerine EDX nokta çizgi yapılan bölge (b) Bölgede bulunan elementlerin yoğunlukları.



Şekil 5.10. Dy1010(N) kodlu numunenin 2500x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüsü.

Şekil 5.10'da Dy1010(N) kodlu numunenin 2500x büyütmede çekilen SEM görüntüsü, *Şekil 5.11*'de Dy1010 kodlu numunenin 5000x büyütmede çekilen SEM görüntüsü yer almaktadır. *Çizelge 2.2*'deki yoğunluk değerlerine bakıldığında her iki numunenin de yoğunluk değerleri düşüktür. Dy1010(N) kodlu numune uygulanan sinterleme koşulları ile yoğunlaştırılamadığı için sinterleme sıcaklığı 1800°C'ye çıkarılarak ikinci bir sinterleme çalışması yapılmıştır. Böylece daha az poroziteye ve kıyasla daha yüksek yoğunluğa sahip Dy1010 numunesi üretilmiştir.

Ancak yine de 75sn bekleme süresi Dy1010 kodlu numunenin tam olarak sinterlenmesi için yeterli gelmemiştir. Bu kompozisyona sahip numunelerin sinterlenmesi için daha yüksek sıcaklıkta ve daha uzun bekleme sürelerinde çalışılmalıdır. Fakat SPS cihazında meydana gelen arıza nedeniyle bu yüksek koşullarda çalışılamamıştır.



Şekil 5.11. Dy1010 kodlu numunenin 5000x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüsü.

Işığın katı bir malzeme üzerinden geçişi esnasında, malzemenin kalınlık ile geçirebileceği ışığın şiddeti arasındaki ilişki denklem 5.1 ve 5.2'deki gibi açıklanır [12].

Uzun yönde bir çubuğun emilim/yayılımı:

$$e_h = 1 - e^{-Kx} \quad (\text{Eşitlik 5.1})$$

Formüldeki K emilim sabitidir. Kısa yönün uzun yönün yarısı uzunlukta olduğunu varsayarsak kısa yöndeki emilim/yayılım:

$$e_v = 1 - e^{-Kx/2} \quad (\text{Eşitlik 5.2})$$

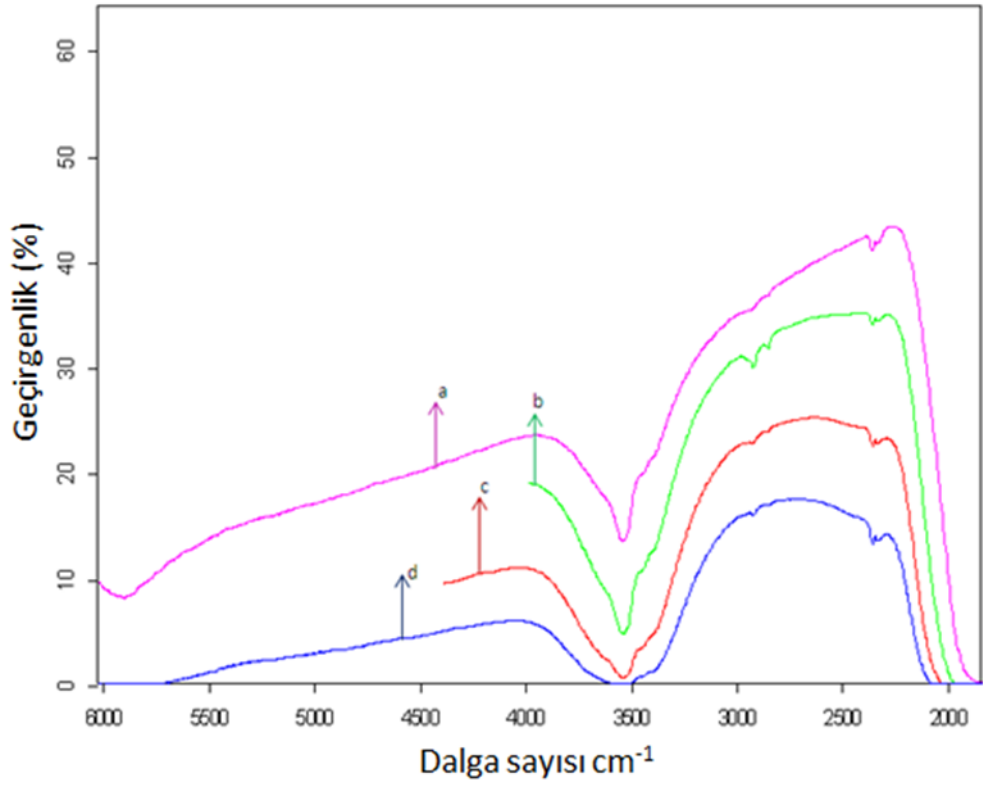
Eğer tabaka optik olarak kalınsa, yani geçirgen değilse ışınının hangi yönden geldiği ve hangi yöne yayıldığı önemli değildir, $Kx \rightarrow \infty$ $e_v = e_h$ verir. Ancak eğer tabaka optik olarak inceyse, $Kx \rightarrow 0$ $e_v \approx e_h/2$ olur [12].

Bu nedenle çalışma kapsamında sinterlenen tüm numuneler her iki yüzeylerinden de taşlanarak inceltilmiş ve belirli kalınlıklarda FTIR spektrometresi ile dalga sayısına karşılık yüzde geçirgenlik değerleri kaydedilmiştir. **Çizelge 5.4.**'te Dy⁺³ katkılı numunelerin inceltildikleri kalınlıklar için gözlemlenen en yüksek geçirgenlik değerleri verilmiştir. Bunun yanı sıra numunelerin ölçüm yapılan dalga sayısı aralığında sahip oldukları kızılötesi geçirgenliğin daha açıkça gösterilmesi amacıyla, belirli kalınlıklardaki karşılaştırmalı FTIR grafikleri de yer almaktadır. Dy2010, Dy1212 ve Dy2020 kodlu numunelerin kalınlığa bağlı kızılötesi geçirgenliklerinin gösterildiği grafikler sırasıyla **Şekil 5.12, 5.13** ve **5.14**'te yer almaktadır. Katkı maddesi olarak Dy⁺³ içeren kompozisyonlarla hazırlanmış tüm numunelerin geçirgenlik eğrilerinde 3540cm⁻¹'de 6H_{15/2}→6H_{11/2} elektan geçişinden

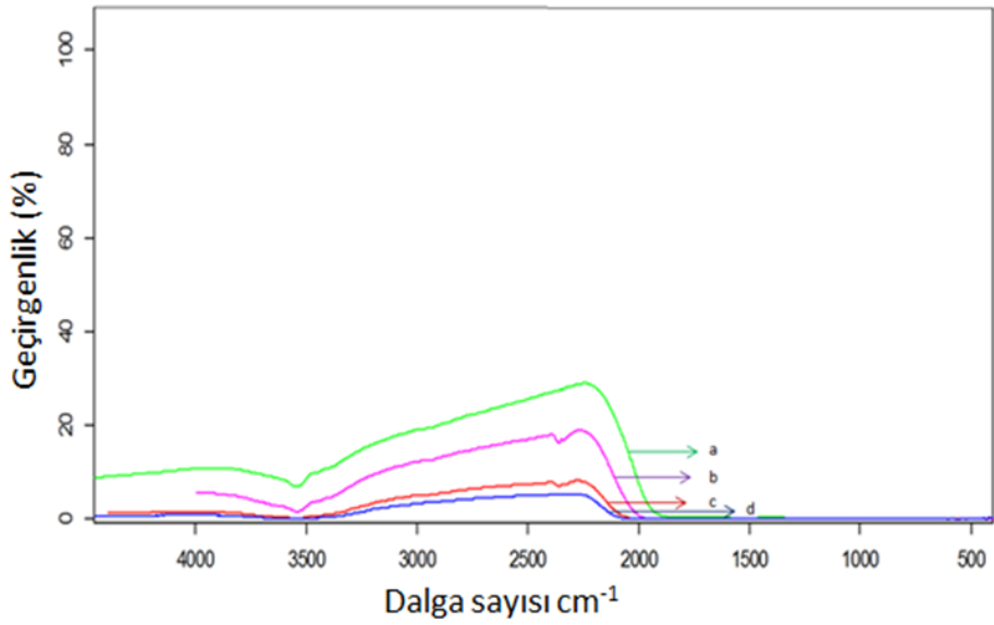
kaynaklı soğurma piki görülmektedir. Numunelerin ~0,3mm kalınlıktaki optik geçirgenliklerinin gösterilebilmesi için de **Şekil 5.15**'te fotoğrafları yer almaktadır.

Çizelge 5.4 Dy⁺³ katkılı numunelerin çeşitli kalınlıklarda ölçülen yüzde geçirgenlik değerleri.

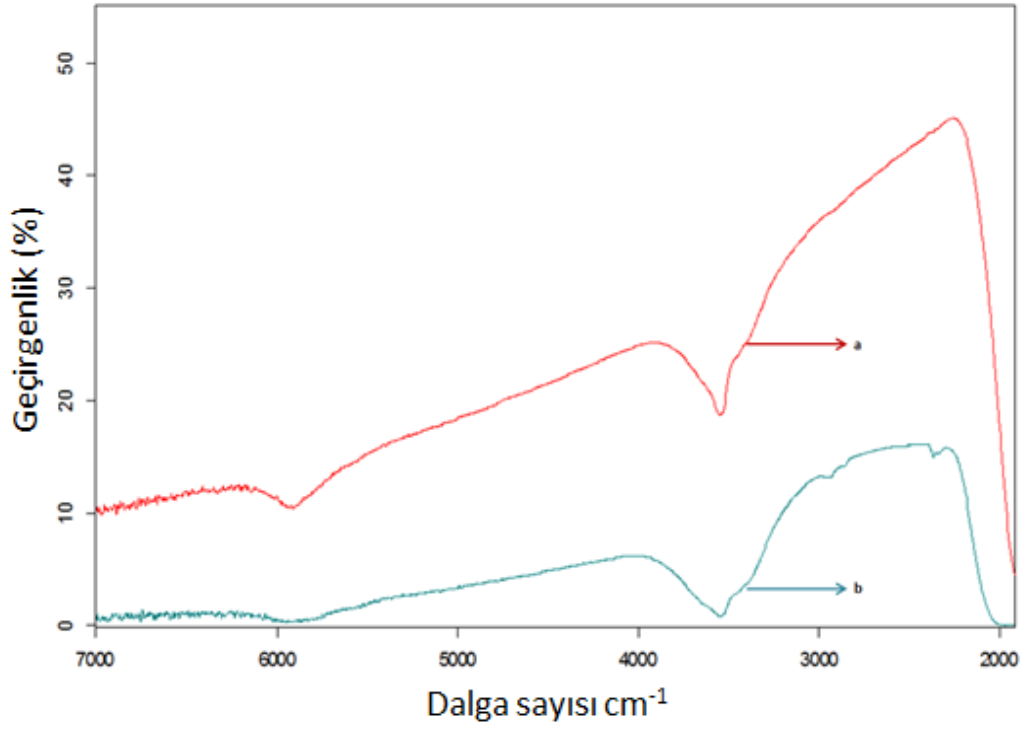
Numune Kodu	Numune Kalınlığı (mm)							En yüksek geçirgenlik (%)
	3 mm	2,6 mm	2 mm	1,5 mm	0,8 mm	0,5 mm	0,3 mm	
Dy2010(Z2)	-	-	16,2	24,8	34,1	-	43,2	
Dy2010(W2)	-	-	17,35	26,5	39,62	-	44,60	
Dy2010(İ)	-	7,7	-	12	21	36	45,6	
Dy1212(B)	2,3	-	-	-	-	-	-	
Dy1212(C)	-	3,96	-	-	-	-	-	
Dy1212(E)	-	9,61	-	-	-	-	-	
Dy1212(G)	0	-	-	-	-	-	-	
Dy1212(D2)	-	-	6,27	9,93	19,5	-	28	
Dy2020	-	0	-	16	22	31	45,07	
Dy1010	-	0	-	-	-	-	-	



Şekil 5.12. Dy2010 kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-pembe,~0,3mm), (b-yeşil,~0,8mm) , (c-kırmızı,~1,5mm)ve (d-mavi , ~2mm).



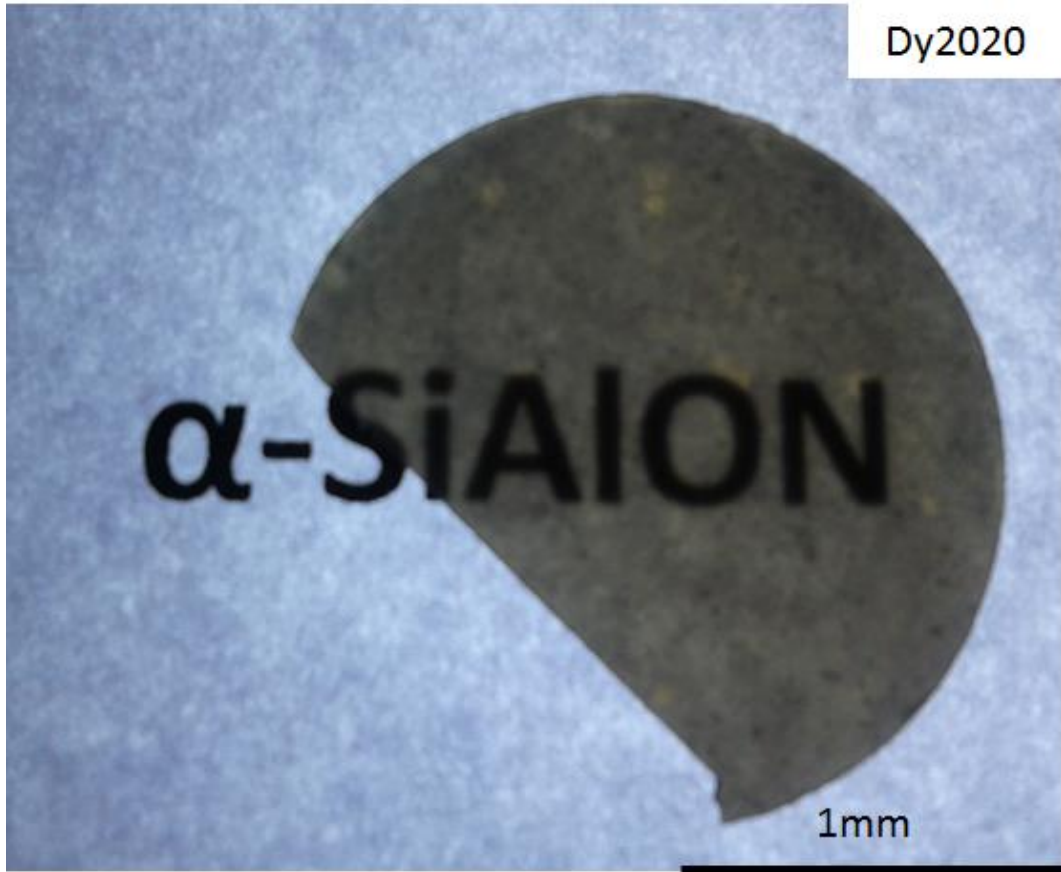
Şekil 5.13. Dy1212 kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-yeşil,~0,3mm), (b-mor,~0,8mm) ,(c-kırmızı,~1,5mm)ve (d-mavi , ~2mm).



Şekil 5.14. Dy2020 kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-kırmızı,~0,3mm), (b-mavi,~1,5mm).



Şekil 5.15. Dy⁺³ katkılı numunelerin ~0.3mm kalınlıkta çekilmiş fotoğrafları



Şekil 5.15. (Devamı) Dy^{+3} katkılı numunelerin ~0.3mm kalınlıkta çekilmiş fotoğrafları.

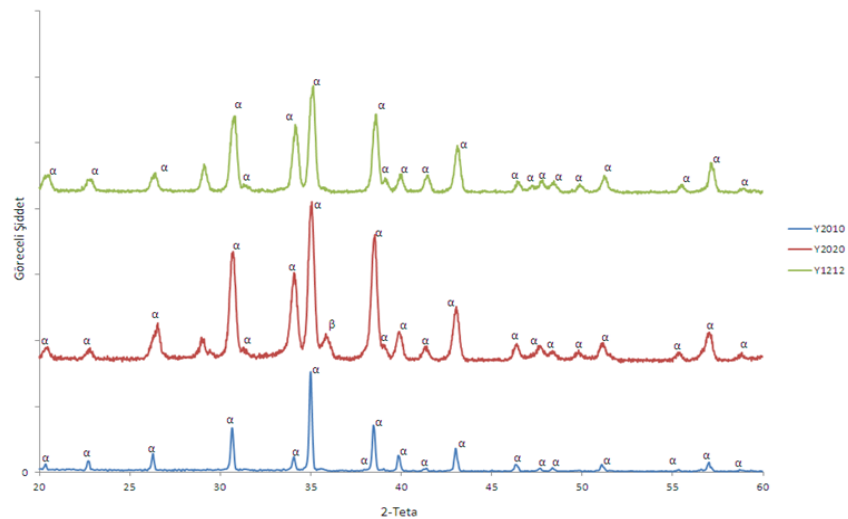


Şekil 5.15. (Devamı) Dy⁺³ katkılı numunelerin ~0.3mm kalınlıkta çekilmiş fotoğrafları

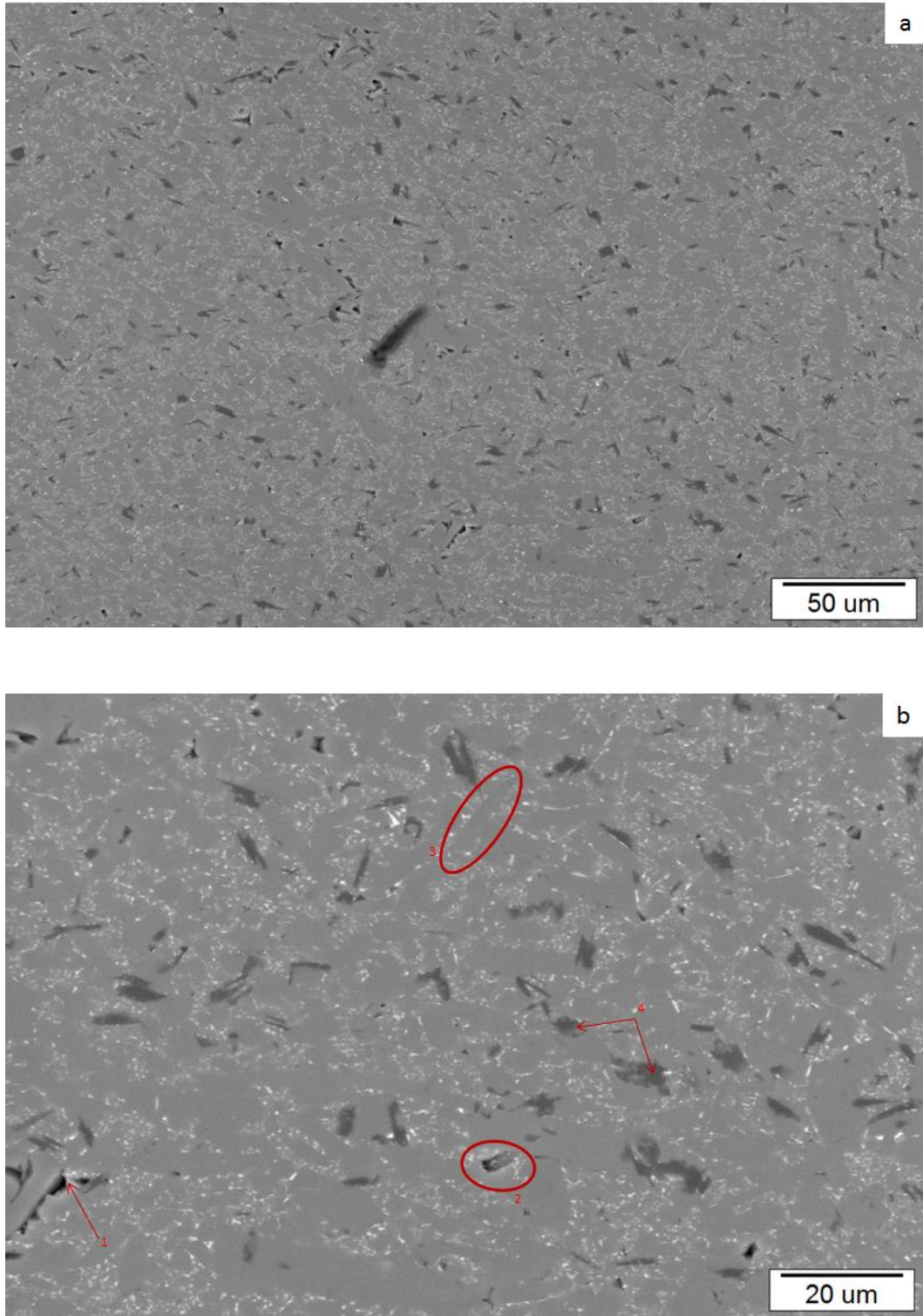
5.2.2. Y^{+3} katkılı trasparan α -SiAlON seramikler

Y2010, Y1212, Y2020 ve Y1010 kodlu numunelerin farklı noktalarından ve farklı büyütmelelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri sırasıyla **Şekil 5.17., 5.18., 5.20. ve 5.21.** 'de verilmiştir.

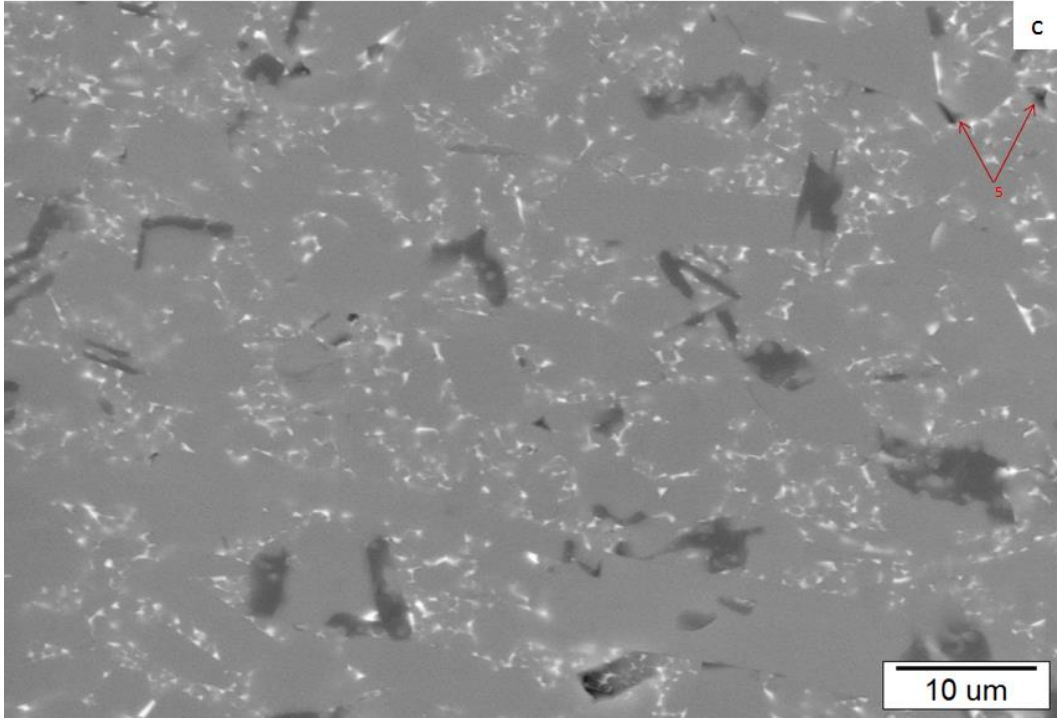
Y2010 kodlu numunenin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, aynı $m=2$ ve $n=1$ oranlarına sahip Dy-SiAlON seramiklerine kıyasla (Dy2010) , uzamış tanelerin hacimce çok daha fazla ancak yuvarlak tanelerin boyutlarının yaklaşık 1-2 μ m daha düşük bunun yanı sıra camsı faz miktarının daha az olduğu görülmektedir. Sistemde çok az da olsa porozite mevcuttur. SEM numunesi hazırlanırken kaba parlatma diski kullanıldığı için numune yüzeyinde derin ezikler meydana gelmiştir. Meydana gelen deformasyon 2500x ile çekilen **Şekil 5.17-b'de 2** ile işaretlenen bölgede görülebilir. Aynı nedenle numune yüzeyinde yer yer tane çıkması görülmüştür. Y2010 numunesinde de Dy^{+3} katkılı numunelerde olduğu gibi AlN-politipleri gözlenmiştir. Y2010 mikroyapısı ve D2010 kodlu numunelerin mikroyapısı aynı büyütmeden (5000x) elde edilen görüntüler üzerinden karşılaştırılırsa, her iki numunede de var olan ikincil fazların Y2010 numunesinde homojen olarak dağılmış ve daha küçük tane boyutuna sahip olduğu görülecektir.



Şekil 5.16. Sinterlenen SiAlON seramiklerinden Y2020, Y2010 ve Y1212 kodlu numunelere ait XRD desenleri.



Şekil 5.17. Y2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)1000x, (b)2500x



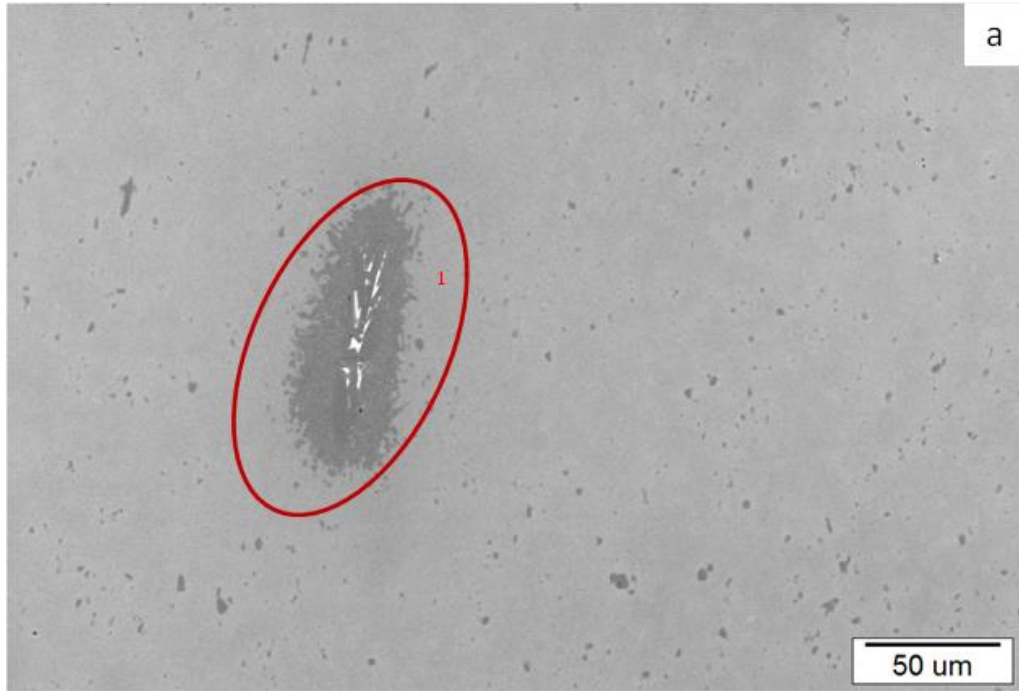
Şekil 5.17(devamı). Y2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, ,(c)5000x

Y1212 kodlu numunenin mikroyapı görüntüleri **Şekil 5.18.'de** yer almaktadır. Bu görüntüler incelendiğinde; $m=1.2$ ve $n=1.2$ oranlarına sahip Dy katkı SiAlON seramiklerinde olduğu gibi kompozisyon içeriğindeki oksit miktarı diğer kompozisyonlara kıyasla daha az olduğu için tane sınırlarında ve tane birleşim noktalarında camsı faz yoktur. Bu nedenle renk farkı yaratılamadığından tane sınırları çok zor görülmektedir. **3** ile işaretlenmiş noktada tane sınırı gösterilmiştir. Sistemde porozite mevcut olmamasının yanı sıra, sinterleme esnasında bazı nitrür kaynağı ham maddelerin tamamen çözünemediği ve yapıda kaldığı **Şekil 5.18-a'da 1** ile işaretlenen bölgede gösterilmektedir. **Şekil 5.18-b'de 2** ile işaretlenen bölgede sistemde mevcut olan ikincil faz gösterilmiştir. Y1212 numunesi, Y2010 numunesi ile aynı sıcaklık, bekleme süresi ve basınç altında sinterlenmiş olmasına rağmen mikroyapılar karşılaştırıldığında Y1212 numunesinde uzamış tanelerin çok daha az ve bu tanelerin boy-en oranlarının Y2010 numunesindeki mevcut uzamış tanelere kıyasla çok daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. **Şekil 5.18'-b'de 4** ile işaretlenmiş noktada uzamış bir tane gösterilmiştir. Yapısında Y2010 numunesine kıyasla daha düşük boy-en oranına

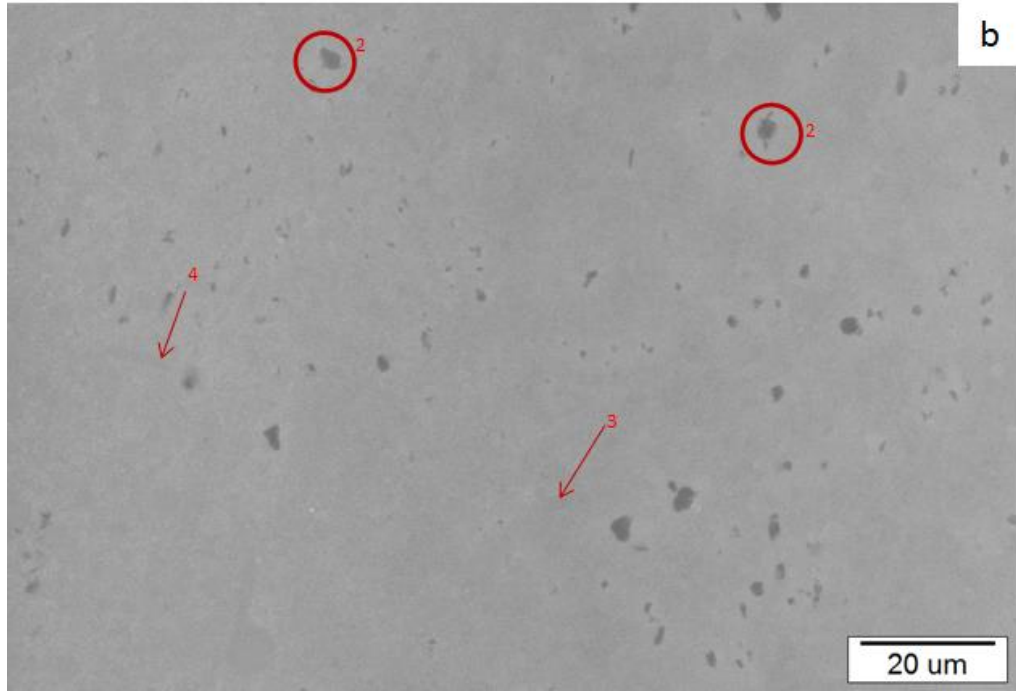
sahip ve daha az uzamış tanenin olması, tane sınırlarında neredeyse hiç camsı faz bulunmaması, ortalama tane boyutunun yine Y2010 numunesine kıyasla çok daha düşük olması nedeniyle Y1212 kompozisyonunun kızılötesi geçirgenlik değerleri Y2010 numunesine ait değerlere kıyasla daha yüksektir. **Çizelge 5.5.'te** de görülebileceği gibi Y2010 numunesinin ulaştığı en yüksek geçirgenlik %33,3 iken Y1212 numunesi %36,98 değerine ulaşmıştır.

Çizelge 5.5. Y^{+3} katkılı numunelerin çeşitli kalınlıklardaki yüzde geçirgenlik değerleri.

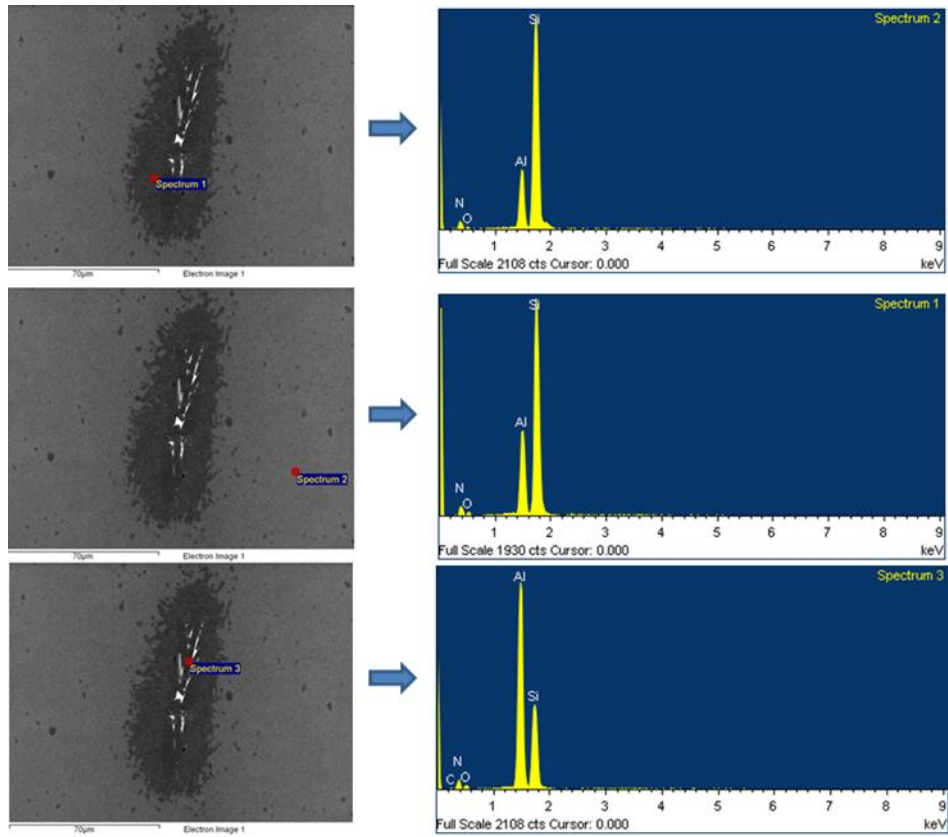
Numune Kodu	Numune Kalınlığı (mm)							En yüksek geçirgenlik (%)
	3 mm	2,6 mm	2 mm	1,5 mm	0,8 mm	0,5 mm	0,3 mm	
Y2010(S)	-	-	-	11,66	-	-	33,3	
Y1212(M)	-	15,28	-	17,12	22,20	-	36,98	
Y2020(K)	-	10,7	-	13,5	16,22	-	26,19	
Y1010	-	0	-	-	-	-	-	



Şekil 5.18. Y1212 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)1000x, (b)2500x.



Şekil 5.18. (Devamı) Y1212 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)1000x, (b)2500x.



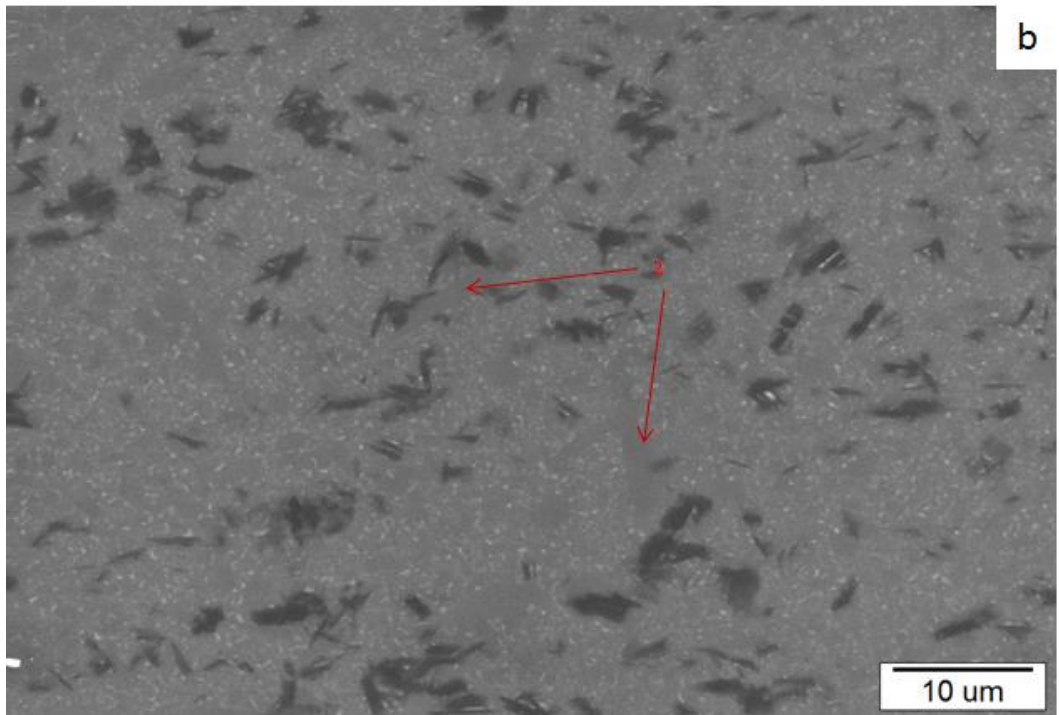
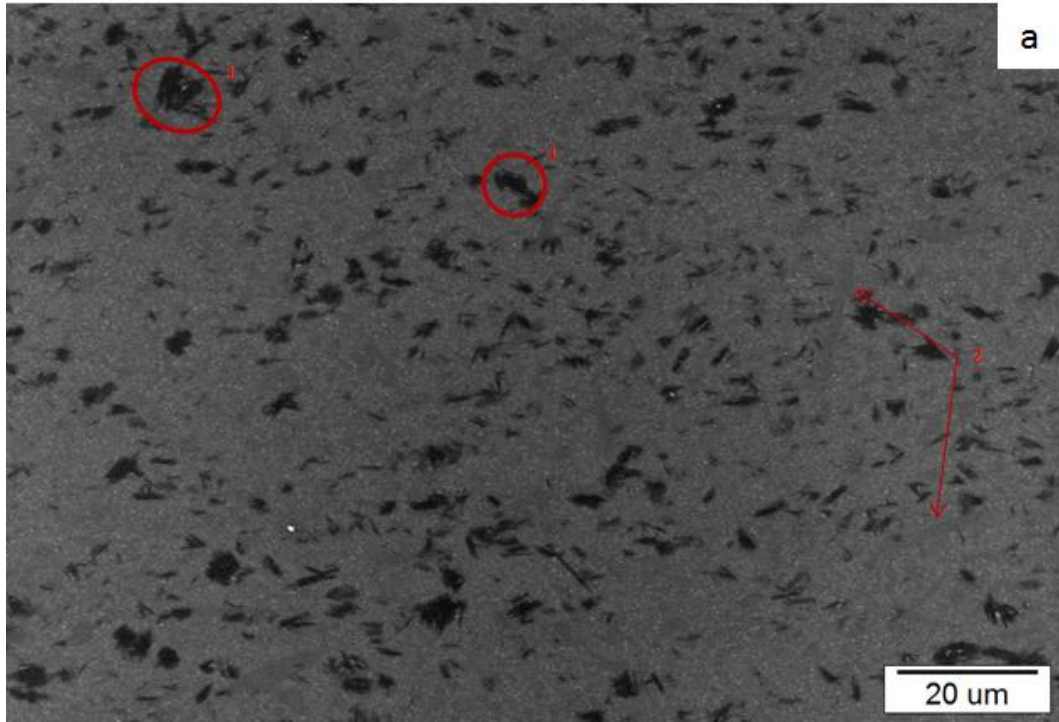
Şekil 5.19. Y1212 kodlu numunenin EDX analiz sonuçları

Şekil 5.12’de yer alan XRD desenlerinde AlN-politip fazı’nın karakteristik desenleri görülmediği için EDX çalışmaları ile ikincil fazın elemental içeriği incelenmiştir. Y1212 kodlu numunenin EDX analiz *Şekil 5.18-a’da 1* ile işaretlenen bölge üzerinde gerçekleştirilmiştir. *Şekil 5.19’da* yer alan EDX analizi sonuç grafiklerine bakıldığında, AlN-politip fazının α -SiAlON faz bölgesine kıyasla ağırlıkça daha fazla Al içerdiği gösterilmiştir. *Çizelge 5.6.’de* analiz yapılan bölgelerdeki elementlerin ağırlıkça yüzdeleri yer almaktadır.

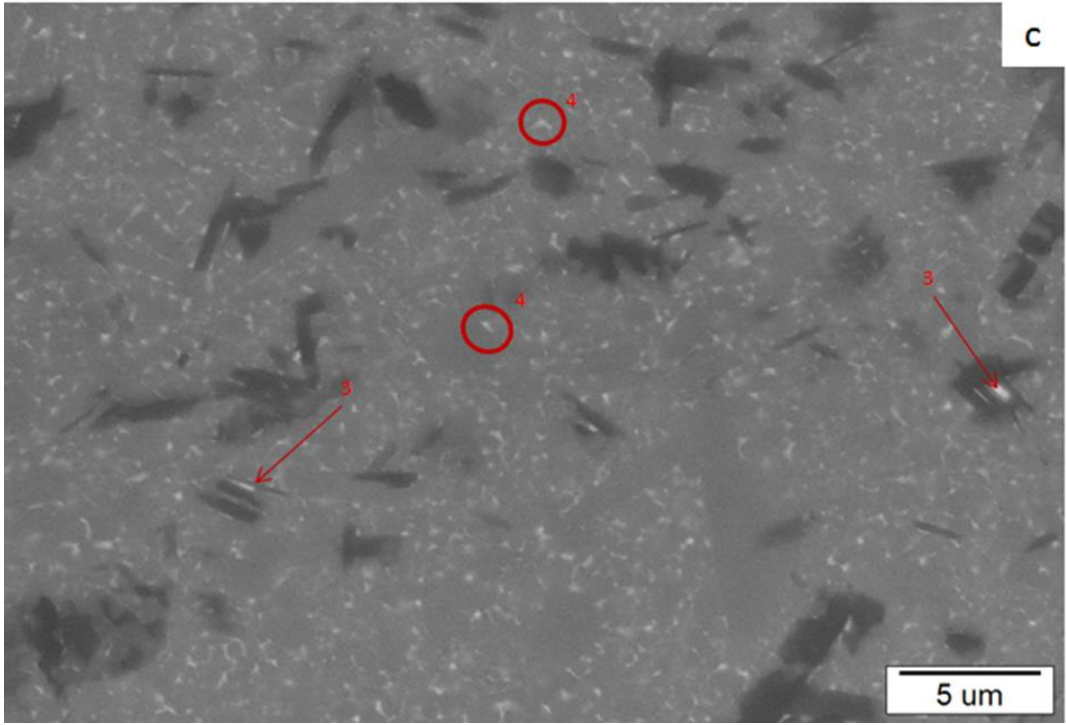
Çizelge 5.6. Farklı faz bölgelerindeki elementlerin (%) ağırlıkça oranları.

	Element (% ağırlık)			
	N	O	Al	Si
Spektrum 1	35,18	9,04	12,98	42,81
Spektrum 2	35,94	6,63	10,18	47,25
Spektrum 3	31,50	10,20	33,15	25,15

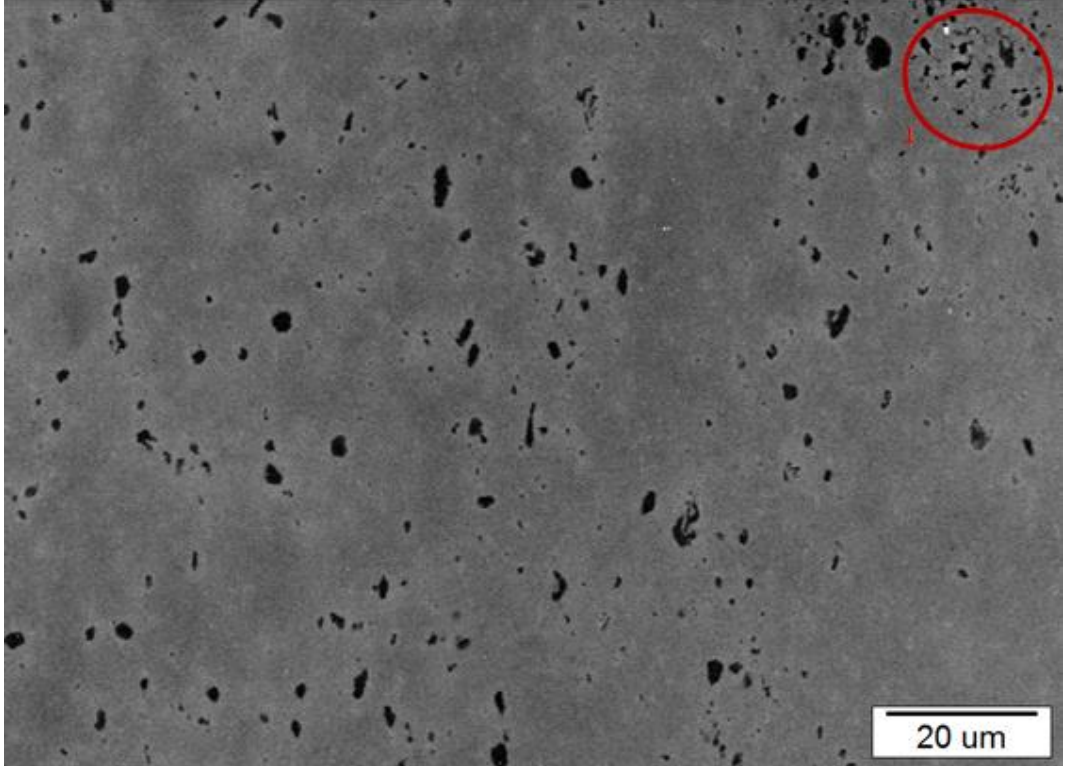
Y2020 kodlu numunenin mikroyapı görüntüleri *Şekil 5.20’de* verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde; ikincil fazların mevcudiyeti *Şekil 5.20-a’da 1* ile işaretlenen bölgelerde görüldüğü gibi dikkat çekicidir. Sinterleme katkısı olarak Y^{+3} ’ün seçildiği diğer kompozisyon numuneleri ile karşılaştırılacak olursa Y2020 çok daha fazla ikincil faz içermektedir. Y2020 numunesinde de uzamış taneler mevcuttur, *Şekil 5.20-a ve b’de 2* ile bazı uzamış taneler işaretlenmiştir. Tane sınırlarında ve tane birleşim noktalarında camsı faz görülmektedir. *Şekil 5.20-c’de* üçlü tane birleşim noktalarında yer alan camsı faz *4* ile numaralandırılmış bölgelerde daha açıkça görülebilir. Sistemde porozite mevcut değildir. Y^{+3} katkılı Y2020 ve Y1212 kodlu numunelerden 100°C daha düşük sıcaklıkta, kompozisyon içeriğinde kıyasla daha fazla oksit olduğu için, sinterlenebilmiştir. Sistemdeki ikincil faz taneleri arasında kalan camsı faz *Şekil 5.20-c’de 3* ile işaretlenen noktalarda gösterilmiştir.



Şekil 5.20. Y2020 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)2500x, (b)5000x, (c)10000x

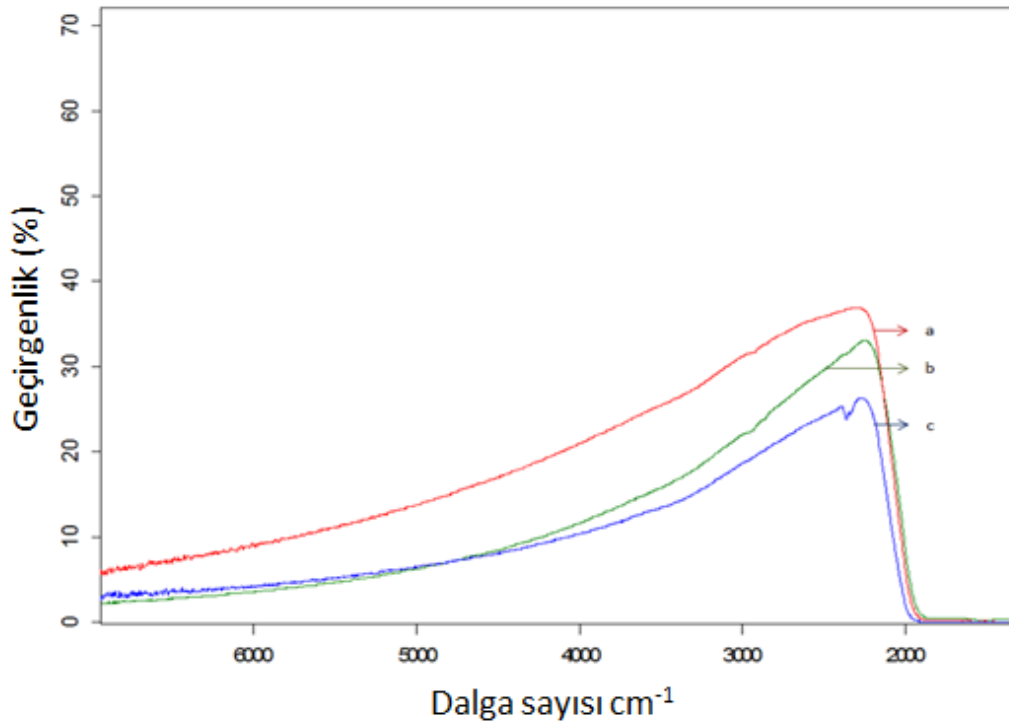


Şekil 5.20(devamı). Y2020 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)2500x, (b)5000x, (c)10000.



Şekil 5.21. Y1010 kodlu numunenin 2500x büyütmede taramalı elektron mikroskobu

Y1010 kodlu numunenin SEM görüntüsü **Şekil 5.21’de** yer almaktadır. Numunenin mikroyapısı incelendiğinde sinterlenmenin ve yoğunlaşmanın tam olarak gerçekleşmediği görülmektedir. **1** ile işaretlenen bölgede numunenin oldukça fazla porozite içerdiği gösterilmiştir. Bu nedenle de numunenin kızılötesi veya görünür dalga boyunda geçirgenliği mevcut değildir. Y^{+3} katkılı diğer 3 numuneye ait, aynı katkı maddesini içeren ancak kompozisyonları farklı olan Y- α -SiAlON seramiklerinin kızılötesi dalga boyunda, dalga sayısına karşılık gösterdikleri yüzde geçirgenlik değerlerini veren FTIR grafiği **Şekil 5.22’de** verilmiştir.



Şekil 5.22. (a-kırmızı) Y1212, (b-mavi) Y2020 ve (c-yeşil) Y2010 kodlu numunelerin ~0,3mm kalınlıktaki dalga sayısı değişimine bağlı yüzde (%) geçirgenlik değerinin gösterimi.

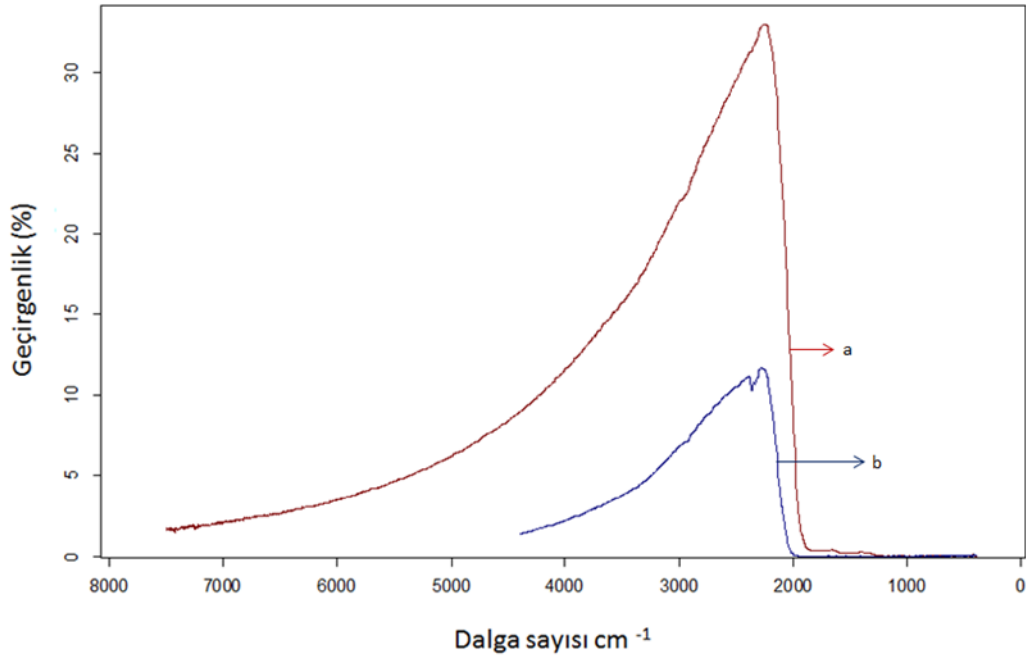
Grafikten de anlaşılabileceği gibi Y^{+3} katkılı numuneler arasında en yüksek geçirgenliğe Y1212 numunesi sahiptir. Bunun nedenleri;

- Y2010 numunesine kıyasla teorik yoğunluğu daha yüksektir.
- Başlangıç kompozisyonunda Y2010 ve Y2020 numunelerine kıyasla daha az oksit içeriği vardır, dolayısıyla sinterlenen Y1212 kompozisyonuna

sahip numunede tane sınırlarında ve tane kesişim noktalarında çok daha az camsı faz mevcuttur.

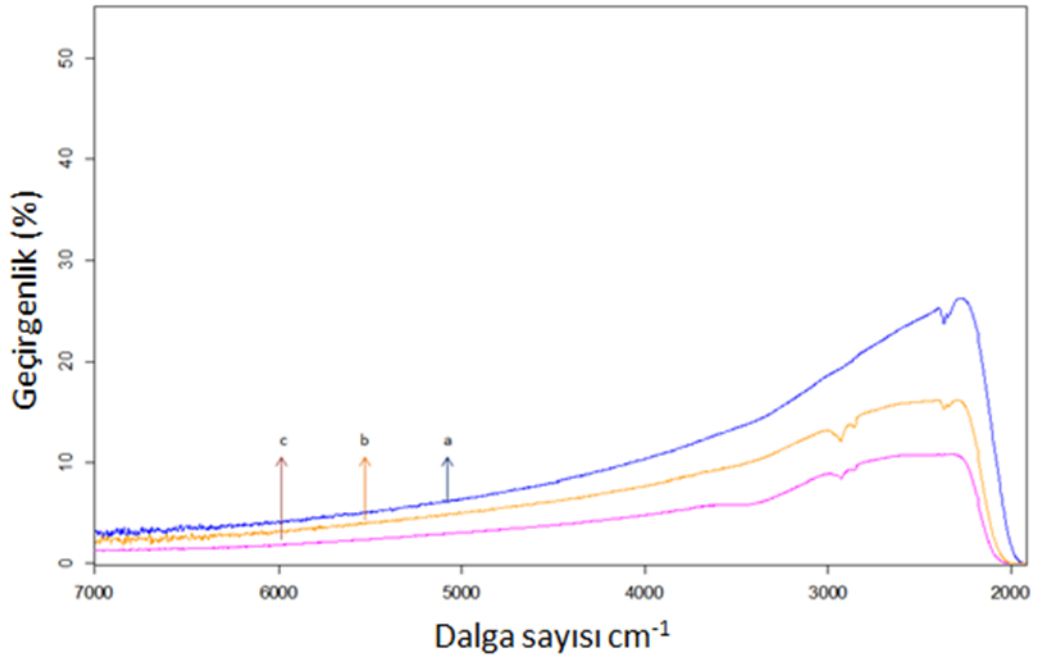
- Mikroyapıda neredeyse hiç uzamış tane görülmemektedir, bunun nedeni sinterleme katkısı olarak Y^{+3} 'ün kullanıldığı diğer kompozisyonlara kıyasla x değerinin daha düşük oluşudur.
- Diğer iki numuneye kıyasla yapısında çok daha az ikincil faz mevcuttur.

Y2010, Y1212 ve Y2020 kodlu numunelerin her iki yüzeylerinden taşlanarak inceltildikten sonra kalınlığa bağlı kızılötesi geçirgenlikleri FTIR ile elde edilmiştir. Bu grafikler sırasıyla **Şekil 5.23.**, **5.24.** ve **5.25.**'ta yer almaktadır. Tüm numunelerde kalınlık azaldıkça her dalda sayısı için geçirgenlik artmıştır. Numune kalınlığının azalmasıyla geçirgenliğin artması gerektiğini gösteren eşitlik **5.1** ve **5.2**'de yer almaktadır.

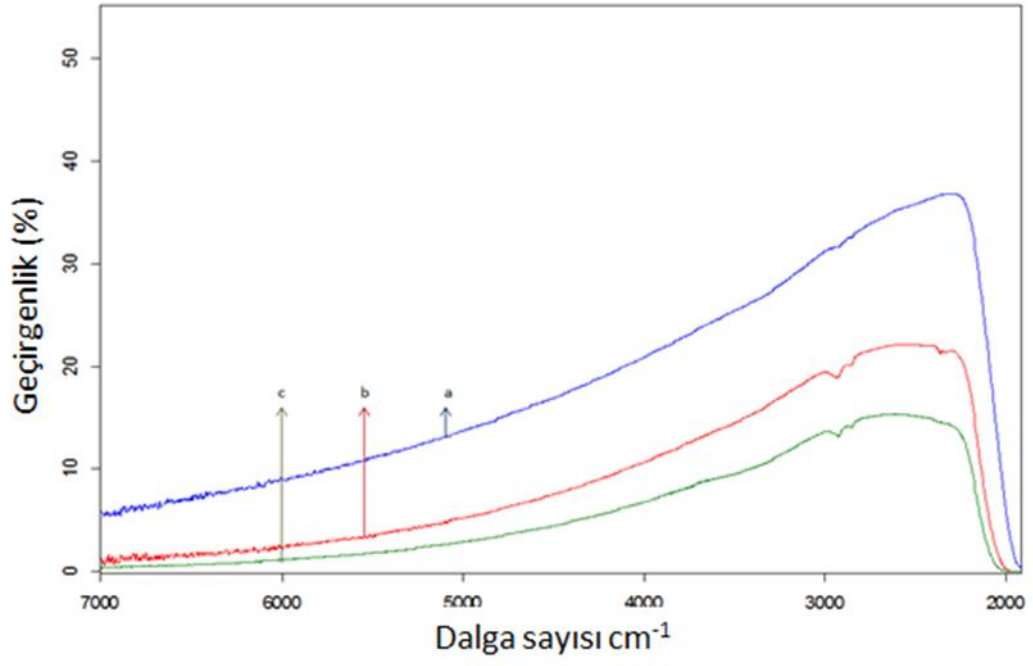


Şekil 5.23. Y2010 kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-kırmızı,~0,3mm), (b-mavi,~0,8mm) .

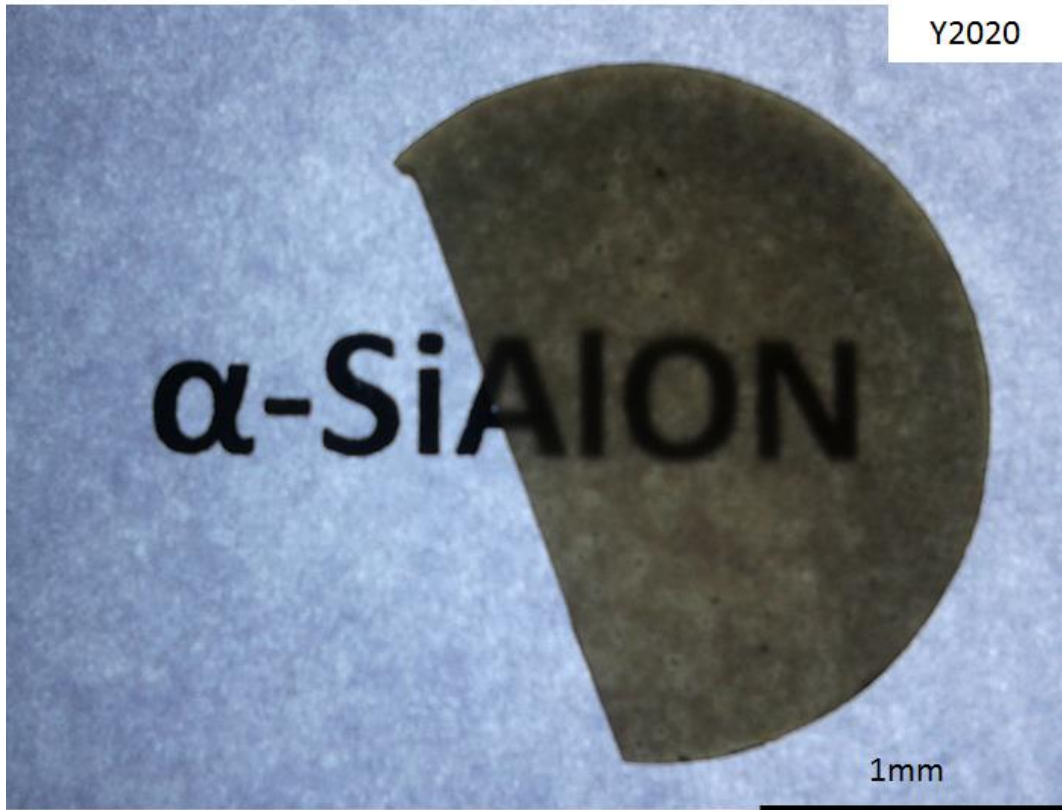
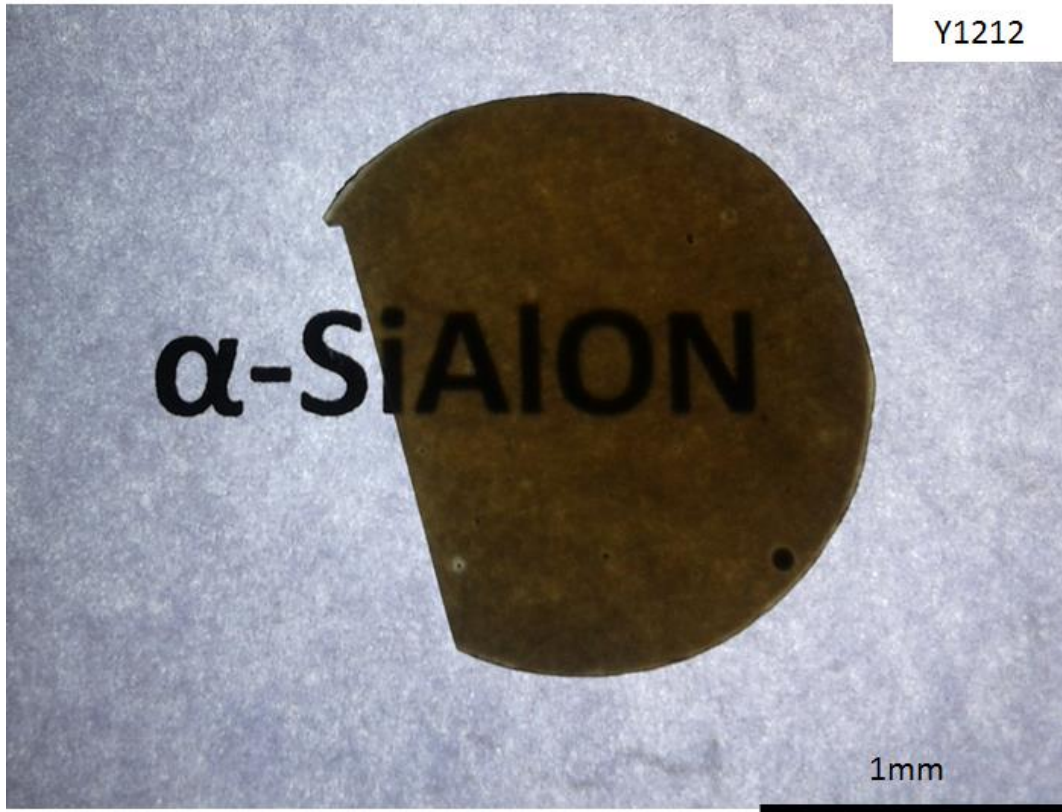
Y^{+3} katkılı Y2010, Y1212, Y2020 kodlu numunelerin görünür ışık geçirgenliklerini göstermek için çekilen fotoğraflar da aşağıda yer almaktadır. Fotoğraflara bakıldığında her üç numunenin de yaklaşık 0,3mm kalınlıkta oldukça iyi geçirgenlikleri olduğu görülecektir. Her üç numune için de üzerinde bulundukları metin açıkça okunabilir haldedir. Numunelerin renklerine dikkat edilirse Y1212 kompozisyonu sarı-yeşil, Y2010 gri ve Y2020'nin gri-yeşil olduğu, sadece katkı malzemesinin değil miktarının da α -SiAlON seramiklerinin renginde etkili olduğunu gösterir.



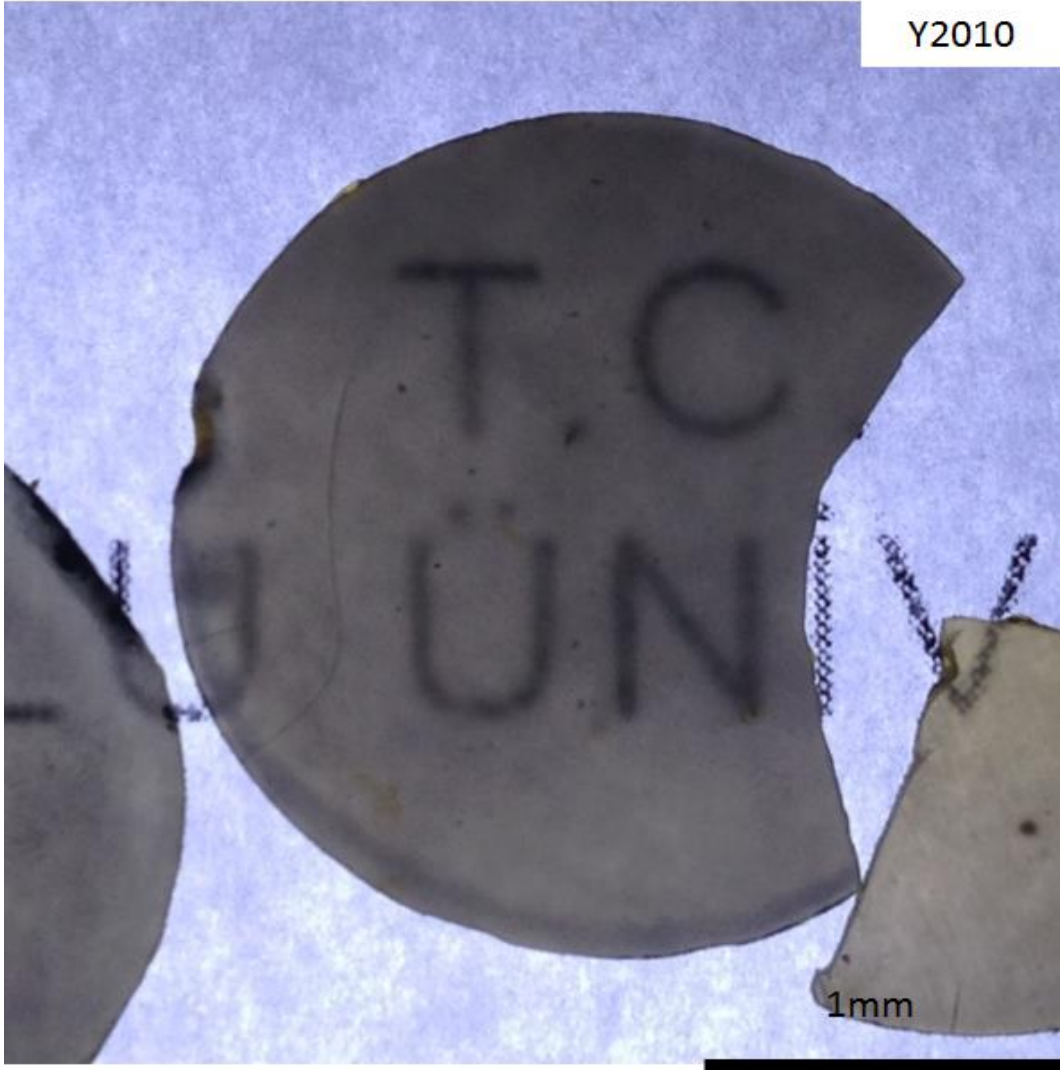
Şekil 5.24. Y2020 kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-mavi, 0,3mm), (b-sarı, ~0,8mm), (c-pembe, ~1,5mm)



Şekil 5.25. Y1212 kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-mavi,0,3mm), (b-kırmızı,~0,8mm), (c-yeşil,~1,5mm).



Şekil 5.26. Y^{+3} katkılı numunelerin fotoğrafları



Şekil 5.26. (Devamı) Y²⁺3 katkılı numunelerin fotoğrafları



Şekil 5.26. (Devamı) Y^{+3} katkılı numunelerin fotoğrafları

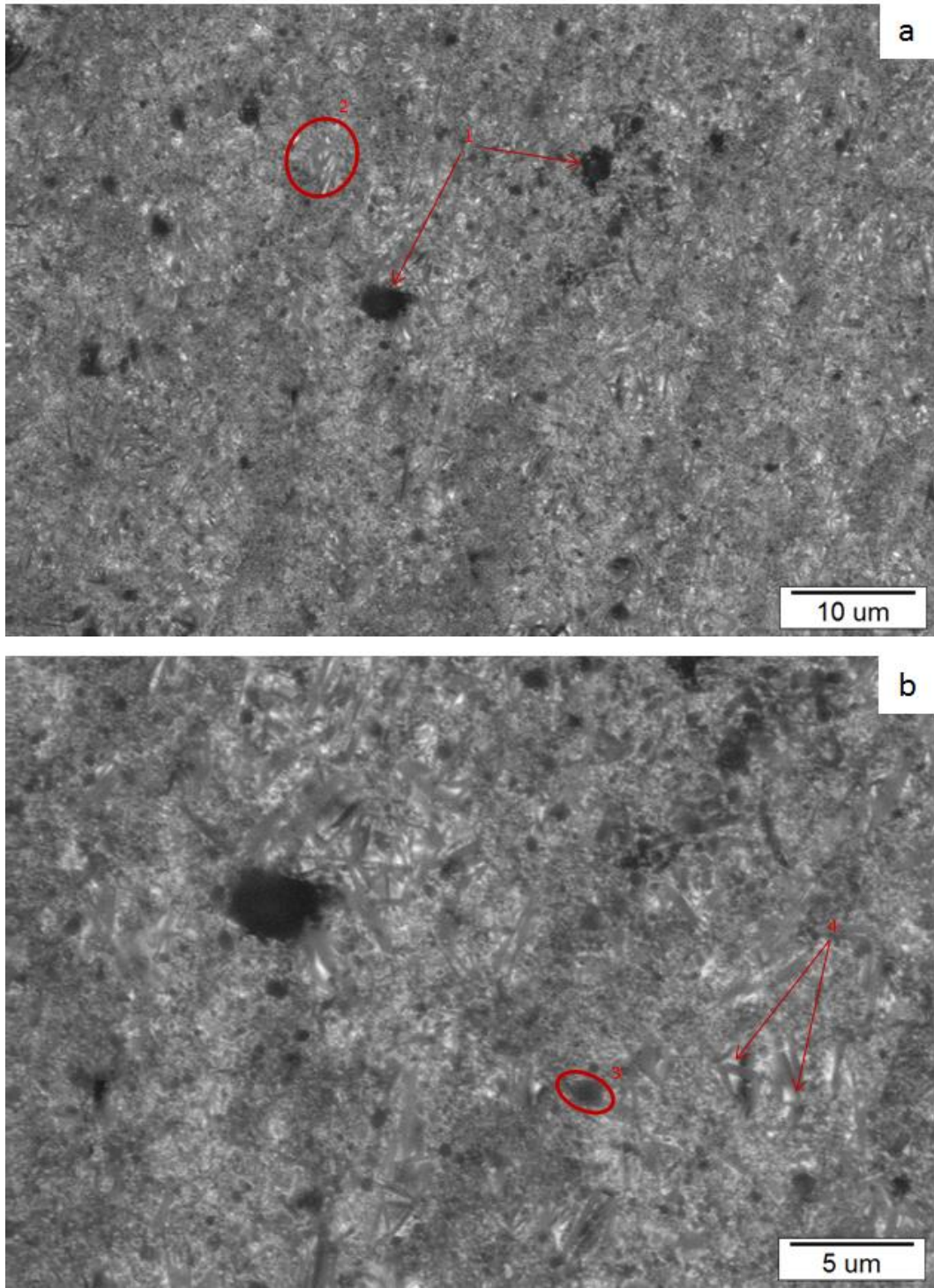
5.2.3. La⁺³ katkılı trasparan α -SiAlON seramikler

La2010, La1212 ve La2020 kodlu numunelerin farklı noktalarından ve farklı büyütmelelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri sırasıyla **Şekil 5.27, 5.30 ve 5.31’de** verilmiştir.

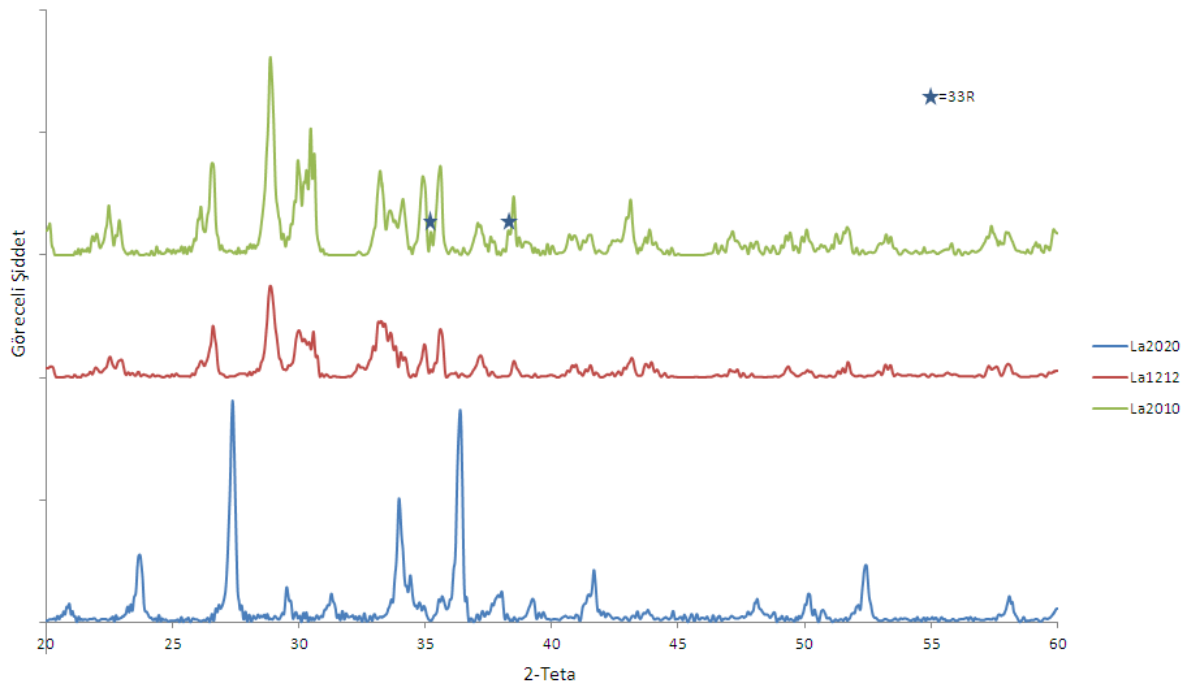
La2010 kodlu numuneye ait görüntülere bakıldığında (**Şekil 5.27**) çok karmaşık bir mikroyapıya sahip olduğu ve sistemde porozite olmadığı görülecektir. **1** numara ile işaretlenmiş noktalarda AlN taneleri **2** numara ile işaretlenmiş bölgede çubuksu morfolojiye sahip α -SiAlON taneleri gösterilmiştir. **Şekil 5.27-b’de** uzamış taneler daha açıkça görülebilmektedir bunun yanı sıra çubuksu AlN-politip tanelerinin arasında kalan camsı faz yine işaretlenmiş ve **4** numara ile gösterilmiştir. Dy2010 ve Y2010 numuneleri ile karşılaştırıldığında La2010 yoğun olarak sinterlenebilmiş olsa da çok karmaşık bir mikroyapıya sahip olduğu ve yapısında birden fazla çeşit AlN-politip fazı barındırdığı için çok daha az geçirgenliğe sahiptir. **Şekil 5.28’de** yer alan La2010 numunesine ait XRD desenleri incelendiğinde 33R AlN-politipinin karakteristik desenlerinin de yer aldığı görülecektir. **Şekil 5.29’da** La2010 numunesinin ~0,3mm kalınlıkta 1000-7000cm⁻¹ dalga sayısı aralığında FTIR ile elde edilen geçirgenlik grafiği yer almaktadır. Bu numune için kalınlığa bağlı karşılaştırmalı bir grafik verilememiştir çünkü ~0,3mm’den daha düşük kalınlıklardaki geçirgenliği yok denecek kadar azdır.

Çizelge 5.7 La⁺³ katkılı α -SiAlON seramiklerin kalınlığa bağlı yüzde geçirgenlik değerleri.

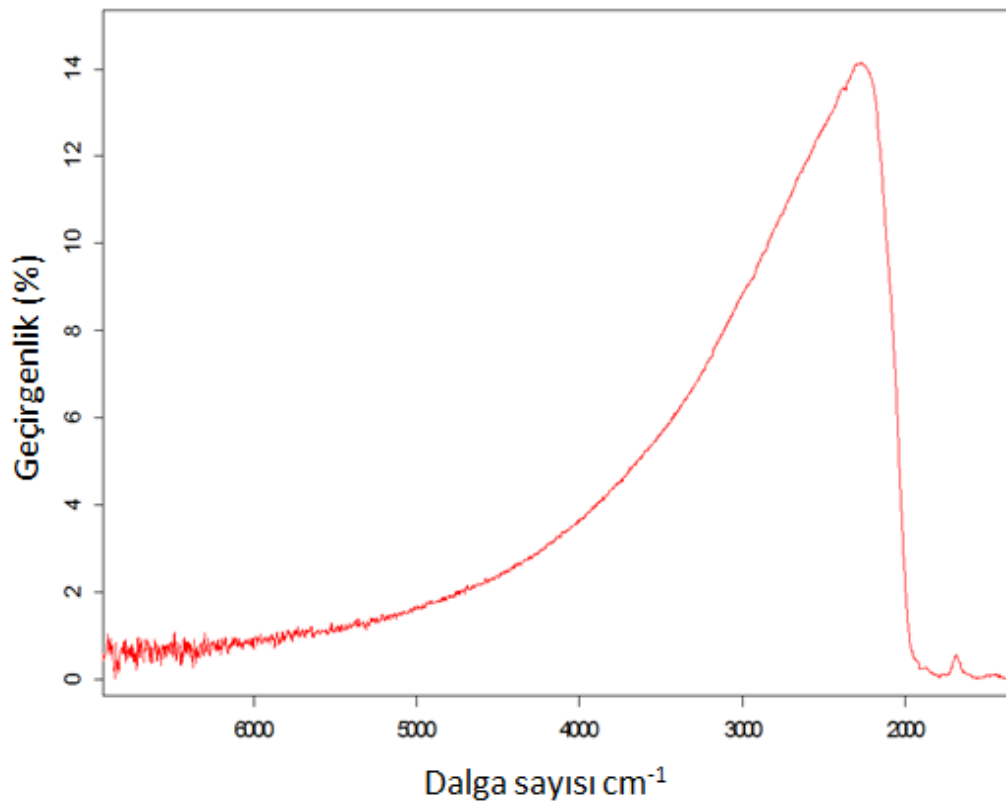
Numune Kodu	Numune Kalınlığı (mm)							En yüksek geçirgenlik (%)
	3 mm	2,6 mm	2 mm	1,5 mm	0,8 mm	0,5 mm	0,3 mm	
La2010	-	0	-	0	0	2	14,7	
La1212	-	0	-	0	0	-	0	
La2020	-	0	0	0	0	0,5	6,7	
La1010	-	0	-	-	-	-	-	



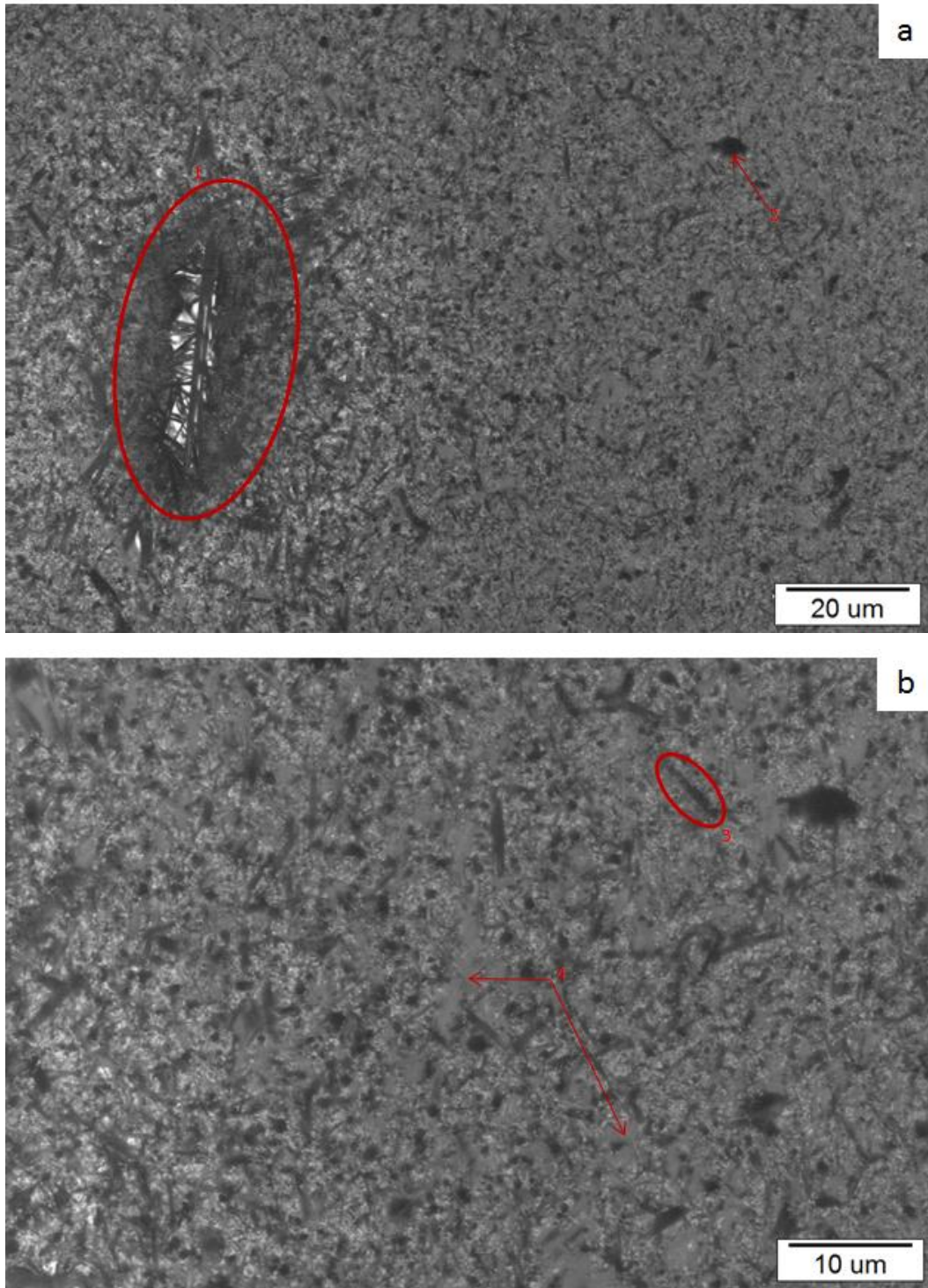
Şekil 5.27. La2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)5000x, (b)10000x,



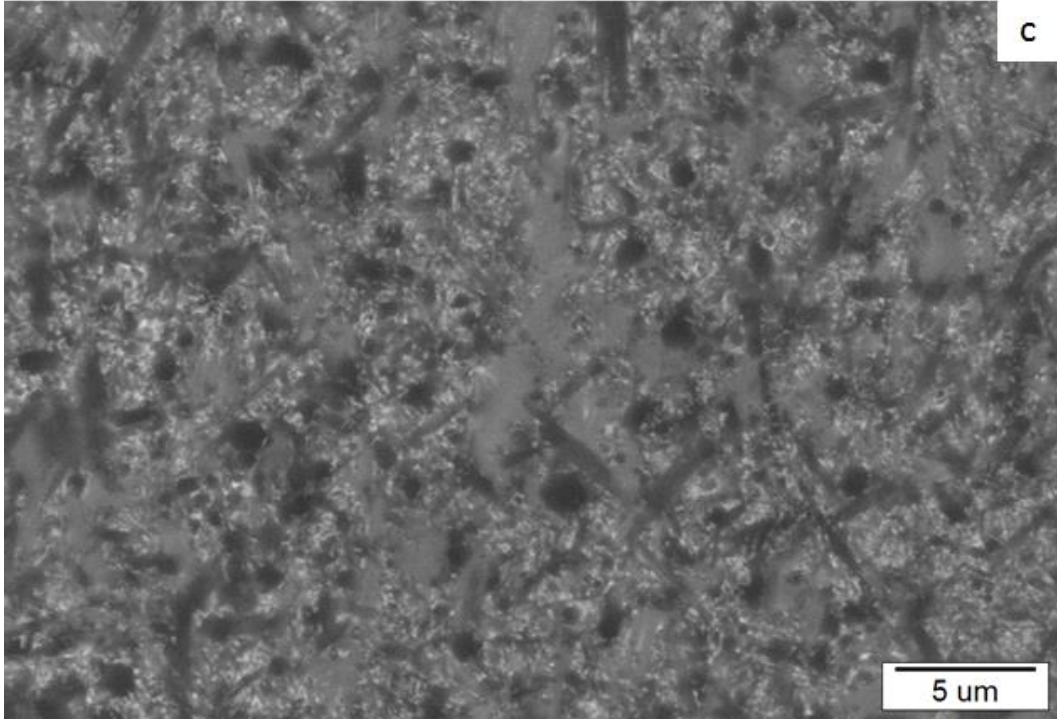
Şekil 5.28. Sinterlenen SiAlON seramiklerinden La2020, La2010 ve La1212 kodlu numunelere ait XRD desenleri.



Şekil 5.29. La2010 kodlu numunenin 0,3mm kalınlıktan çekilen FTIR grafiği.



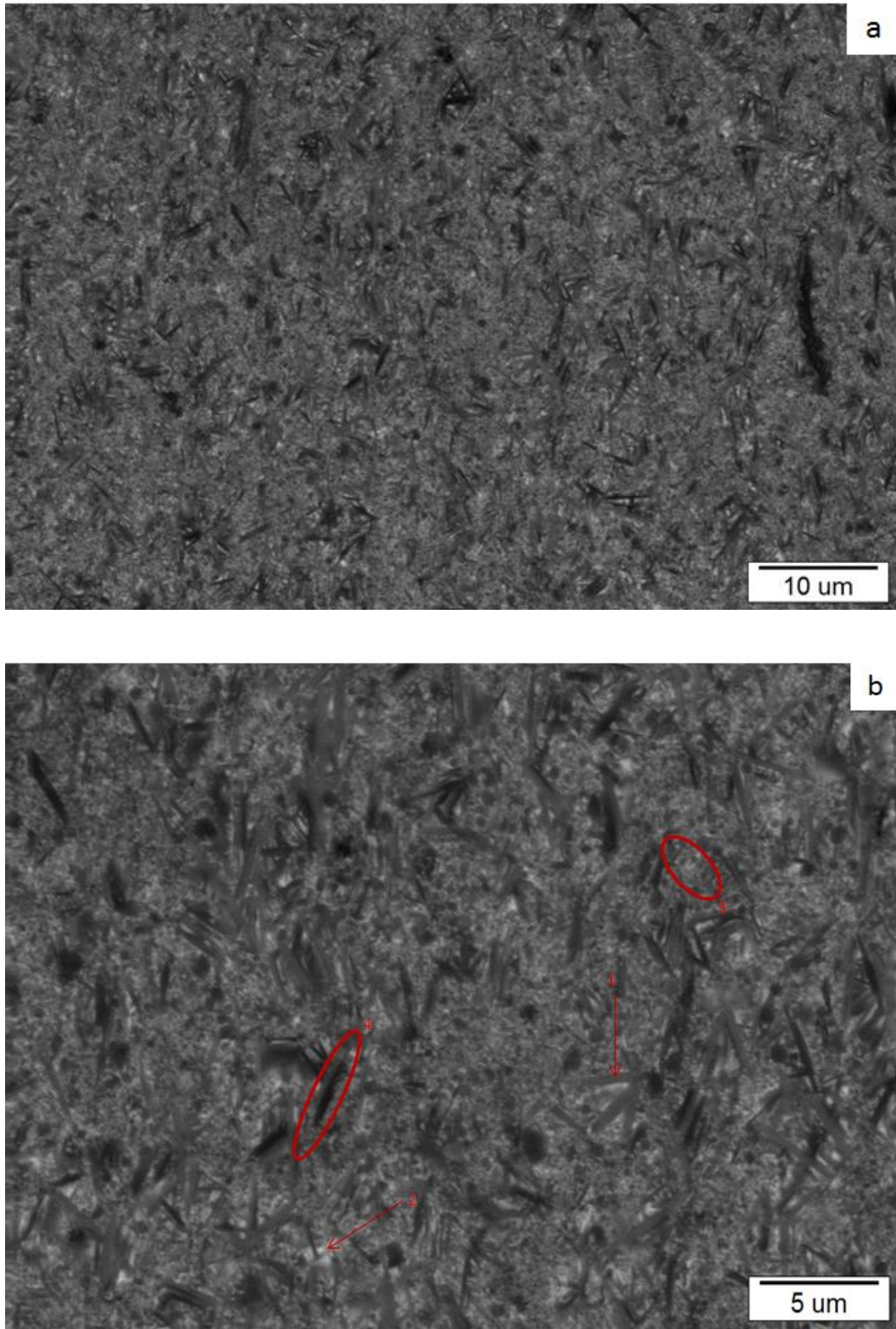
Şekil 5.30. La1212 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)2500x, (b)5000x,(c)10000x.



Şekil 5.30(devamı). La212 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, c)10000x.

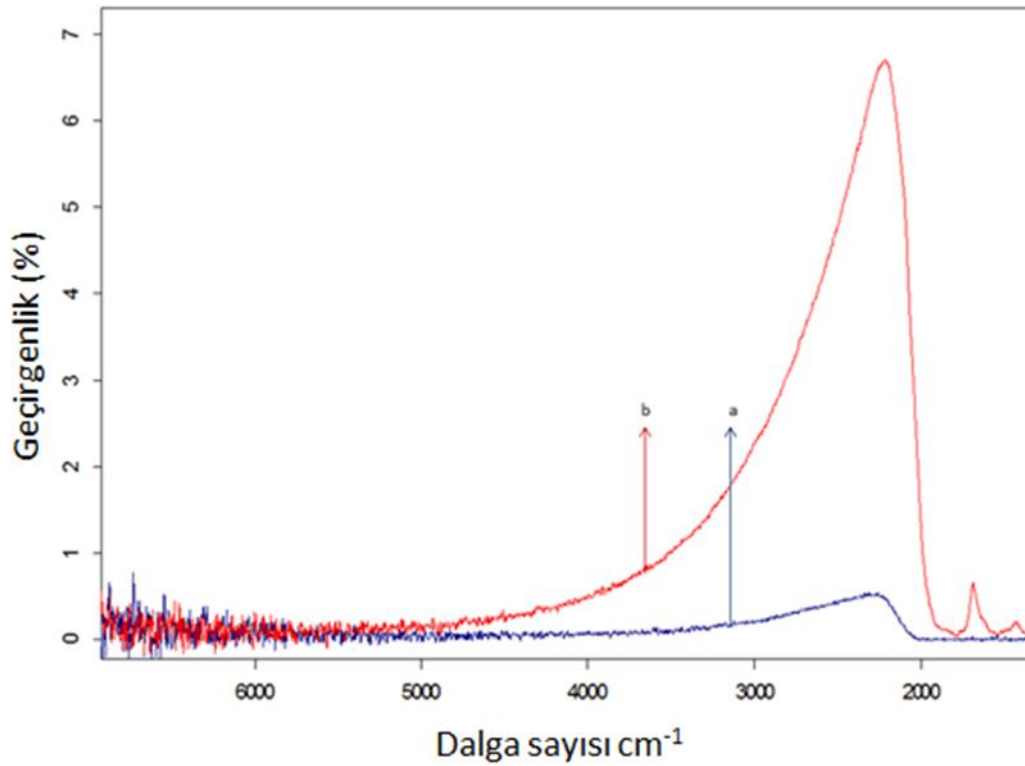
La212 numunesinin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde ilk dikkati çeken **Şekil 5.30-a'da 1** numaralı bölge ile işaretlenmiş AlN-politipleridir. Diğer numunelere kıyasla yapısında çok daha fazla politip olduğu gözlenen numunede porozite yoktur ancak yoğunluk değeri yüksek çıksa da tam olarak sinterlenmediği görülmektedir. Bu nedenle de FTIR analizleri sonucu geçirgenlik elde edilememiştir.

La^{+3} katkılı numuneler arasında %14,7 ile en yüksek geçirgenliğe sahip numune La2010'dur. Ardından %6,7 ile La2020 gelmektedir. La2020 numunesine ait SEM görüntüleri **Şekil 5.31'de** yer almaktadır. La2020 mikroyapısı da Dy2020 ve Y2020 numunelerine kıyasla çok daha karmaşık ve çok daha fazla politip içermektedir. Sinterleme katkısı olarak kullanılan toprak alkali elementlerin atom yarıçapının artışıyla α -SiAlON faz bölgesini daralttığı literatürde yer almaktadır [4].

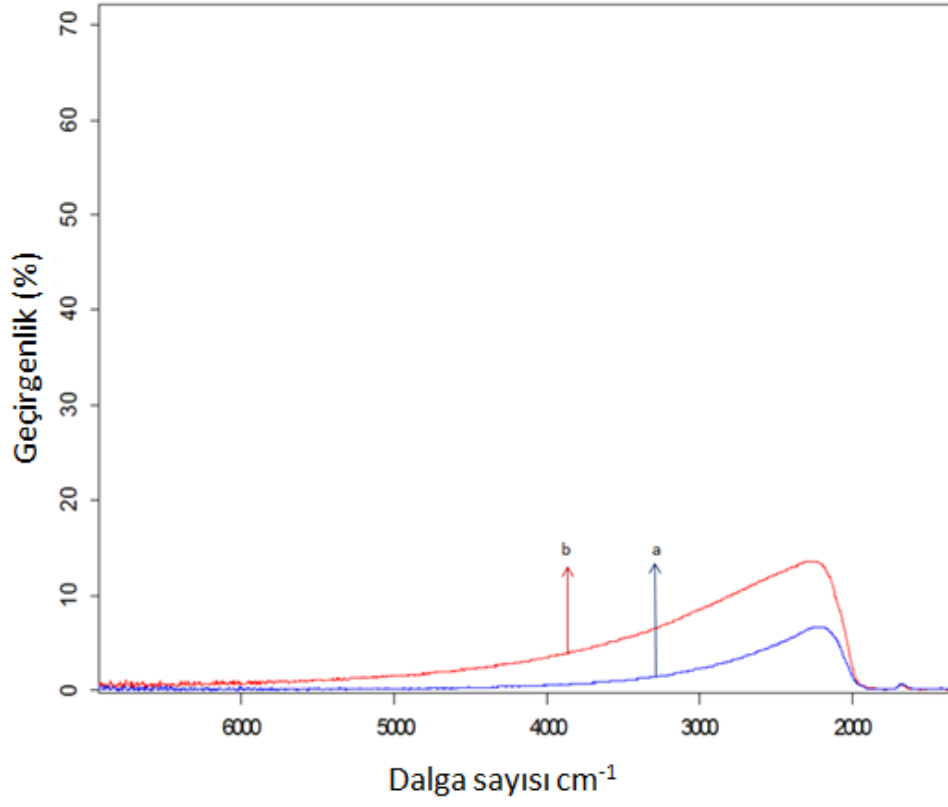


Şekil 5.31. La2020 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)5000x,(b)10000x

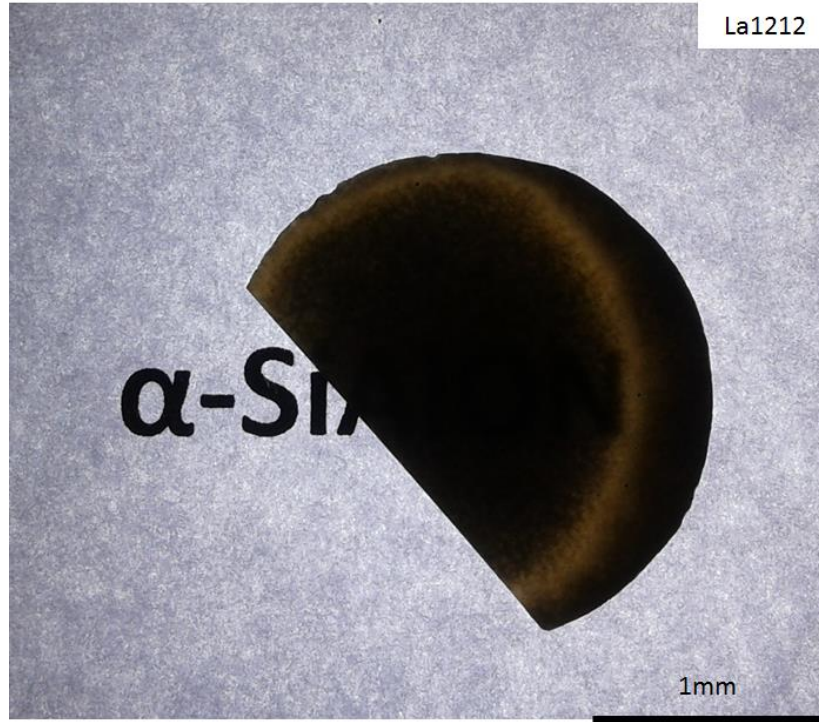
La^{+3} kullanılarak, $m=2$, $n=2$ oranlarında tasarlanan kompozisyonun sinterleme sonrasında β -SiAlON fazını içermesi şaşırtıcı değildir. La2020 kompozisyonunun çok miktarda β -SiAlON bulundurduğu, hem SEM görüntülerinden hem de XRD desenlerinden anlaşılmaktadır. **Şekil 5.31-b’de 1** ile işaretlenen noktada çubuksu morfolojiye sahip β -SiAlON taneleri, **2** ile işaretlenen noktada numunenin çok miktarda çubuksu yapıya sahip faz içermesi nedeniyle bu taneler arasında homojen olarak dağılamayan camsı faz, **4** ile gösterilen bölgede β -SiAlON tanelerine kıyasla SEM görüntülerinde çok daha koyu renkli görünen AlN-politip fazına ait uzamış bir tane gösterilmektedir. La2020 numunesine ait FTIR grafiği **şekil 5.32’de**, La2010 ve La2020 numunelerinin ~0,3mm kalınlıkta elde edilmiş geçirgenlik grafiklerinin karşılaştırmalı olarak gösterildiği grafik **Şekil 5.33’de** verilmiştir.



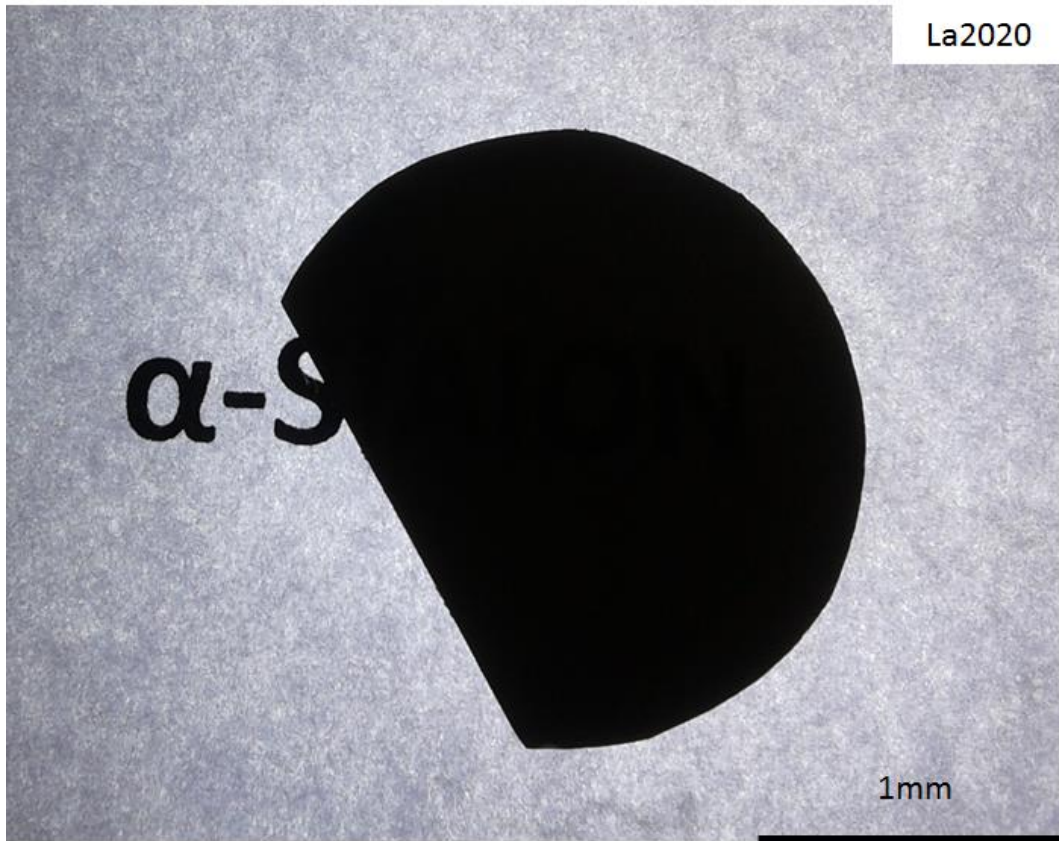
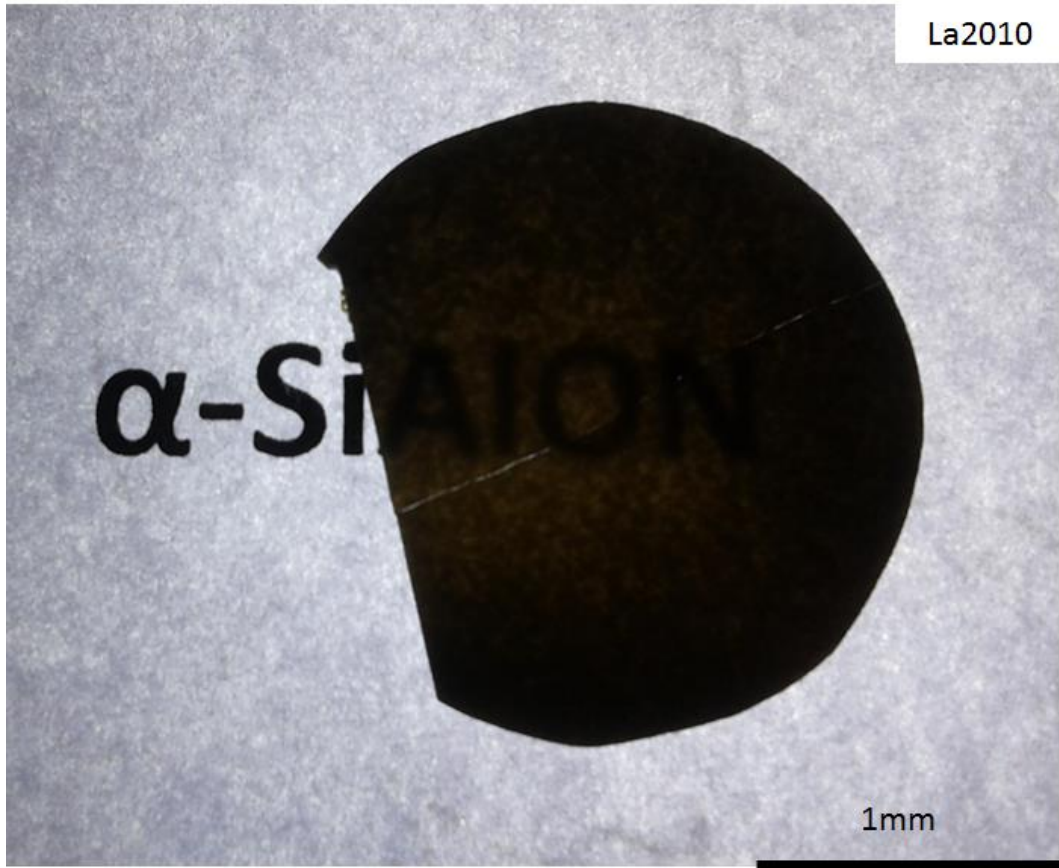
Şekil 5.32. La2020 kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-mavi, 0,8mm), (b-kırmızı, ~0,3mm),



Şekil 5.33. La2010 ve La2020 kodlu numunelerin ~0,3mm kalınlıktaki FTIR grafikleri. (a-mavi,La2020), (b-kırmızı,La2010)



Şekil 5.34. La⁺³ katkılı α -SiAlON seramiklerin fotoğrafları



Şekil 5.34.(Devamı) La^{+3} katkılı α -SiAlON seramiklerin fotoğrafları

5.3. Başlangıç Toz Tane Boyutunun α -SiAlON Seramiklerin Optik Özelliklerine Etkisi

α -SiAlON seramiklerinin optik özelliklerine başlangıç toz tane boyutunun etkilerinin incelenmesi amacıyla yüksek enerjili mekanik öğütme yöntemi ile KDy2010 ve KDy1212 kompozisyonlarında toz hazırlanmıştır. Üretilen tozlar BET ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir.

BET ile yüzey alanı ölçümü:

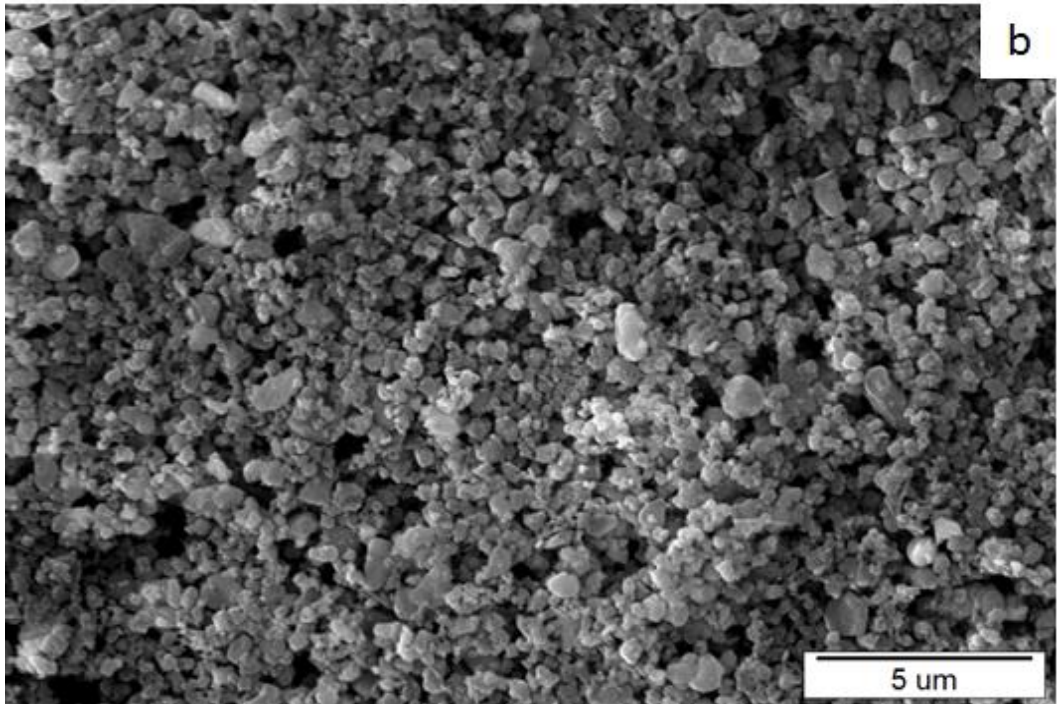
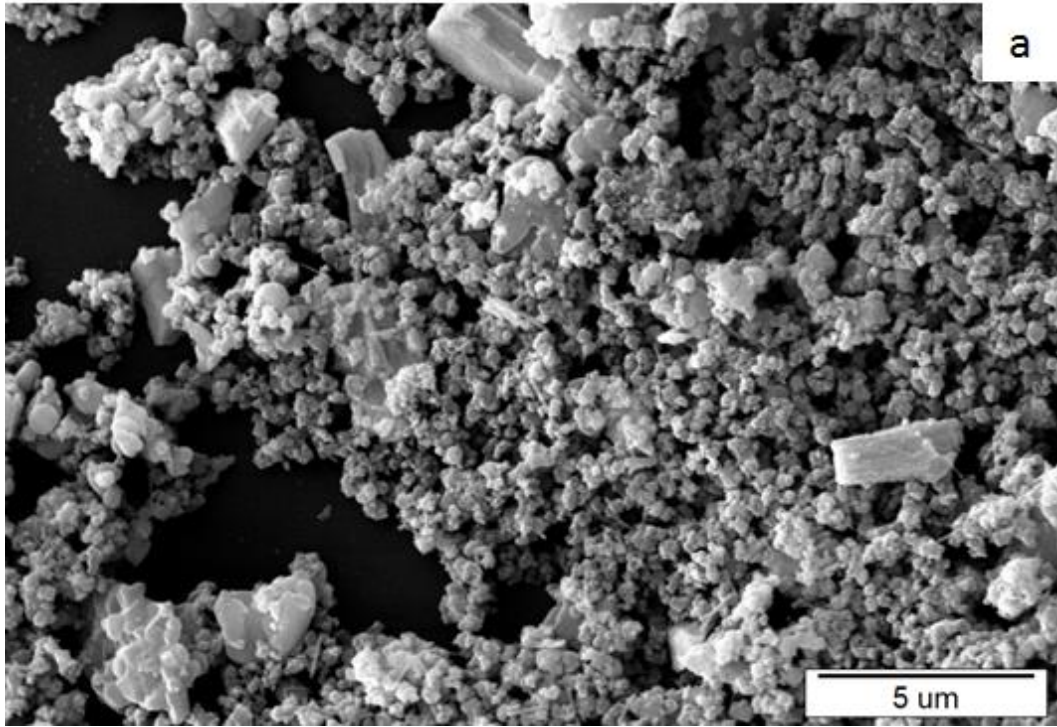
Yüksek enerjili mekanik öğütme yöntemi ve geleneksel toz üretim yöntemi ile hazırlanan tozlarının yüzey alanları ve Eşitlik 4.1 kullanılarak elde edilen ortalama tane boyutları Çizelge 5.8.'de verilmiştir.

Çizelge 5.8. Geleneksel toz üretim yöntemi ve yüksek enerjili mekanik öğütme yöntemi ile üretilen tozların yüzey alanları ve hesaplanan ortalama tane boyutları

Numune Kodu	Yüzey Alanı (m ² /g)	D _{BET} (nm)
KDy2010 (i)*	13,77	132,4 ± 3
KDy2010	6,84	266,6 ± 3
KDy1212 (i)*	13,22	137,9 ± 3
KDy1212	6,84	263,6 ± 3

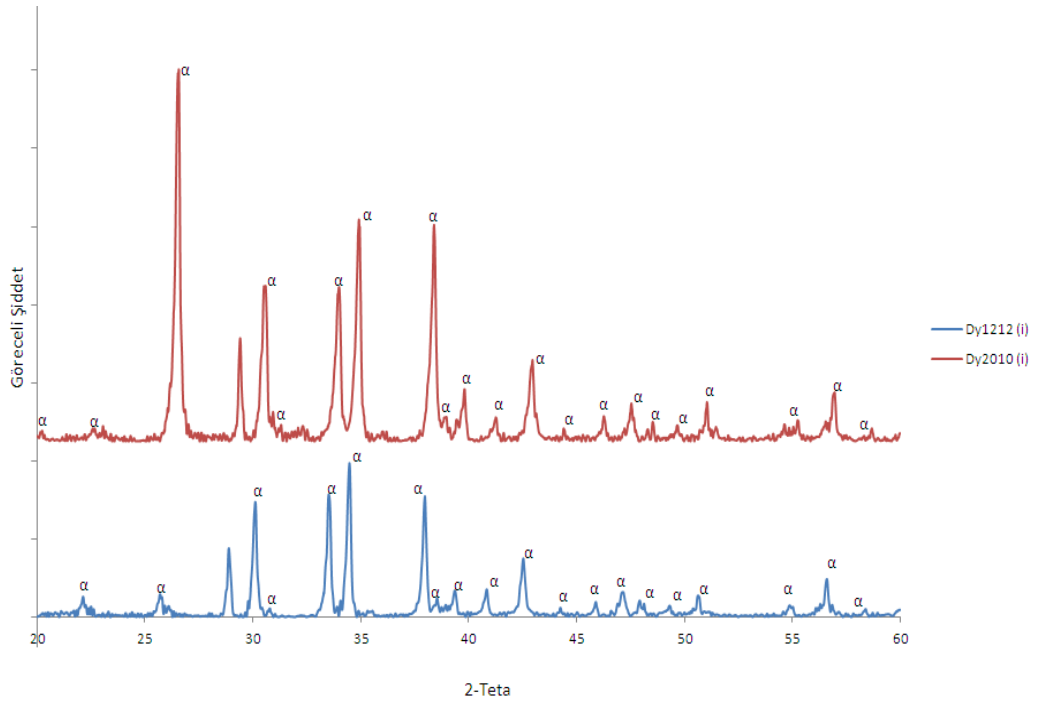
* Yüksek enerjili mekanik öğütme yöntemi ile üretilen tozların numune kodu (i) ile gösterilmiştir.

Dy2010(i) ve Dy2010 tozlarının tane boyut incelemeleri SEM görüntüleri ile **Şekil 5.35'te** verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, farklı yöntemlerle öğütülmüş tozların tane boyutu net olarak gözlenememektedir. Ancak, bu sonuçlar tane boyutu dağılımı konusunda genel olarak fikir vermektedir. Geleneksel yöntemle üretilen tozların (Dy2010) boyutlarının 50 nm'den 5 µm'ye kadar geniş bir aralıkta dağıldığı görülmektedir, fakat Dy2010(i) tozlarının daha dar tane boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir.

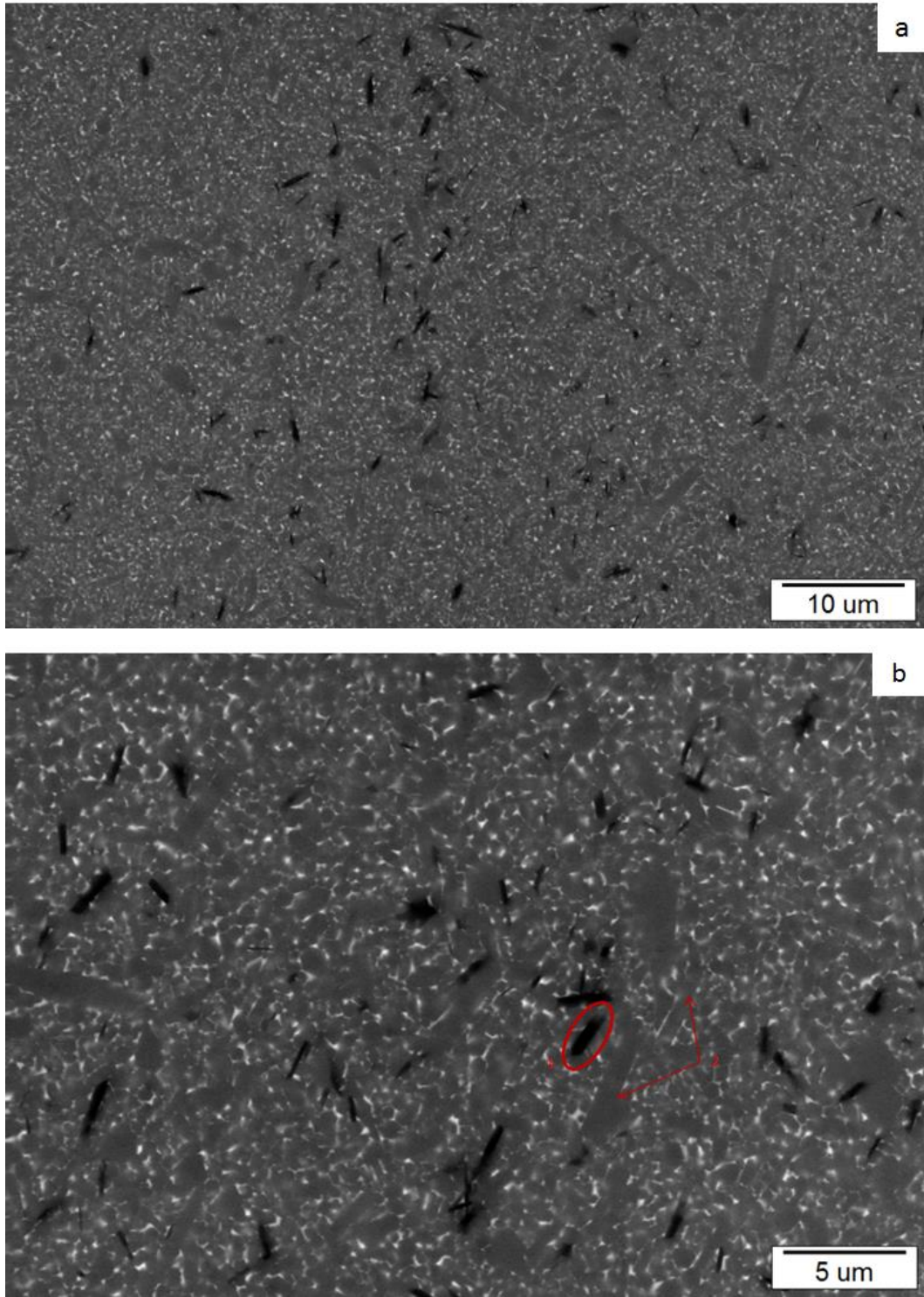


Şekil 5.35. Toz numunelerin 5000x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a) K Dy2010(i), (b) K Dy2010

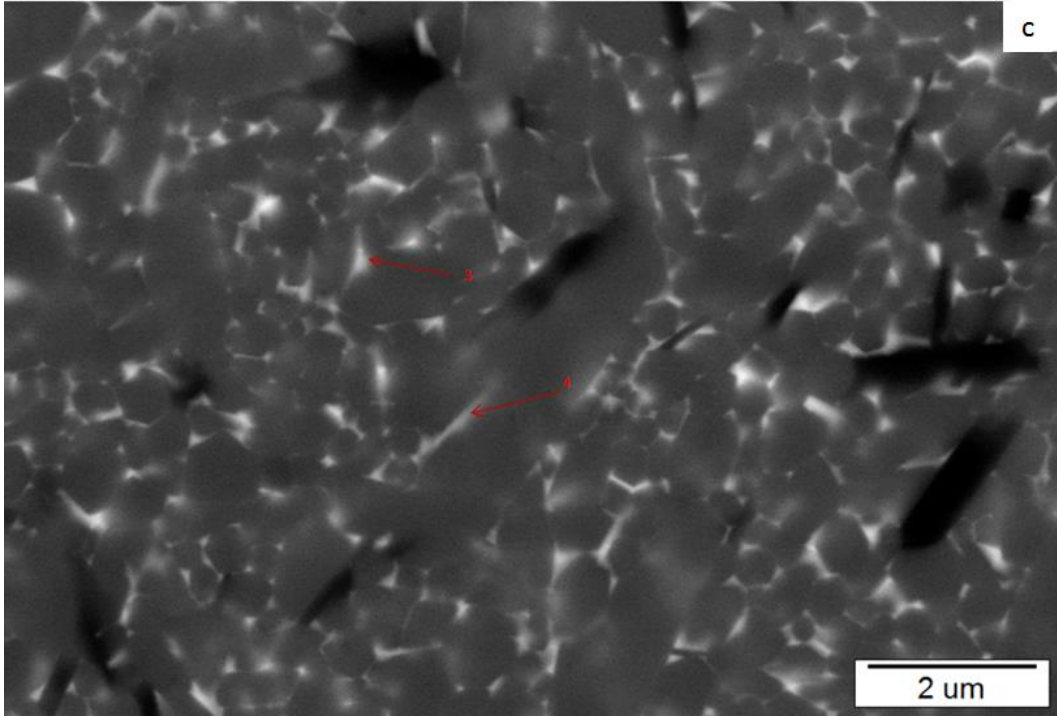
Yüksek enerjili mekanik öğütme yöntemi ile hazırlanmış tozların kullanılarak üretildiği numuneler Dy2010(i) ve Dy1212(i) olarak isimlendirilmiştir. Dy2010(i) ve Dy1212(i) kodlu numunelerin ~0,3mm kalınlığa taşlanarak indirildikten sonra yüzeylerinden çekilen XRD analizleri sonucu elde edilen grafikler **Şekil 5.36'da** gösterilmektedir. Başlangıç toz boyutu geleneksel yöntemle hazırlanan numunelere kıyasla %50 daha küçük olmasına ve bu nedenle daha düşük sıcaklıkta %99 teorik yoğunluğa ulaşabilecek olsalar da, daha düşük sıcaklıkta kararlı olan β -SiAlON fazının oluşmasına zemin hazırlamamak için Dy2010 ve Dy1212 kompozisyonlarıyla neredeyse aynı sinterleme koşullarında üretilmişlerdir. XRD desenlerinden de görüleceği gibi iki numunede de β -SiAlON fazına rastlanmamaktadır.



Şekil 5.36. Sinterlenen SiAlON seramiklerinden Dy2010(i) ve D1212(i) kodlu numunelere ait XRD desenleri.



Şekil 5.37. Dy2010(i) kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)5000x,(b)10000x,(c)30000x.

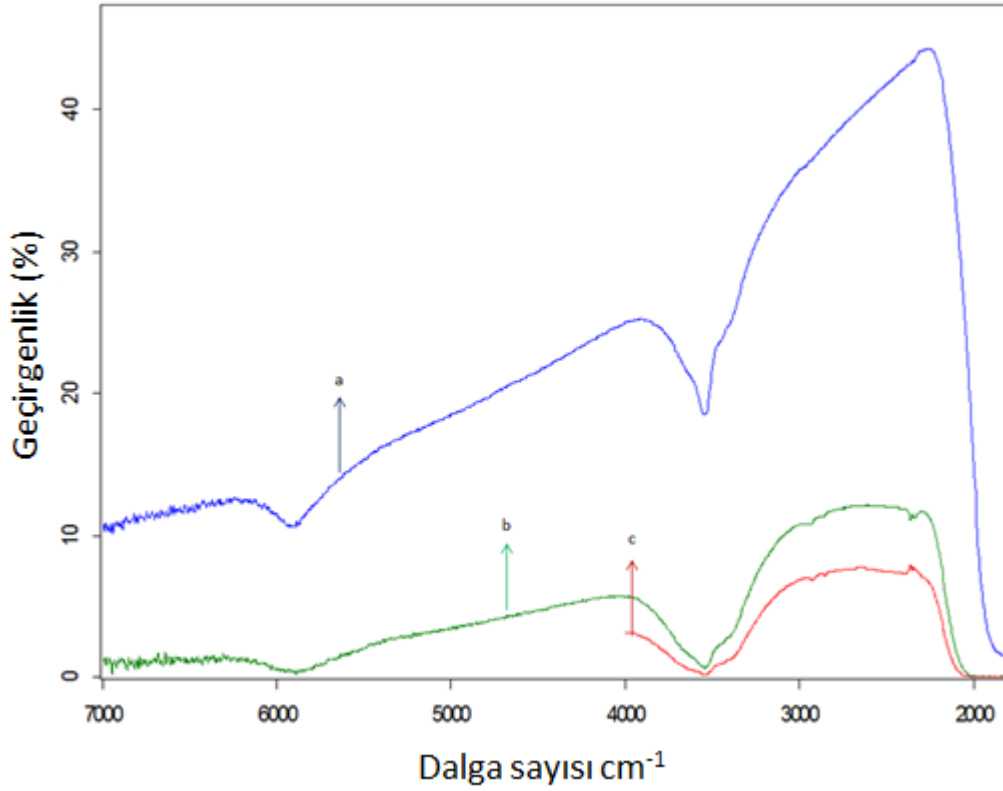


Şekil 5.37.(Devam) Dy2010(i) kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri,(c)30000x.

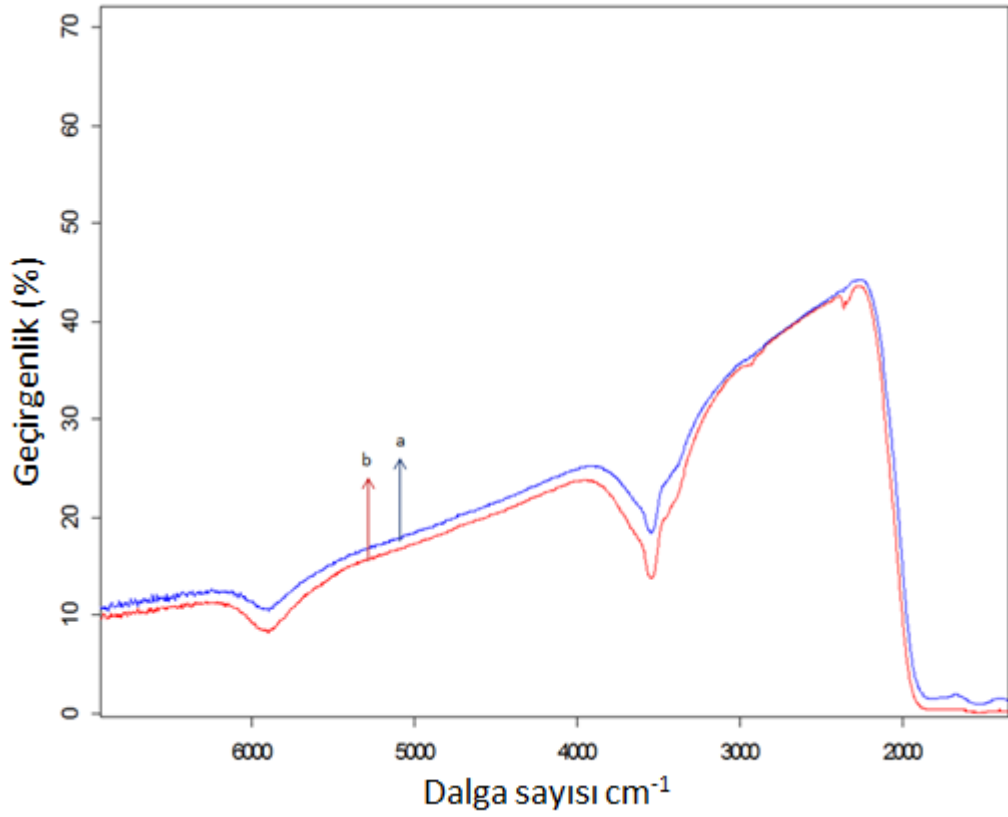
Dy2010(i) kodlu numunenin farklı büyütmelerde elde edilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde (**Şekil 5.37.**), Dy2010 kodlu numuneye kıyasla sinterlenen numunede öğütme süresindeki artışa bağlı olarak daha eş eksenli SiAlON taneleri ve daha homojen dağılmış tane sınırı fazı olduğu görülmektedir.

Dy2010 kodlu numunede olduğu gibi Dy2010(i) kodlu numunede de AlN-politipleri ve uzamış taneler bulunmaktadır. **Şekil 5.37-b'deki 1** ile işaretlenen bölgede bir AlN-politip tanesi ve **2** ile gösterilen noktalarda uzamış iki adet α -SiAlON tanesi açıkça görülmektedir. 30000x büyütme ile elde edilen **Şekil 5.37-c'deki** görüntüde camsı fazın sistem içerisindeki dağılımı daha açık görülmektedir. **3** ve **4** ile işaretlenen noktalarda üçlü tane birleşim noktasında ve tane sınırında yer alan camsı faza dikkat çekilmiştir. Bütün bunlar göz önüne alınıp Dy2010 ve Dy2010(i) kodlu kompozisyonların mikro yapıları karşılaştırıldığında aradaki en önemli fark eş eksenli α -SiAlON tanelerinin boyutudur. Dy2010(i) kodlu numunedeki tanelerin boyutu $0,25\mu\text{m}$ ile $0,75\mu\text{m}$ arasında değişim gösterirken, Dy2010 kodlu numune mikroyapısındaki tanelerin boyutunun kıyasla biraz daha büyük olduğu dikkat çekmektedir. Bu nedenledir ki

Dy2010(i) kodlu numunenin geçirgenlik değeri Dy2010 numunesine kıyasla çok fazla farkla olmasa da daha yüksektir. Literatürde uzamış tanelerin miktarın ile sinterleme esnasında oluşan sıvı faz miktarının doğru orantılı olarak değiştiği birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir [13]. Uzun süreli öğütme sonucunda etanolun, başlangıç tozlarının oksitlenmesine yol açtığı da literatürde mevcuttur [5]. Bu nedenlerden dolayı Dy2010 numunesine kıyasla içerisinde daha fazla oksit bulunan ve tane boyutu daha düşük olduğu için daha yüksek yüzey enerjisine sahip toz ile hazırlanmış Dy2010(i) kodlu numunenin mikroyapısında daha fazla uzamış tane görülmesi şaşırtıcı değildir. **Şekil 5.38'de** Dy2010(i) numunesinin kalınlığa bağlı geçirgenlik değerleri verilmiş **Şekil 5.39'da** ise Dy2010 kompozisyonuna ait geçirgenlik grafiği ile karşılaştırılmıştır.



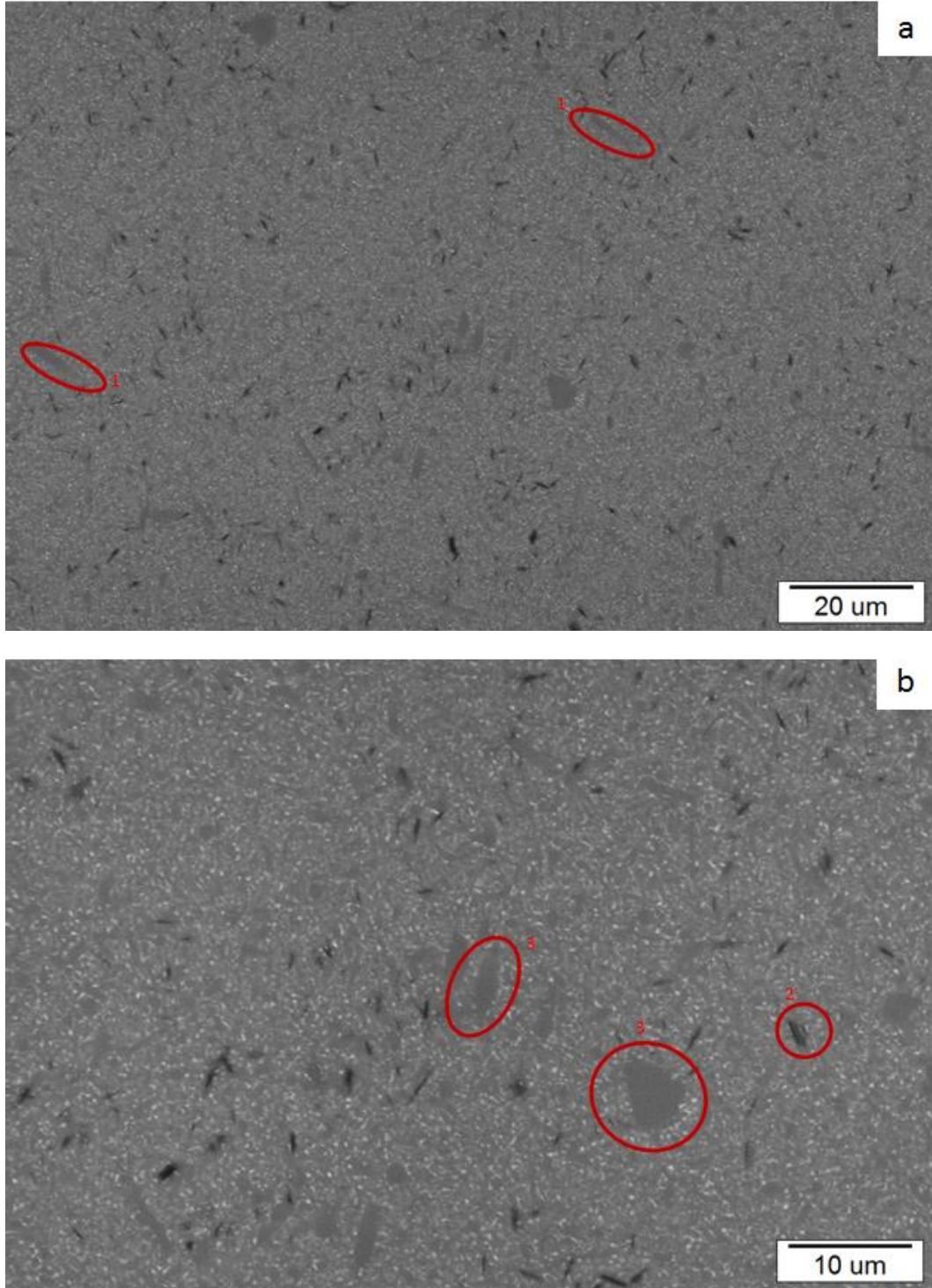
Şekil 5.38. Dy2010(i) kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-mavi, 0,3mm), (b-yeşil,~0,8mm), (c-kırmızı,~1,5mm)



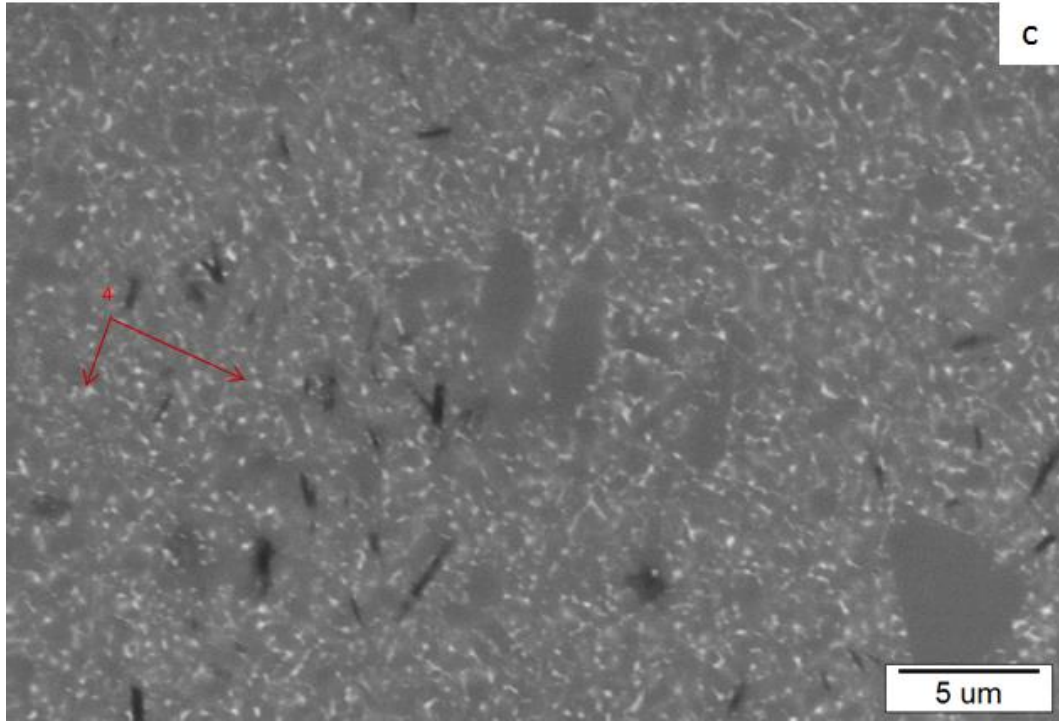
Şekil 5.39. Dy2010 ve Dy2010(i) kodlu numunelerin ~0,3mm kalınlıktaki FTIR grafikleri. (a-mavi,Dy2010(i)), (b-kırmızı,Dy2010)

Dy1212(i) kodlu numunenin SEM görüntüleri **Şekil 5.40'da** verilmiştir. Mikroyapılar incelendiğinde uzamış tanelerin varlığı dikkat çekmektedir. **Şekil 5.40-a'da 1** ile işaretlenen bölgelerde iki uzamış tane gösterilmektedir. 2500x büyütme ile elde edilen görüntüde sistemde AlN-politip fazlarının olduğu görülmektedir. Bu açıdan Dy2010(i) numunesi ile karşılaştırıldığında, AlN-politip fazının sistemdeki tane boyutunun ve dağılımının hemen hemen aynı olduğu görülür. Ancak aynı kompozisyona sahip iki kat daha yüksek başlangıç toz tane boyutuna sahip olarak üretilen Dy1212 numunesine kıyasla AlN-politip fazlarının iğnemsî morfolojiye sahip olduğu ve sisteme daha homojen dağıldığı görülmektedir. **Şekil 5.40-b'de 2** ile işaretlenen bölgede AlN-politip fazlarının iğnemsî morfolojiye sahip oldukları gösterilmiştir. **3** ile işaretlenen bölgelere bakıldığında sistemde boy-en oranı çok yüksek olan tanelerin var olduğu görülür. Dy1212 numunesine kıyasla taneler arası ve üçlü tane birleşim noktalarında camsı

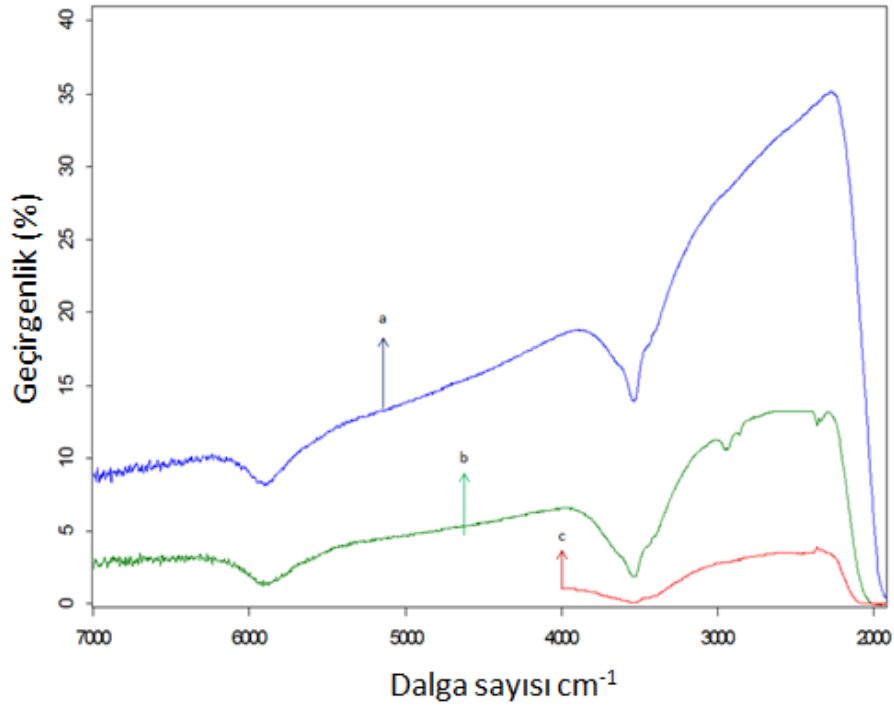
fazın yer aldığı, daha büyük (10000x) büyütme ile elde edilen *Şekil 5.40-c'de* 4 ile işaretlenen noktalarda açıkça görülmektedir.



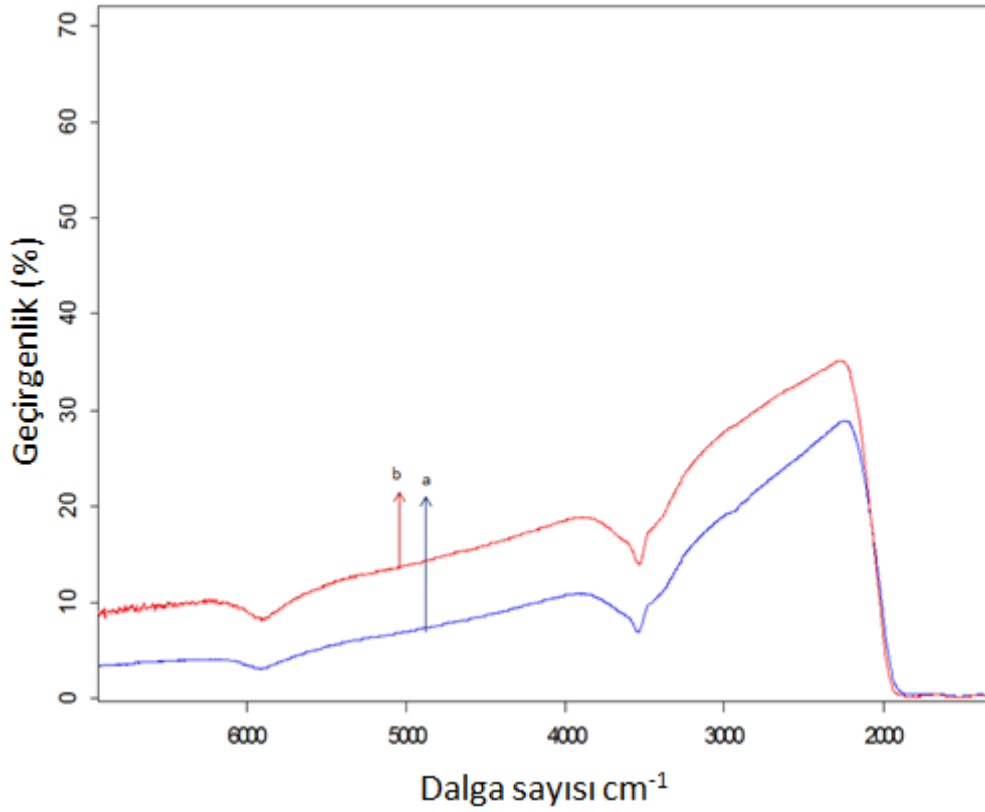
Şekil 5.40. Dy1212(i) kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütme ölçeklerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)2500x,(b)5000x,(c)10000x.



Şekil 5.40(Devamı). Dy1212(i) kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)2500x,(b)5000x,(c)10000x.



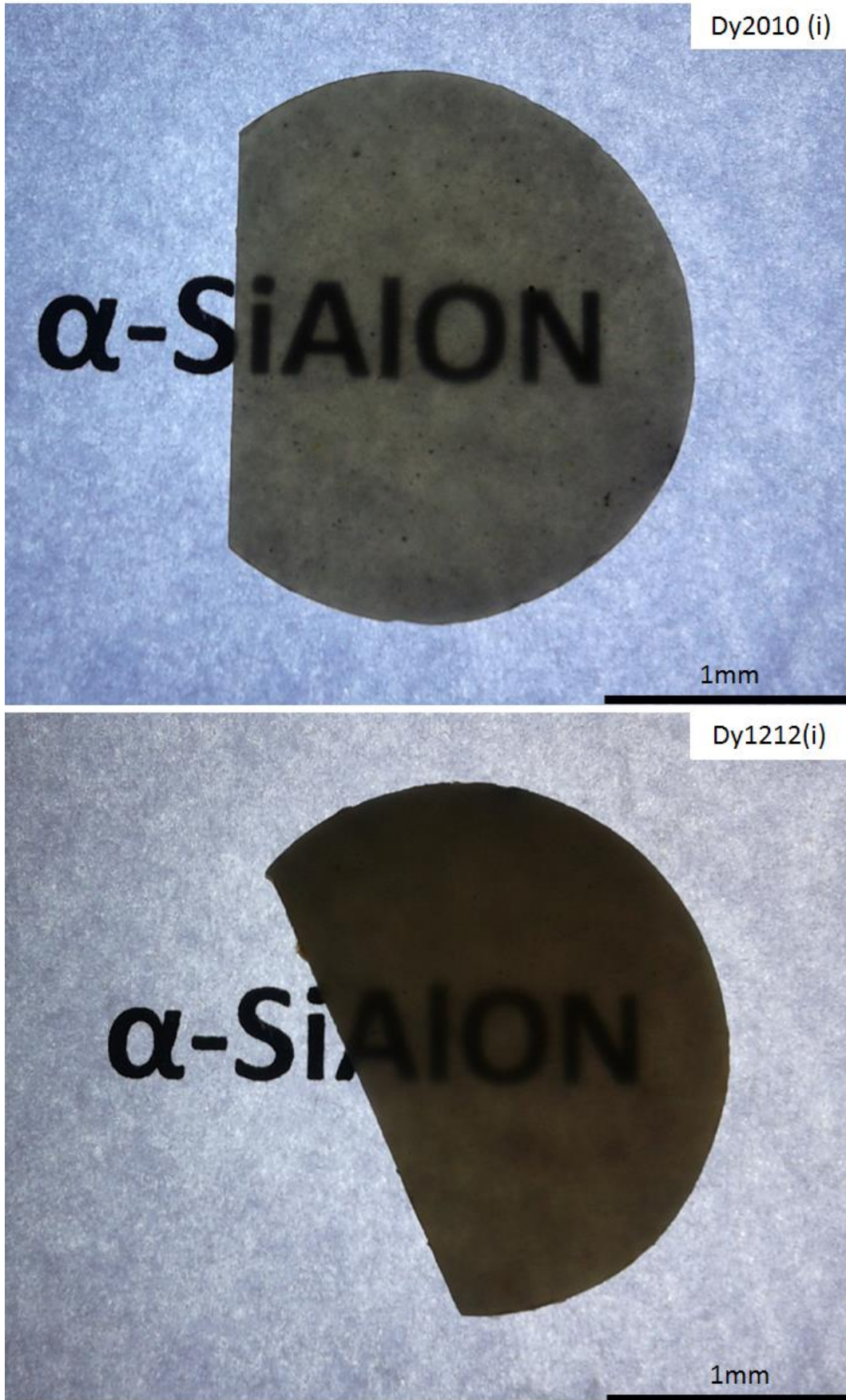
Şekil 5.41. Dy1212(i) kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-mavi, 0,3mm), (b-yeşil,~0,8mm), (c-kırmızı,~1,5mm)



Şekil 5.42. Dy1212 ve Dy1212(i) kodlu numunelerin ~0,3mm kalınlıktaki FTIR grafikleri. (a-mavi,Dy2010), (b-kırmızı,Dy1212(i)).

Şekil 5.41’de Dy1212(i) kodlu numunenin taşlanarak inceltildikten sonra FTIR spektrometresi ile elde edilen grafikleri yer almaktadır. Grafikten de görülebileceği gibi numune kalınlığı azaldıkça geçirgenlik artmaktadır. Dy1212 kodlu numune ~0,3mm kalınlığa indirildiğinde gösterdiği en yüksek geçirgenlik %28 değerine ulaşmaktadır, oysaki nano tozlarla üretilen Dy1212(i) numunesi %35,4 geçirgenliğe ulaşmıştır. Literatürde hegzagonal kristal yapıya sahip seramiklerde, tane boyutunun düşürülmesinin optik ve kızılötesi geçirgenliği artırıcı yönde etki ettiği yer almaktadır [14]. Fakat SiAlON seramikleri için başlangıç tane boyutunun geçirgenliğe etkilerini ortaya koyan herhangi bir çalışma mevcut değildir. Yapılan çalışmada görülmüştür ki Dy1212(i) numunesi ile Dy1212 numunesinin en yüksek geçirgenliği arasındaki fark yaklaşık %7,4’tür ancak Dy2010(i) ve Dy2010 numuneleri arasındaki fark ancak %1-2’dir. Bunun nedeni sinterlenmiş Dy2010(i) numunesinin mikroyapısında 10µm’den daha uzun taneler yer alırken, oksit oranı daha düşük olan Dy1212(i) numunesinde daha az miktarda uzamış tane görülmesidir.

Dy2010(i), Dy1212(i), Dy2010 ve Dy1212 kompozisyonları için elde edilen tüm sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde görülmektedir ki şeffaf α -SiAlON seramiklerinin optik özelliklerini direk olarak etkileyen faktörler arasında en baskını sinterlenmiş seramiğin tane boyutudur. Tez kapsamında yapılan çalışmada yüksek enerjili mekanik öğütme yöntemi ile tane boyutu nanometrik seviyelere indirilen tozlarla üretilen seramiklerin, sinterleme sonrası elde edilen tane boyutu geleneksel toz öğütme yöntemli ile hazırlanan numunelere kıyasla daha düşük olmakta, bu da optik geçirgenliğin daha yüksek elde edilmesini sağlamaktadır.



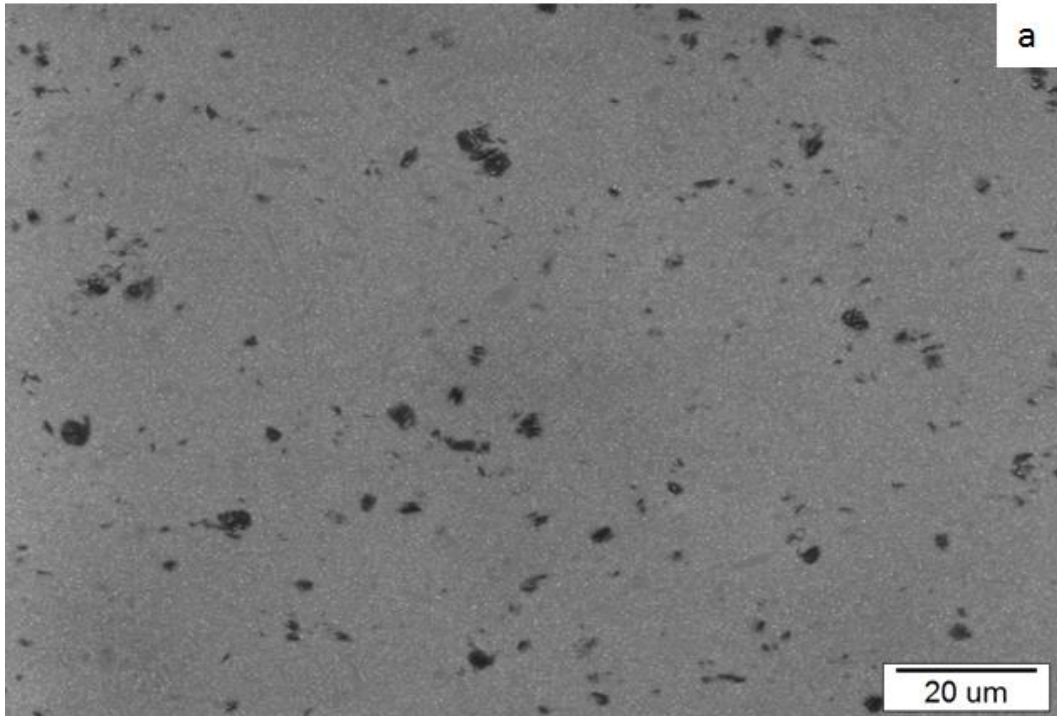
Şekil 5.43. Dy2010(i) ve Dy1212(i) kodlu numunelerin ~0,3mm kalınlıktaki fotoğrafları.

5.4. Çift Katyonlu Sistemlerde Kompozisyon, Katkı Maddesi ve Sinterleme Koşullarının α -SiAlON Seramiklerin Optik Özelliklerine Etkileri.

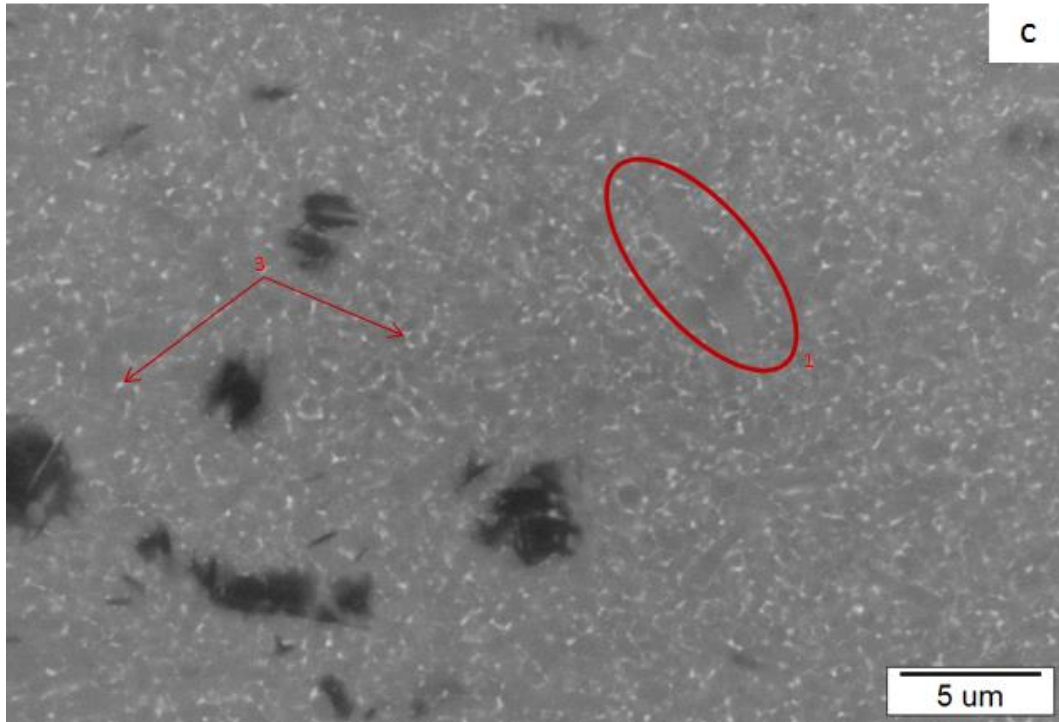
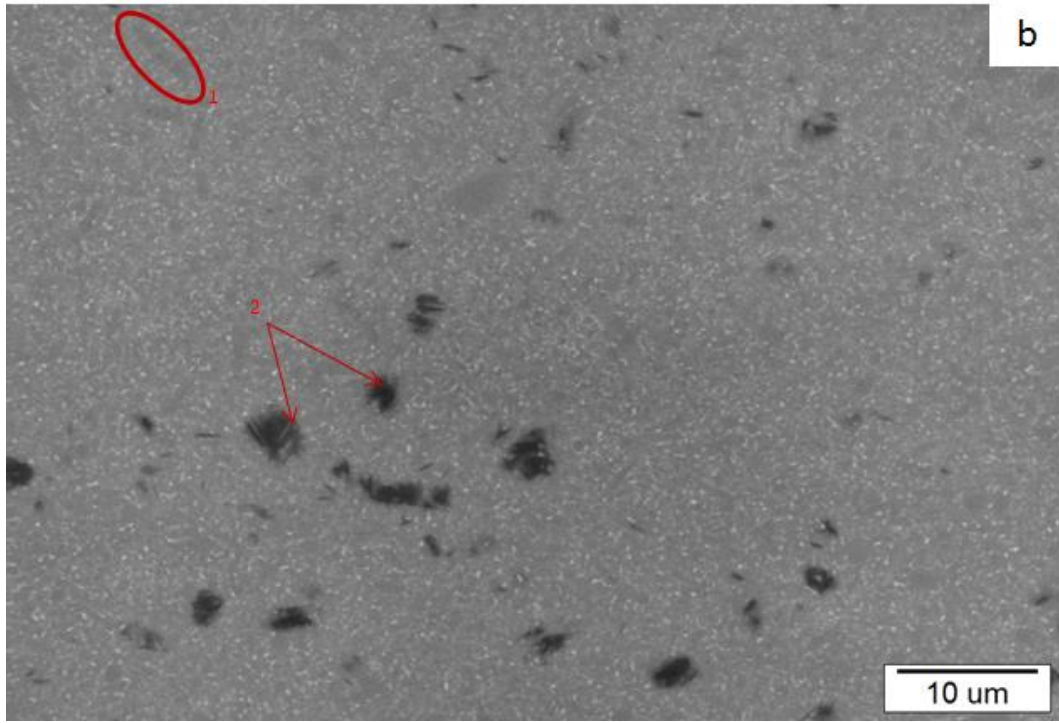
Çalışmanın bu kısmında transparan α -SiAlON seramiklerin optik özelliklerine sinterleme katkısı türünün ve miktarının etkilerini incelemek amacıyla iki farklı katyon sistemi (%50 Dy^{+3} + %50 Y^{+3}), (%50 Dy^{+3} + %50 La^{+3}), (%50 La^{+3} + %50 Y^{+3}) seçilmiş ve her katyon sistemi için ($m=2n=2$) kompozisyonunda çalışılmıştır.

5.4.1. (%50 Dy^{+3} + %50 Y^{+3}) katkılı trasparan α -SiAlON seramikler

DyY2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri **Şekil 5.44'te** verilmiştir. Numunede uzamış tanelerin, AlN-politip fazının varlığı ve camsı fazın konumu görüntüler üzerine işaretlenen bölgelerde ve noktalarda gösterilmiştir.

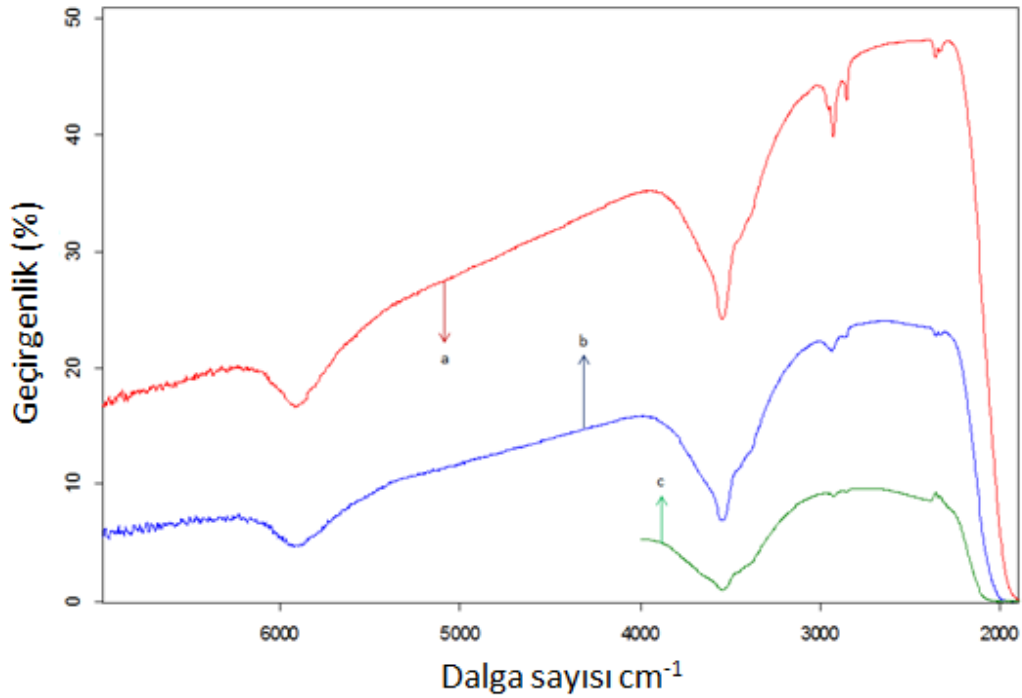


Şekil 5.44. DyY2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)2500x,

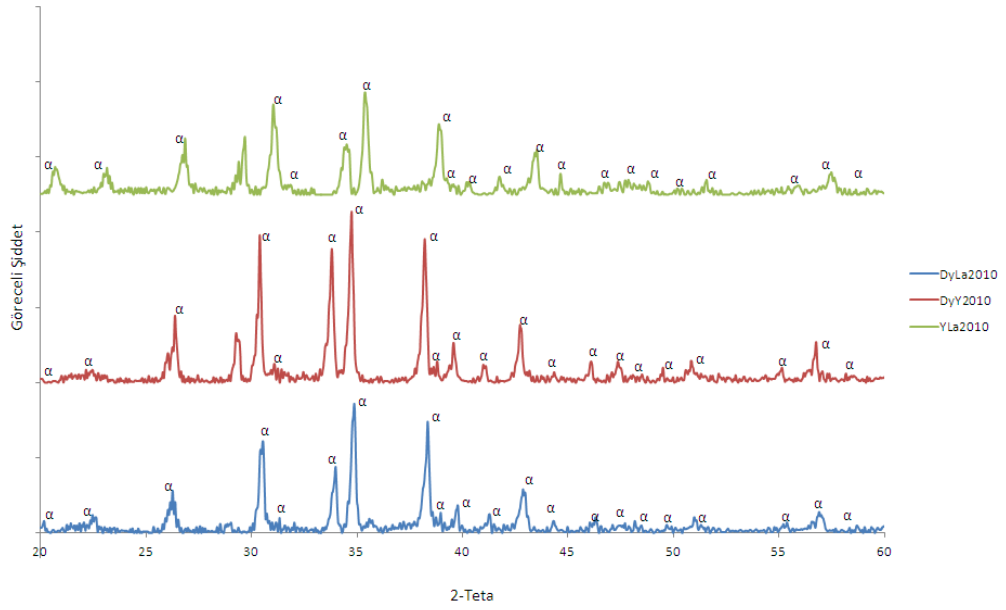


Şekil 5.44. (Devam) DyY2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (b)5000x, (c)10000x.

Sinterlenen numunelerin yüzeylerinden yapılan X-ışınları analizleri sonucunda (*Şekil 5.46.*) $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON faz dönüşümünün meydana gelmediği gözlenmiştir. *Şekil 5.44-c'de* **1** numaralı bölge ile işaretli olan uzamış tanelerin de α -SiAlON fazına ait olduğunu göstermektedir. Yapılan taşlama çalışmaları ile inceltilen numunenin kalınlığa bağlı FTIR sonuçları *Şekil 5.45'te* yer almaktadır. ~0,3mm kalınlık için tüm numuneler arasında kızılötesi dalga boyunda en fazla geçirgenlik değerine sahip olan numunenin DyY2010 kodlu numune olduğu gözlemlenmiştir.



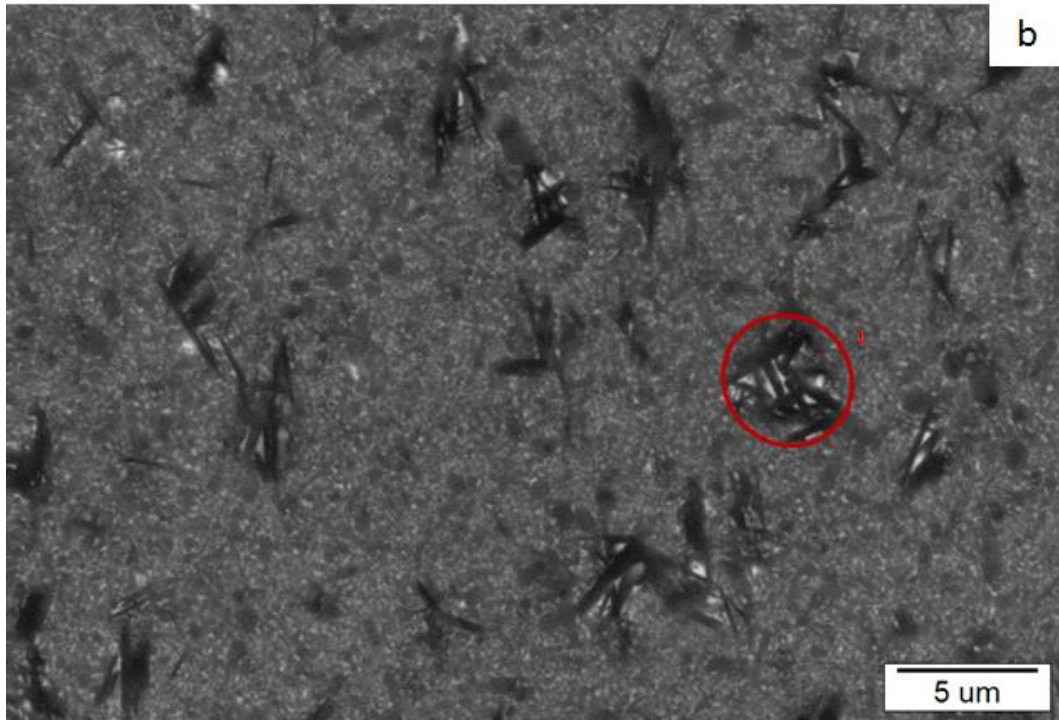
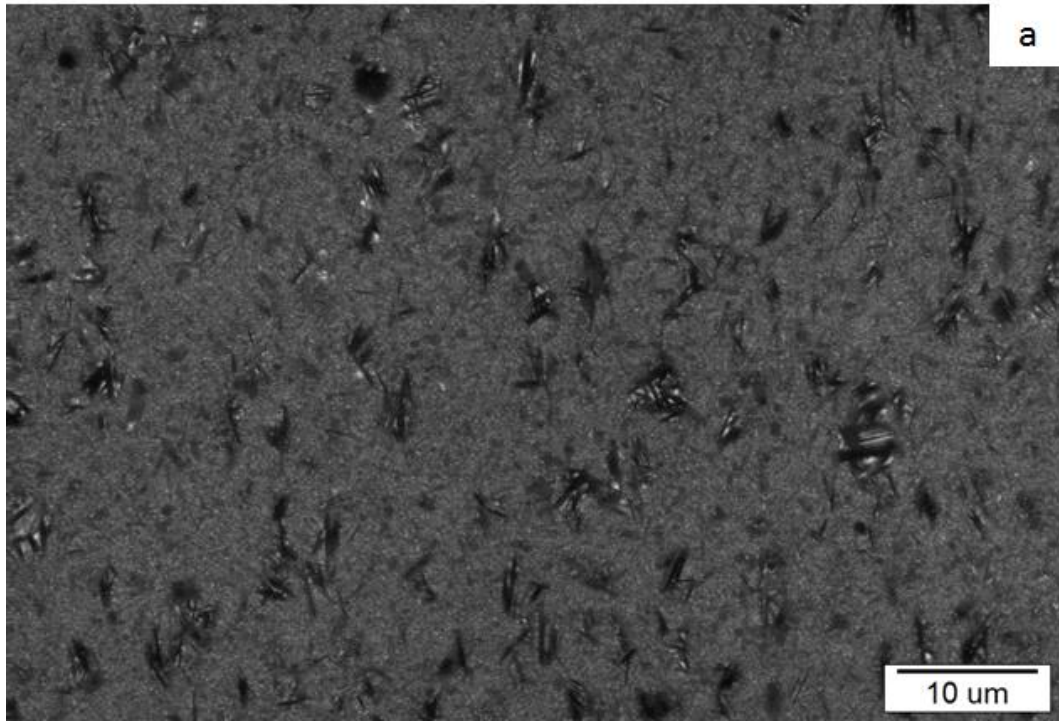
Şekil 5.45. DyY2010 kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-kırmızı, 0,3mm), (b-mavi, ~0,8mm), (c- yeşil, ~2,6mm)



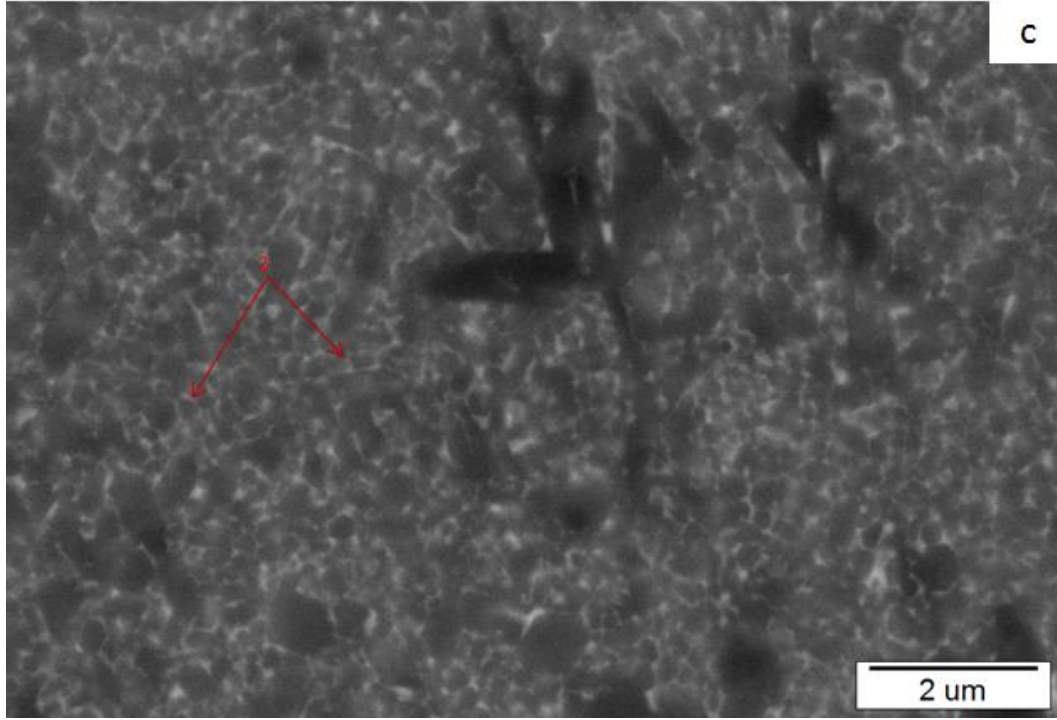
Şekil 5.46. Sinterlenen SiAlON seramiklerinden Dy2010(i) ve D1212(i) kodlu numunelere ait XRD desenleri.

5.4.2. (%50 La⁺³ + %50 Y⁺³) katkılı trasparan α-SiAlON seramikler

Şekil 5.47’de YLa2010 kodlu numunenin farklı büyütme ölçeklerinde elde edilmiş SEM görüntüleri yer almaktadır. Görüntüler incelendiğinde DyY2010 kompozisyonuna kıyasla sistemdeki ikincil faz miktarının çok daha fazla olduğu görülmüştür. 10000x büyütmede çekilen *Şekil 5.47-b’de* yer alan görüntü üzerinde **1** ile işaretlenen bölgede AlN-politipleri gösterilmektedir. Sadece sistemde mevcut olan ikincil fazın değil, topaklanmış iğnemsiz taneleri arasında biriken camsı fazın da malzemenin bölgesel kırıcılık indeksini arttırarak geçirgenlik özelliğini düşürücü yönde etki gösterdiği kristalin şeffaf seramikler üzerine yapılan ve literatürde yer alan çalışmalar ışığında söylenebilir.



Şekil 5.47. YLa2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)5000x,(b)10000x,

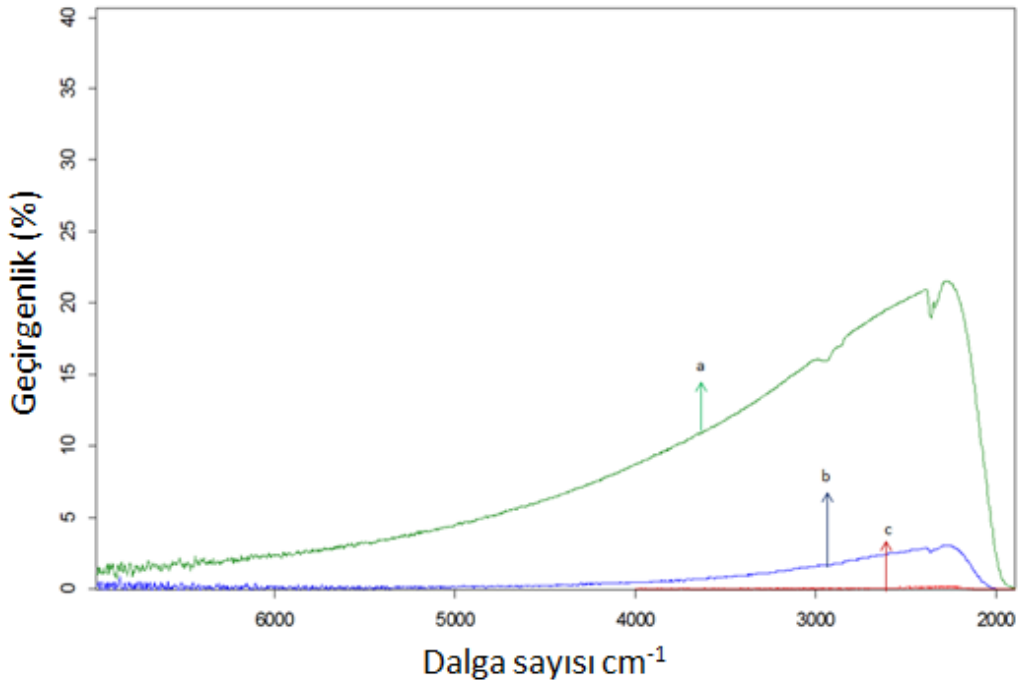


Şekil 5.47(devamı). YLa2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri,(c)30000x.

YLa2010 kodlu numunenin belirli kalınlıklardaki FTIR grafikleri karşılaştırmalı olarak **Şekil 5.48’de** verilmiştir. Numune ~2,6mm kalınlığındayken neredeyse hiç geçirgenlik göstermezken inceltildikçe geçirgenliği artmıştır. ~0,3mm kalınlığa ulaşıldığında numune % 21.48 geçirgenlik göstermektedir.

Çizelge 5.9 Çift katyonlu α -SiAlON seramiklerin kalınlığa bağlı geçirgenlik değerleri.

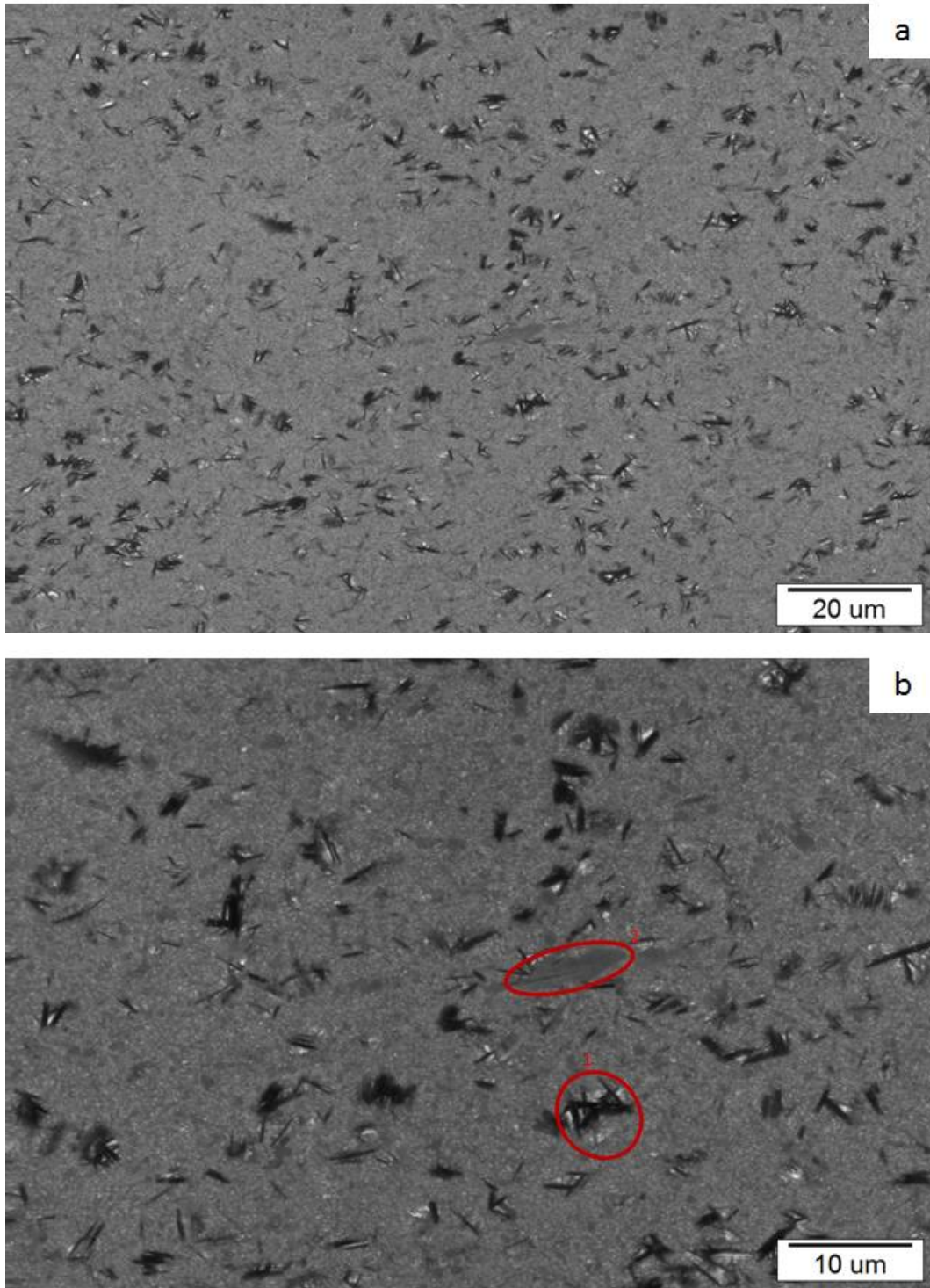
Numune Kodu	Numune Kalınlığı (mm)							En yüksek geçirgenlik (%)
	3 mm	2,6 mm	2 mm	1,5 mm	0,8 mm	0,5 mm	0,3 mm	
DyLa2010	-	0	0	0	1,8	3	7,79	
YLa2010	-	0,13	1,7	2	2,96	11,6	21,489	
DyY2010	-	9,65	15,3	19,7	24	35,23	49,9	



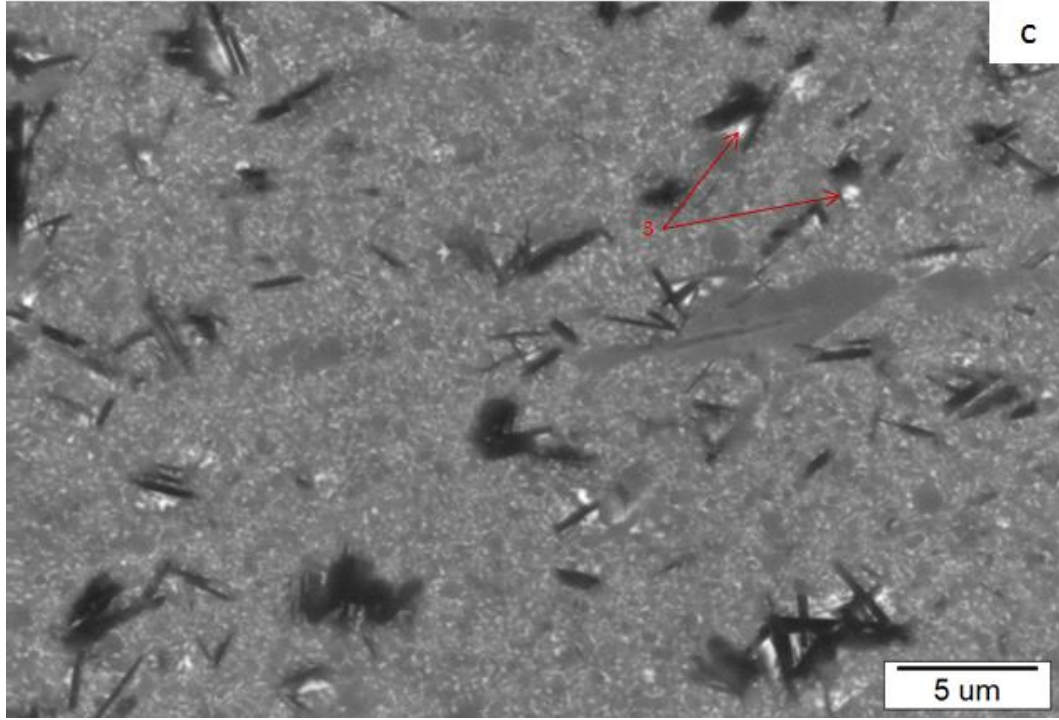
Şekil 5.48. LaY2010 kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-yeşil, 0,3mm), (b-mavi, ~0,8mm), (c-kırmızı, ~2,6mm)

5.4.3. (%50 La⁺³ + %50 Dy⁺³) katkılı transparan α -SiAlON seramikler

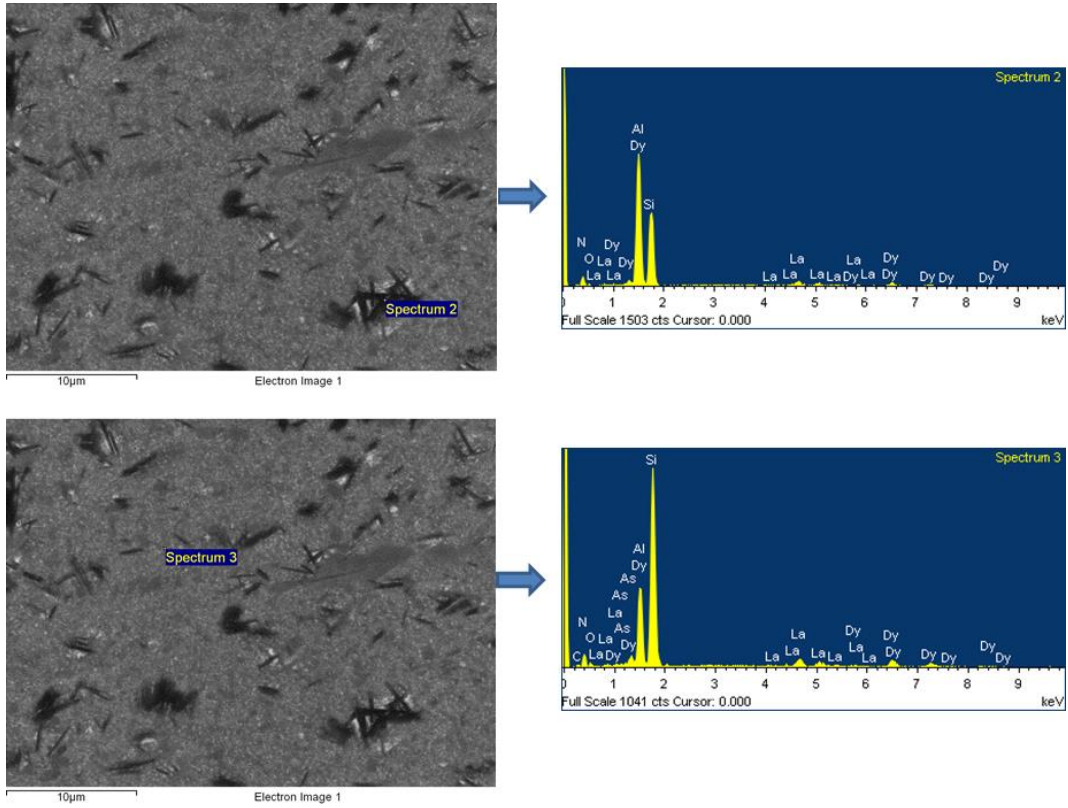
DyLa2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütme ölçeklerinde taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri **Şekil 49'de** verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde mikroyapının, YLa2010 kodlu numunenin mikroyapısına çok benzer olduğu görülmektedir. Aynı şekilde sistemde yoğunca AlN-politip fazı mevcuttur ve **Şekil 5.49-b'de 1** ile işaretlenen bölgede görüldüğü gibi iğnemsî yapıya sahiptirler, tanelerin arasında camsı faz yer almaktadır. **Şekil 5.46'da** yer alan XRD desenlerinde AlN-politip fazı'nın karakteristik desenleri görülemediği için EDX analizi ile fazın içeriği incelenmiştir. **Şekil 5.50 ve 5.51'de** yer alan EDX analizi sonuçlarına bakıldığında AlN-politip fazının α -SiAlON faz bölgesine kıyasla ağırlıkça %16 daha fazla Al içerdiği gösterilmiştir. **Çizelge 5.9'de** analiz yapılan bölgelerdeki elementlerin ağırlıkça yüzdeleri yer almaktadır.



Şekil 5.49. DyLa2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)2500x,(b)5000x,(c)10000x.

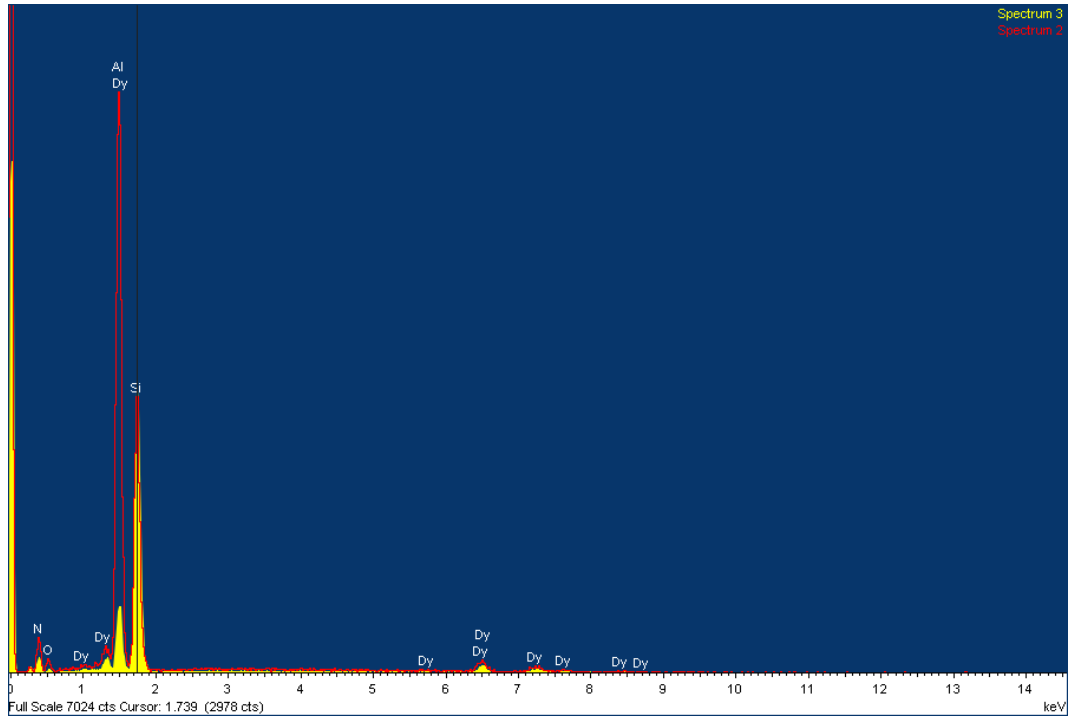


Şekil 5.49(devamı). DyLa2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)2500x,(b)5000x,(c)10000x



Şekil 5.50. DyLa2010 kodlu numune üzerinde farklı noktalarda yapılan EDX analizleri.

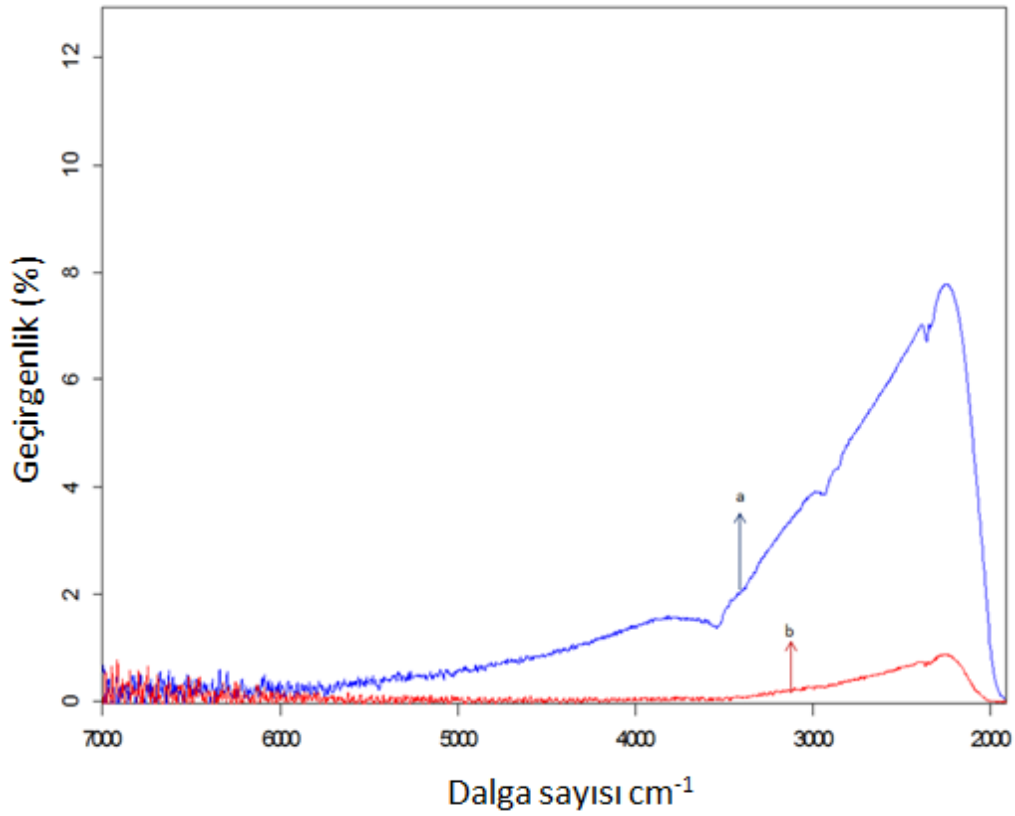
Şekil 5.51’de spektrum 2 ve 3 noktalarından EDX analizleri sonucu elde edilen elementlerin ağırlıkça miktar farklarının daha iyi gösterilebilmesi için karşılaştırmalı EDX grafiği yer almaktadır. Grafikten de görüleceği gibi Spektrum 2 noktasındaki fazların Al ve Dy⁺³,ca çok daha zengin olduğu, Spektrum 3 noktasında ise Si miktarının daha fazla olduğu görülmektedir. **Çizelge 5.9.** incelenirse spektrum 3 noktasında yapılan analiz sonucu bölgede %35,64 fakat spektrum 2 noktasında sadece %24 oranında Si olduğu gösterilmektedir.



Şekil 5.51. DyLa2010 kodlu numunenin EDX sonucu elde edilen verilerinin karşılaştırmalı gösterimi.

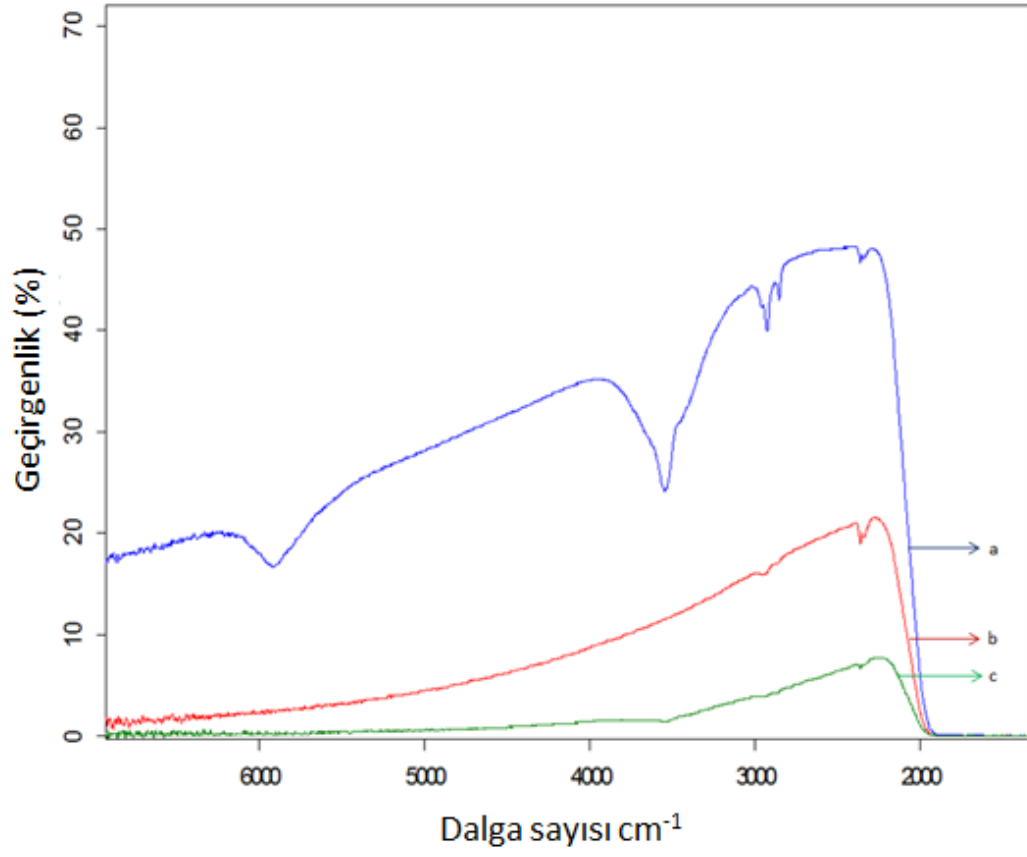
Çizelge 5.10. Farklı faz bölgelerindeki elementlerin (%) ağırlıkça oranları.

	<i>Element (% ağırlık)</i>					
	N	O	Al	Si	Dy	La
Spektrum 2	31,98	6,35	11,88	35,64	5,93	8,22
Spektrum 3	33,72	4,94	27,91	24,20	4,95	4,28

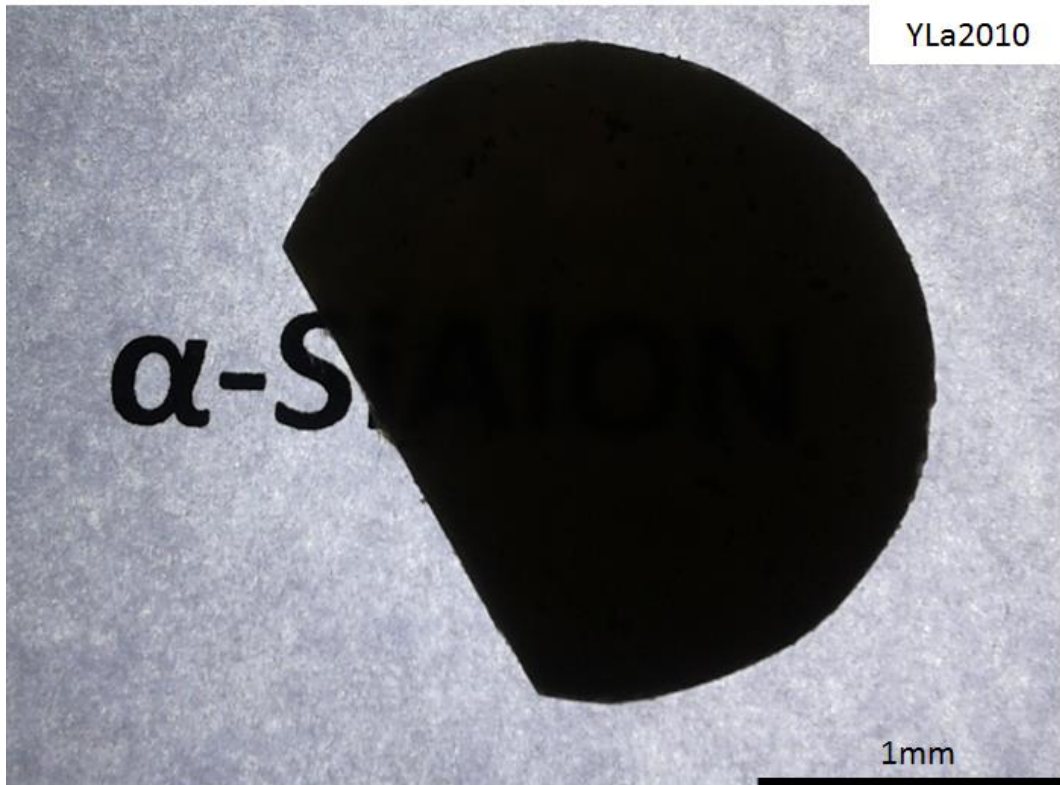
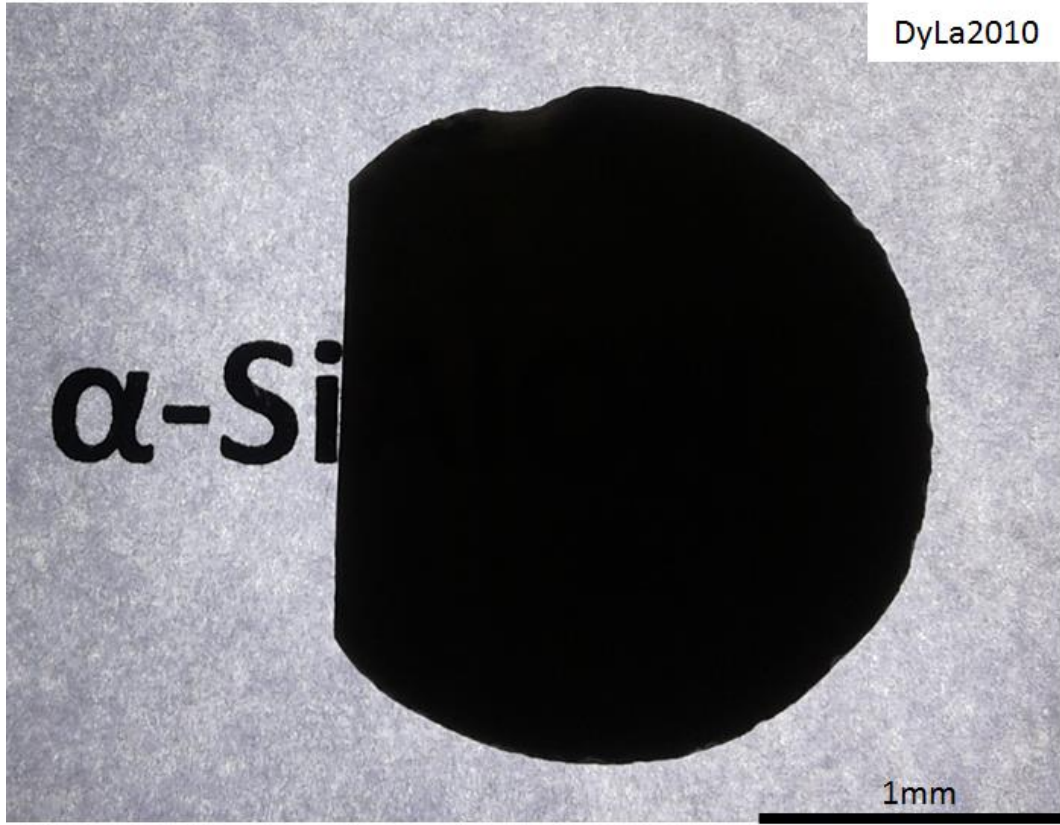


Şekil 5.52. DyLa2010 kodlu numunenin kalınlığa bağlı FTIR grafikleri. (a-mavi, 0,3mm), (b-kırmızı, ~0,8mm)

DyLa2010 kodlu numunenin farklı kalınlıklardaki FTIR grafikleri **Şekil 5.52’de** yer almaktadır. Bu numunede gözlenen maksimum geçirgenlik Çizelge 5.8.’den de görülebileceği gibi %7,79’dur. Çift katyonlu kompozisyon sistemlerinde en yüksek geçirgenliğe %49,9 ile DyY2010 kodlu numune sahiptir. Bunun nedeni SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi DyLa2010 ve YLa2010 kodlu numunelerin, DyY2010 kodlu numuneyle kıyasla çok daha karmaşık mikroyapılara sahip oluşlarıdır. **Şekil 5.53’te** bu üç numunenin ~0,3mm kalınlıktan elde edilen karşılaştırmalı FTIR grafikleri yer almaktadır. Numunelerin görünür dalga boyundaki ışık geçirgenliklerini göstermek amacıyla çekilen fotoğrafları da bölüm sonunda yer almaktadır.



Şekil 5.53. Çift katyonlu kompozisyona sahip numunelerin karşılaştırmalı FTIR grafikleri. (a- mavi, DyY2010), (b-kırmızı, YLa2010), (c- yeşil, DyLa2010)



Şekil 5.54. Çift katyonlu α -SiAlON seramiklerin fotoğrafları.



Şekil 5.54. Çift katyonlu α -SiAlON seramiklerin fotoğrafları.

5.5. Sinterleme Yönteminin α -SiAlON Seramiklerin Optik Özelliklerine Etkileri.

Çalışmanın bu bölümünde kıyasla daha yüksek geçirgenlik değerlerine sahip olan geleneksel toz öğütme yöntemi ile başlangıç tozları hazırlanarak üretilen KDy2010, KY2010, KDyY2010 kompozisyonları ve nano boyutta KDy2010(i) kompozisyonu ile hazırlanmış tozlar GPS yöntemi ile sinterlenme için seçilmiştir. Seramiklerin optik özellikleri iyileştirmek için farklı sıcaklıklarda ve bekleme sürelerinde sinterleme çalışmaları yapılmıştır. Literatürde ilk defa GPS ile üretilen α -SiAlON seramiklerin görünür ve kızılötesi dalga boyu aralıklarında SPS ile üretilen referans numuneleri ile neredeyse aynı ve bazı kompozisyonlar için daha yüksek geçirgenliğe sahip olduğu rapor edilmiştir.

5.5.1. GPS ile üretilen α -SiAlON seramiklerin mikroyapı analizi ve optik özellikler

GPS yöntemi ile sinterlenen numunelerin kompozisyonlarına göre sinterleme koşulları, faz içerikleri, elde edilen yoğunluk ve geçirgenlik değerleri *çizelge 5.10'* da yer almaktadır.

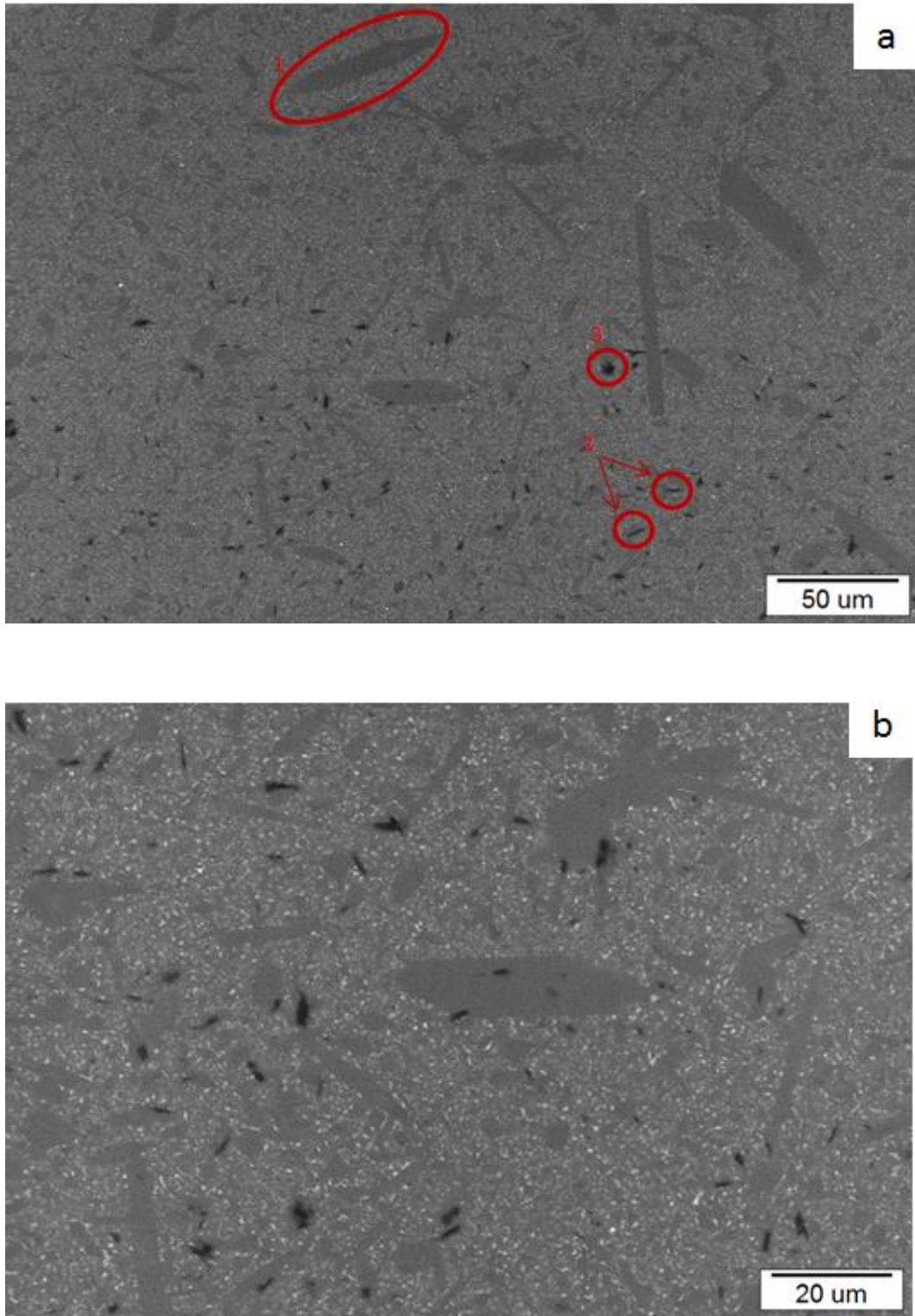
GY2010 numunesi GPS ile üretilen tüm numuneler arasında yoğunluk ve yüzde geçirgenlik değerleri açısından en başarılı olanıdır. Aynı kompozisyona sahip fakat SPS ile sinterlenerek üretilmiş Y2010 numunesinin yoğunluk değeri ile arasındaki fark sadece 0.03 kadardır. **Şekil 5.55'te** yer alan GY2010 numunesine ait geri yansıyan elektron görüntüleri incelendiğinde çok az da olsa yapının poroziteli oluşu görülebilir. Bu porozitelerden biri **şekil 55-(a)'da 3** numara ile işaretlenmiştir. Aynı şekil üzerinde **1** numara ile işaretlenmiş bölgede yapıda bir hayli çok miktarda mevcut olan uzamış tanelerden biri görülmektedir. Neredeyse 70 μ m boyutuna ulaşan çubuksu şekilli tanelerin yapıdaki dağılımı heterojendir. Ancak yapıdaki eş eksenli taneler incelendiğinde tane boyutunun kıyasla çok daha düşük ve tane boyut dağılımının homojen oluşu dikkat çekmektedir. Eş eksenli taneler gibi mevcut camsı faz mikroyapıda homojen olarak dağılmıştır. Eş eksenli tanelerin boyutu, boyut dağılımı ve camsı fazın

homojen dağılımı Y^{+3} katkı α -SiAlON seramiğın optik geçirgenliğinin iyileşmesinde çok önemli rol oynamıştır. Yine **şekil 55-(a)**'da **2** ile işaretlenen bölgede XRD analizlerinde varlığı tespit edilememiş olan AlN-politip fazı görülmektedir. SPS yöntemi kullanılarak üretilmiş Y2010 kodlu numunenin **şekil 5.17**'de yer alan yansıyan elektron görüntüleri GY2010 kodlu numunenin yansıyan elektron görüntüleri ile karşılaştırıldığında mevcut AlN-politip fazlarının GY2010 numunesinde çok daha az olduğu görülmektedir. Bu da kompozisyonun yanı sıra α -SiAlON seramiklerinde AlN-politip oluşumunun sinterleme yöntemine ve koşullarına bağlı olduğunu göstermiştir. GPS yönteminde SPS'e kıyasla çok daha düşük ısıtma hızı kullanımının ve sinterleme sıcaklığında bekleme süresinin çok daha fazla oluşunun α -SiAlON fazı içerisinde AlN'ün çözünürlüğü için zaman tanıdığı bu nedenle AlN-politip fazının GPS ile üretilen numunelerde SPS ile üretilen numunelere kıyasla daha az miktarda olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak, GY2010 numunesi Y2010 numunesine kıyasla daha az AlN-politipi içermektedir, uzamış tanelerin varlığına rağmen eşeksenli taneler küçük tane boyutuna ve homojen dağılıma sahiptir bu nedenlerden dolayı Y2010 numunesinin kızılötesi geçirgenliği ancak %33,3 iken GPS ile sinterlenmiş GY2010 numunesin geçirgenlik değeri %44'e ulaşmıştır. **Şekil 5.57**'de GY2010 numunesinin 0,3mm kalınlıkta gerçekleştirilmiş FTIR analiz grafiği yer almaktadır. GY2010 numunesi kızılötesi geçirgenliğin yanı sıra görünür dalga boyu aralığında da Y2010 numunesine kıyasla daha şeffaftır. **Şekil 5.60**'taki fotoğrafa bakıldığında Y2010 numunesine kıyasla çok daha açık renkli oluşu görünür dalga boyundaki geçirgenliğinin daha fazla oluşunun temel nedenidir.

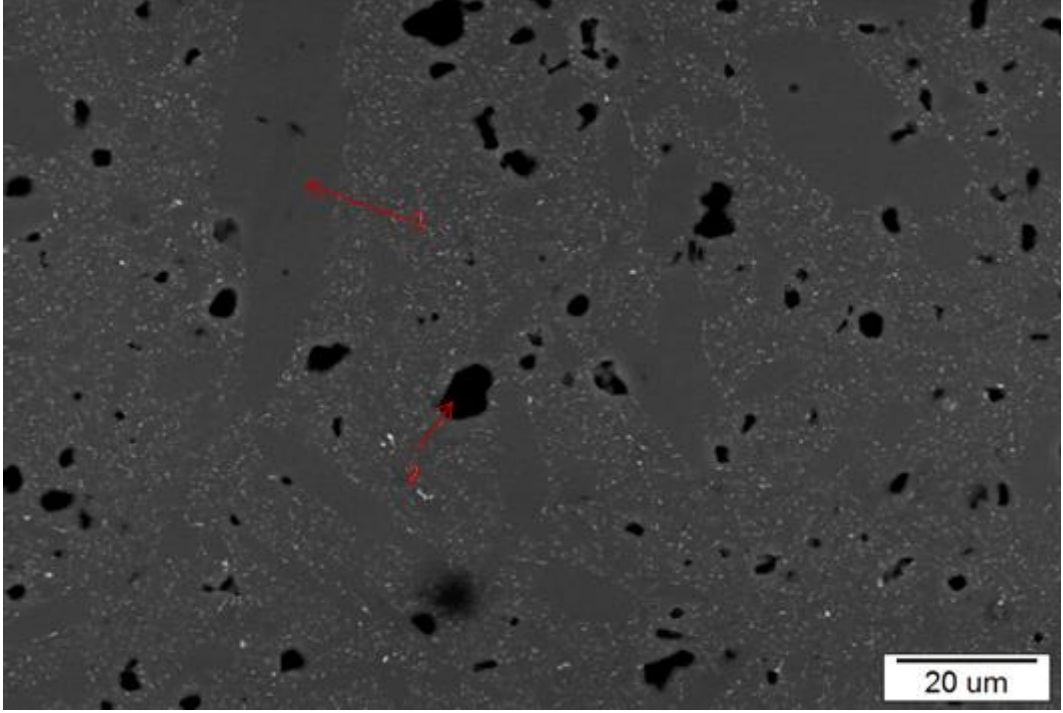
Çizelge 5.11. GPS ile sinterlenen numunelerin sinterleme koşulları, faz içerikleri, elde edilen yoğunluk ve geçirgenlik değerleri.

Numune Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (s.)	Yoğunluk (g/cm ³)	Geçirgenlik (%)	Faz İçeriği	
					α'	AlN-politip
GDy2010	1900	2	3,29	35	çg	ççz
GDy2010(i)	1850	2	3,63	39,2	çg	ççz
GDyY2010	1850	2	3,34	24,7	çg	çz
GY2010	1900	2	3,30	44	çg	çz

*Göreceli şiddetler: çg, 80–100; g,65–79; og, 50–64; oz, 20–34; z, 10–19; çz, 3–9; ççz, <3.



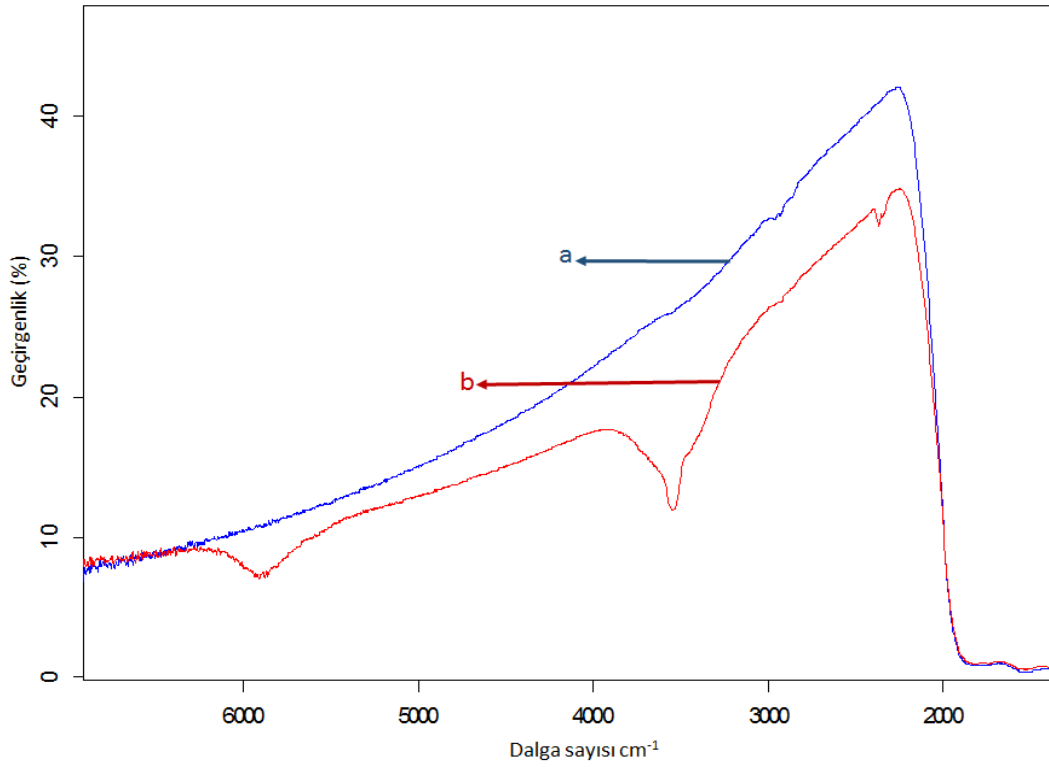
Şekil 5.55. GY2010 kodlu numunenin farklı noktalarından ve farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a)1000x,(b)2500x,



Şekil 5.56. GDy2010 kodlu numunenin 2500x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüsü.

GDy2010 numunesi de GY2010 numunesi gibi çok miktarda tane boyutu hayli yüksek uzamış tane içermektedir. Her iki numunenin de SPS yöntemi ile üretilen benzerlerine kıyasla daha fazla uzamış tane ve bu tanelerin boyutunun hayli yüksek oluşu üretim süreçlerindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. En etkili nedenin sinterleme sıcaklığındaki bekleme süresi olduğu düşünülmektedir çünkü GPS yönteminde SPS yöntemine kıyasla çok daha uzun bekleme süreleri ile çalışılmaktadır. Bu çalışmada GPS yöntemi ile sinterlenen numuneler 2 saat süresince sinterleme sıcaklığında bekletilmiştir. SPS yöntemi ile sinterlenen Dy2010 numunesi ise sinterleme sıcaklığında sadece 75sn. bekletilerek üretilmiştir. **Şekil 5.56**'da yer alan GDy2010 numunesinin geri yansıyan elektron görüntüsü incelendiğinde **1** ile işaretlenmiş bölgede uzamış bir tane görülmektedir. Aynı görüntü incelenmeye devam edilirse, uzamış tanelerden daha çok dikkat çeken numunedeki porozite mevcudiyetidir. Dy2010 kodlu numuneye kıyasla yoğunluğu çok daha düşük olduğundan bu görüntü şaşırtıcı değildir. KDy2010 kompozisyonlu SPS yöntemi ile üretilmiş tüm numuneler en az 3.60 g/cm^3 yoğunluğa sahip iken GDy2010 numunesi sadece 3.29 g/cm^3 yoğunluk

değerine ulaşabilmiştir. Ancak bu düşük yoğunluk değerinin nedeni kompozisyon ya da sinterleme koşulları değildir. GPS ile yapılan sinterleme çalışmaları esnasında sinterleme kotasının tam doldurulmamış olması nedeni ile numunenin dış yüzeylerinde ve kenarlarındaki oksitlerin yapıdan buharlaşarak uzaklaşması bu bölgelerdeki yoğunluğun çok düşük olmasına sebep olmuştur. GDy2010 numunesinin **şekil 5.59**'da yer alan fotoğrafı incelendiğinde numune kenarlarındaki koyu sarı ve beyaz bölgelerin nedeni o bölgelerin yetersiz oksit miktarı dolayısıyla tam olarak sinterlenmemiş olmasıdır.

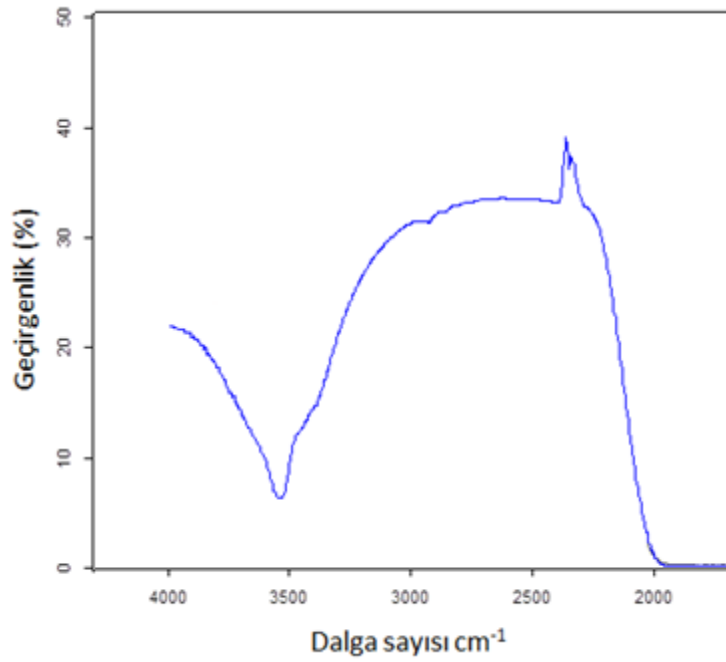


Şekil 5.57. GPS ile sinterlenen 0.3 mm kalınlığındaki numunelerin karşılaştırmalı FTIR grafikleri. (a-mavi, GY2010), (b-kırmızı, GDy2010)

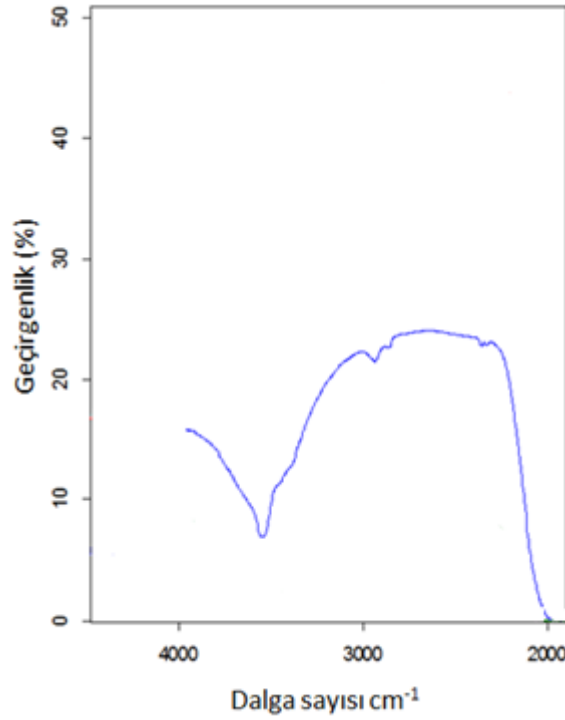
Numunenin tam olarak sinterlenen orta bölgeleri kenarlarına kıyasla daha iyi optik özelliklere sahiptir. Orta bölgenin altında kalan yazı kolaylıkla okunabilirken kenarlara doğru yaklaşıldıkça numune opaklaşmakta ve dış kenarlara ulaşıldığında numune matlaşmaktadır. **Şekil 57**'de GDy2010 numunesine ait FTIR analiz sonuç grafiği yer almaktadır. Bölgesel olarak tam yoğunluğa ulaşamayan numunenin yaklaşık 2250cm^{-1} dalga sayısı bölgesinde %35 geçirgenliğe sahip olduğu

görülmektedir. GY2010 numunesine kıyasla GDy2010 numunesi geçirgenliği SPS ile sinterlenerek üretilen benzerlerinin gerisinde kalmıştır.

Başlangıç tozu yüksek enerjili mekanik öğütme yöntemi ile hazırlanmış toz kullanılarak GPS ile üretilmiş **GDy2010(i)** numunesinin FTIR analiz sonuç grafiği **şekil 5.58**'de görünür dalga boyunu göstermek amacıyla çekilmiş fotoğrafı **şekil 5.61**'de yer almaktadır. GDy2010(i) numunesi GDy2010 numunesi ile aynı kompozisyona sahip olmasına rağmen başlangıç toz tane boyutu %50 daha düşük olması nedeniyle 100°C daha düşük sıcaklıkta %100 yoğunluğa ulaşmıştır.



Şekil 5.58. GPS ile sinterlenen 0.3 mm kalınlığındaki GDy2010(i) numunesinin FTIR grafiği.



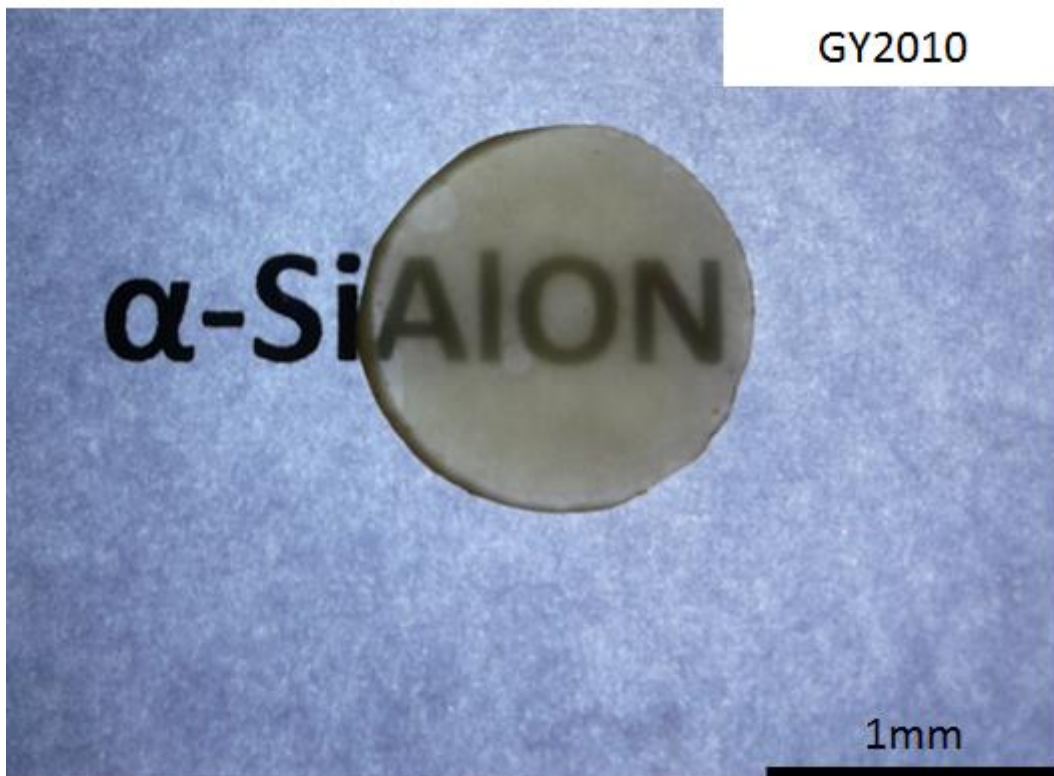
Şekil 5.59. GPS ile sinterlenen 0.3 mm kalınlığındaki GDyY2010 numunesinin FTIR grafiği.

GDy2010(i) numunesinin SPS ile üretilen benzeri ile neredeyse aynı teorik yoğunluğa sahip oluşu, kıyasla çok daha düşük basınç altında çalışan GPS yöntemin de en az SPS kadar SiAlON seramiklerin üretiminde verimli ve etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir. Nano boyutta başlangıç tozu kullanılarak SPS ile üretilen benzerleri gibi GPS ile üretilen GDy2010(i) numunesi de GDy2010 numunesine kıyasla %4,2 daha yüksek geçirgenlik değerine sahiptir.

GDyY2010 kodlu numunenin FTIR analizi sonucu elde edilen grafiği **şekil 5.59**'da, optik geçirgenliğini göstermek amacıyla çekilen fotoğrafı ise **şekil 5.61**'de yer almaktadır. Teorik yoğunluğu SPS ile üretilen benzer kompozisyona kıyasla 0.2 g/cm^3 daha düşük olan GDyY2010 numunesinin fotoğrafı incelendiğinde GDy2010 numunesinde olduğu gibi herhangi bir bölgesel yoğunlaşmama problemi görülmemektedir bu nedenle yapısındaki porozitenin homojen olarak dağıldığı ve numunenin optik özelliklerini negatif olarak etkilediği düşünülmektedir. Çünkü yoğunluk değerinde olduğu gibi sahip olduğu maksimum geçirgenlik DyY2010 numunesine kıyasla %15 daha düşüktür.



Şekil 5.59. GPS ile sinterlenen 0.3 mm kalınlığındaki GDy2010 numunesinin fotoğrafı.



Şekil 5.60. GPS ile sinterlenen 0.3 mm kalınlığındaki GY2010 numunesinin fotoğrafı.



Şekil 5.61. GPS ile sinterlenen 0.3 mm kalınlığındaki GDyY2010 numunesinin fotoğrafı.



Şekil 5.62. GPS ile sinterlenen 0.3 mm kalınlığındaki GDy2010(i) numunesinin fotoğrafı.

5.6. Şeffaf α -SiAlON Seramiklerin Spark Plazma Sintering (SPS) Yöntemi İle Üretimindeki Etkili Süreç Parametrelerinin Bulunması Ve İyileştirilmesinde Taguchi Yönteminin Kullanımı

Çalışmanın bu kısmında, α -SiAlON seramiklerin spark plazma sintering (SPS) yöntemi ile üretimindeki süreç parametrelerinin bulunması ve iyileştirilmesinde Taguchi yöntemi kullanılmıştır. α -SiAlON seramiklerin yoğunlaşma davranışlarını incelemek için ortogonal dizinim, ana etkiler, sinyal/gürültü oranı ve ANOVA kullanılmıştır. Çalışma esnasında SPS yöntemi için ideal parametrelerin bulunmasının yanı sıra, α -SiAlON seramiklerin yoğunluğuna etki eden ideal süreç parametreleri de irdelenmiştir. Deneysel sonuçların bu yaklaşımın etkinliğini doğruladığı tespit edilmiştir.

5.6.1. α -SiAlON seramiklerin yoğunlaşma davranışının taguchi yöntemi ile incelenmesi

5.6.1.1. Deney tasarımının seçimi

Taguchi metodunda deney sistemleri parametre ve seviye sayılarına göre Taguchi ortagonal dizi seçim tablosundan yararlanılarak belirlenmektedir. Bu çalışmada 4 parametre ve 4 seviye için taguchi ortagonal dizi seçim tablosu kullanılarak L16 dizisi seçilmiştir.

Belirlenen parametrelere A, B, C, D sembolleri ve 1, 2, 3, 4 seviye numaraları atanarak L16 ortagonal deney planı çıkartılmıştır. Tasarlanan plan **çizelge 5.12**'de yer almaktadır.

Çizelge 5.12. Taguchi'nin $L_{16}(4^4)$ ortogonal düzeni

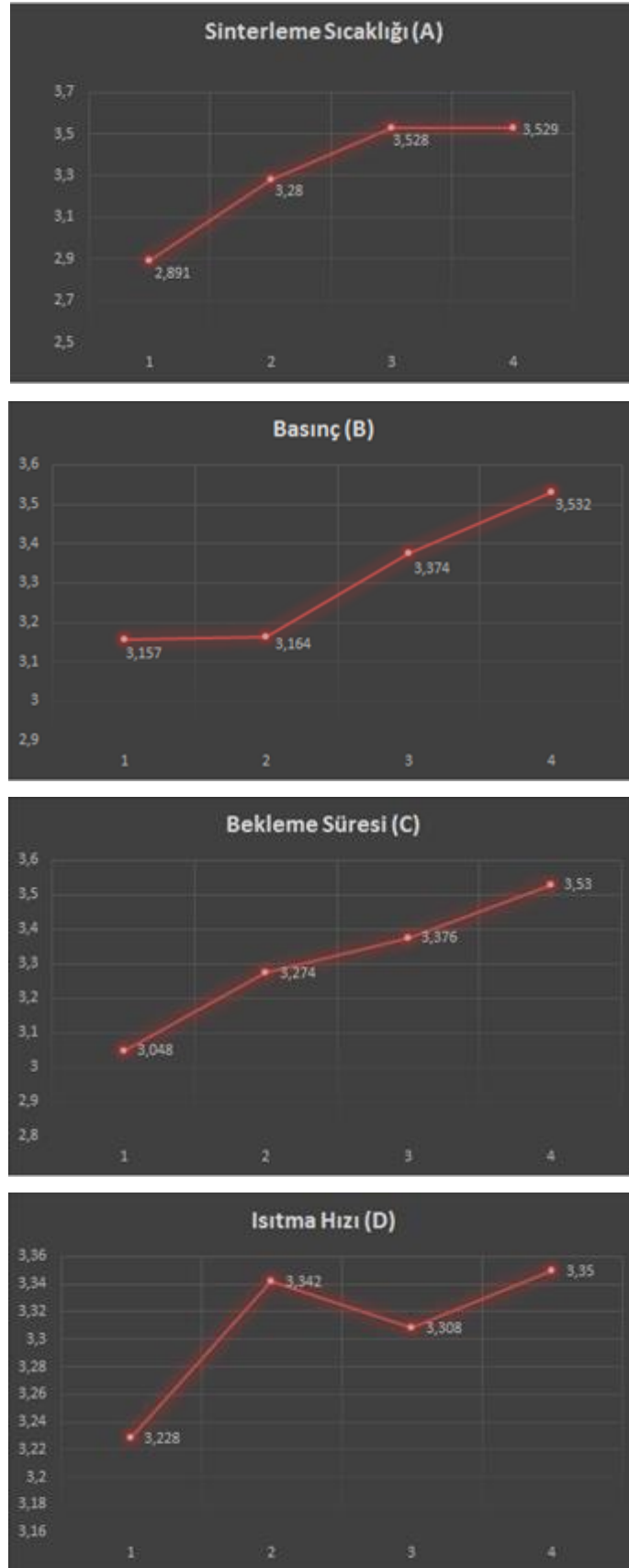
<i>DENEY NUMARASI</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>
<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>
<i>3</i>	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>3</i>
<i>4</i>	<i>1</i>	<i>4</i>	<i>4</i>	<i>4</i>
<i>5</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
<i>6</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>4</i>
<i>7</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>1</i>
<i>8</i>	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>3</i>	<i>2</i>
<i>9</i>	<i>3</i>	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
<i>10</i>	<i>3</i>	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>3</i>
<i>11</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>1</i>	<i>2</i>
<i>12</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>2</i>	<i>1</i>
<i>13</i>	<i>4</i>	<i>1</i>	<i>4</i>	<i>2</i>
<i>14</i>	<i>4</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>1</i>
<i>15</i>	<i>4</i>	<i>3</i>	<i>2</i>	<i>4</i>
<i>16</i>	<i>4</i>	<i>4</i>	<i>1</i>	<i>3</i>

5.6.1.2. Ana etkiler

Her A, B, C, D faktörlerinin dörder seviyeli kombinasyonlarının kullanılmasıyla elde edilen yoğunluk değerleri Tablo 3.1.'de verilmiştir. Arşimet prensibiyle elde edilen yoğunluk değerlerinin ana etki faktörleri grafiği grafik 3.1.'de verilmiş olup bu grafik tablo 3.1.'de verilen yoğunluk değerlerinin ortalamasına dayanmaktadır. Bu çalışmada yüksek yoğunluğa sahip α -SiAlON üretimi hedeflendiği için büyük olan iyidir yaklaşımı kabul edilerek sonuçlar irdelenmiştir. En yüksek yoğunluk değerlerinin elde edildiği $A_1B_3C_2D_3$ ve $A_4B_4C_1D_3$ seviye kombinasyonları çizelge 5.12.'de görülmektedir.

Çizelge 5.13. Seviye kombinasyonları

<i>Deneyler</i>	<i>Sinterleme Sıcaklığı (°C)</i>	<i>Basınç (kN)</i>	<i>Bekleme Süresi (dk)</i>	<i>Isıtma hızı (°C/dk)</i>	<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	<i>Porozite (%)</i>
1	1650	5	0,5	50	2,3247	17,59
2	1650	10	1,5	100	2,9228	32,60
3	1650	15	2,5	200	2,7869	20,53
4	1650	20	3,5	300	3,5293	15,96
5	1750	5	1,5	200	3,2463	0,26
6	1750	10	0,5	300	2,8161	4,69
7	1750	15	3,5	50	3,5358	0,00
8	1750	20	2,5	100	3,5316	0,05
9	1850	5	2,5	300	3,5267	0,23
10	1850	10	3,5	200	3,5305	0,08
11	1850	15	0,5	100	3,5190	0,11
12	1850	20	1,5	50	3,5358	0,14
13	1950	5	3,5	100	3,5315	0,00
14	1950	10	2,5	50	3,5245	0,02
15	1950	15	1,5	300	3,5269	0,03
16	1950	20	0,5	200	3,5323	0,13



Şekil 5.63. Ana etki grafikleri.

Şekil 63.'teki ana etki grafiklerinden yola çıkıldığında, tüm parametrelerin 3. ve 4. seviyelerinin α -SiAlON seramiklerin yoğunluğu üzerine daha etkili olduğu görülmektedir. Sinterleme sıcaklığının 3. ve 4. parametreleri neredeyse aynı sonucu vermektedir. Üretim maliyeti açısından bakıldığında sinterlemenin düşük sıcaklıkta yani 3. seviye seçilerek gerçekleştirilmesi karlı olacaktır. Ancak diğer tüm parametrelerin 3. ve 4. seviyeleri arasında çok büyük fark olduğundan maksimum yoğunluk için 4. seviyelerin daha etkili olduğu görülmektedir. Üretim maliyeti göz ardı edilirse Dy-Y- α -SiAlON seramiklerin en yüksek teorik yoğunluğa sahip olarak üretilmesi için seçilmesi gereken seviye kombinasyonu A₄B₄C₄D₄'dur.

Çizelge 5.14 Ana etkilerin seviyeleri

Semboller	Faktörler	Ortalama Yoğunluk (mm)			
		Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3	Seviye 4
A	Sinterleme Sıcaklığı	2,891	3,28	3,528	3,529
B	Basınç	3,157	3,164	3,374	3,532
C	Bekleme Süresi	3,048	3,274	3,376	3,53
D	Isıtma Hızı	3,228	3,342	3,308	3,35

5.6.1.3 Varyans analizi (ANOVA)

Varyans analizinin amacı, hangi parametrelerin kalite karakteristiğini ne ölçüde etkilediğini incelemektir. ANOVA'yı uygulamak için karesi alınmış yoğunlukların toplamı (SST) aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$SS_r = \sum_{i=1}^n y_i^2 - C.F. \quad (\text{Eşitlik 5.3.})$$

n : ortogonal düzendeki deney sayısı

y_i : i deneyine ait sabit yük altındaki eğme sapması

$C.F.$: doğrulama faktörü

$C. F.$: aşağıda verilen denklem yardımıyla hesaplanmıştır:

$$C.F. = \frac{T^2}{n} \quad (\text{Eşitlik 5.4})$$

T : Yoğunlukların toplamı

Karesi alınmış yoğunlukların toplamı (SST) ikiye ayrılmaktadır: her bir süreç parametresine bağlı karesi alınmış yoğunlukların miktarı (SS d) ve karesi alınmış hataların miktarı, (SS e). Karesi alınmış toplam yoğunluklardaki (SS T) süreç parametrelerinin her birinin yüzde katkısı (p), her bir süreç parametresine bağlı karesi alınmış eğilmelerin miktarının(SS d) karesi alınmış eğilmelerin toplamına(SS T) oranıdır.

İstatiksel olarak, hangi süreç parametrelerinin yoğunluğun üzerinde önemli etkisi olduğunu görmek için F testi kullanılmıştır. F testini uygulamak için her bir süreç parametresine bağlı karesi alınmış yoğunlukların ortalamasının hesaplanması gerekir. Çizelge 5.14 maximum yoğunluk için ANOVA sonuçlarını göstermektedir. F oranları, %99 güvenirlilik seviyesi için aşağıdaki formülle elde edilmiş ve ek olarak, her bir parametrenin yüzdelik katkısı hesaplanmıştır.

F-oranı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır;

$$F = MS_{\text{Model}} / MS_{\text{Error}} \quad (\text{Eşitlik 5.5})$$

Anova tablosunda verilmiş olan F değerleri irdelendiğinde yoğunluk üzerinde en büyük etkiye sahip olan parametre %50,1 katkıyla sinterleme sıcaklığıdır. En düşük etkiye sahip olan parametre ise 1,7% katkıyla ısıtma hızıdır. Diğer parametrelerin azalan sıralamada katkısı şöyledir: Bekleme süresi (%22,6), Basınç(%18,1), hatalar(%7,4).

Çizelge 5.15 Tüm parametreler için anova tablosu

Sembol	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P	KATKI
A	3	1,08746	1,08746	0,36249	6,72	0,076	%50,1
B	3	0,39177	0,39177	0,13059	2,42	0,243	%18,1
C	3	0,49019	0,49019	0,16340	3,03	0,193	%22,6
D	3	0,03720	0,03720	0,01240	0,23	0,871	%01,7
Hata	3	0,16180	0,16180	0,05393			%07,4
Toplam	15	2,16843					%100

Çizelge 5.16 Havuzlama işlemi sonrası ANOVA tablosu

Sembol	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P	KATKI
A	3	1,08746	1,08746	0,36249	10,93	0,008	%50,1
B	3	0,39177	0,39177	0,13059	3,94	0,072	%18,1
C	3	0,49019	0,49019	0,16340	4,93	0,047	%22,6
Hata	6	0,19900	0,19900	0,03317			%9,1
Toplam	15	2,16843					%100

Regresyon analizi iki ya da daha çok değişken arasındaki ilişkiyi ölçmek için kullanılan analiz metodudur. Regresyon analizi ile değişkenler arasındaki ilişkinin varlığı, eğer ilişki var ise bunun gücü hakkında bilgi edilebilir. Bu çalışmada R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\bar{R}^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{n - 1}{n - p - 1} = R^2 - (1 - R^2) \frac{p}{n - p - 1} \quad (\text{Eşitlik 5.5.})$$

$$R^2 \equiv 1 - \frac{SS_{\text{err}}}{SS_{\text{tot}}} \quad (\text{Eşitlik 5.6.})$$

Havuzlama işlemi yapılmadan önce hesaplanan R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri aşağıdaki şekilde %62,69 olarak bulunmuştur.

$$R-Sq = 92,54\% \quad R-Sq(adj) = \%62,69$$

Havuzlama sonrası hesaplanan R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri ise aşağıdaki şekilde %77,06 olarak hesaplanmıştır.

$$R-Sq = 90,82\% \quad R-Sq(adj) = 77,06\%$$

Sonuç olarak havuzlama öncesi %95 güven olasılığı ile sinterleme sıcaklığı, bekleme süresi, basınç ve ısıtma hızı parametreleri içeren modelin Dy-Y- α -SiAlON seramiklerin yoğunluğunu tahmin etmek için geçerli olduğunu söyleyebiliriz. Bu sonuçlar ışığında Dy-Y- α -SiAlON seramiklerin yoğunluğundaki değişimin %92,54'ünün seçilen parametreler tarafından açıklanabildiğini geri kalan %7,46'lık kısmın açıklanabilmesi için ise başka değişkenlere ihtiyaç duyulduğunu söyleyebiliriz. Havuzlanması sonrasında açıklanabilen kısmın %1,72 gibi çok küçük bir bölümünün hataya yani açıklanamayan bölgeye atıldığını, fakat ayarlanmış R^2 değerinde beklenildiği gibi artış gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Isıtma hızının havuzlanmasıyla, açıklanabilen kısımdan sadece %1,72 gibi küçük bir değer azalması faktörlerin ana etkilerde eriştiğimiz sonuçları doğrulamaktadır.

5.6.1.4. Sinyal gürültü oranı (S/N)

Sinyal gürültü oranı deney içerisinde etkili olan ancak kontrol edilemeyen faktörlerin (hataların) hassasiyetini ölçer. S/N oranının yüksek olması istenir çünkü büyük S/N değerleri hedef değerlerinin etrafında olacak şekilde küçük değişimler ile sonuçlar verir. Bu çalışmada daha önce bahsedildiği üzere “büyük-olan-iyidir” yaklaşımı Kabul edilmiştir. S/N oranı analizlerinin performansı için, “mean square deviation (MSD)” testi “büyük-olan-iyidir” süreç optimizasyonunda ve S/N oranı için aşağıda verilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$MSD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \quad (\text{Eşitlik 5.7.})$$

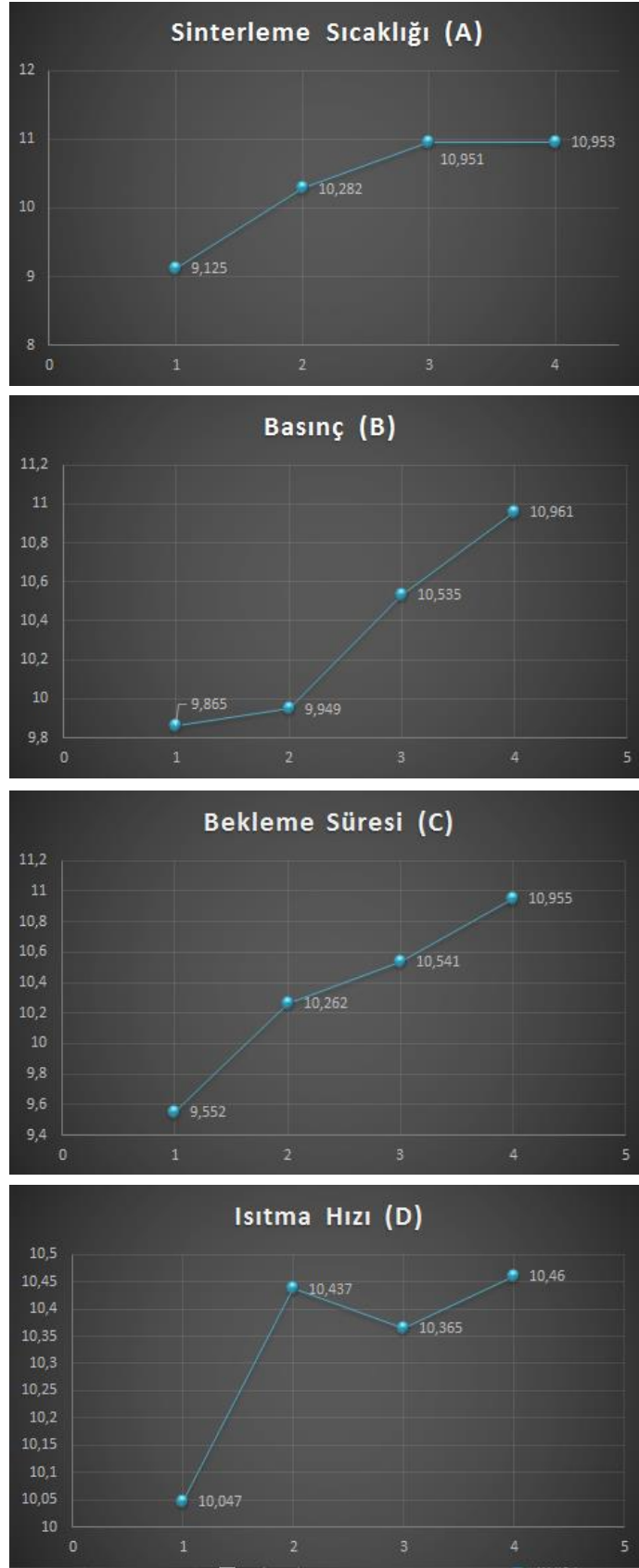
$$SN = -10 \log_{10} (MSD) \quad (\text{Eşitlik 5.8.})$$

Yukarıda verilen iki formül kullanılarak S/N oranları yapılan 16 deney için hesaplanmış ve sonuçlar çizelge 16'da verilmiştir.

Çizelge 5.17 MSD ve S/N oranları

Deney Numarası	Yoğunluk	MSD	S/N oranı
1	2,3247	0,185	7,32
2	2,7869	0,128	8,9
3	2,9228	0,117	9,31
4	3,5293	0,08	10,95
5	3,2463	0,09	10,22
6	2,8161	0,126	8,99
7	3,5273	0,08	10,94
8	3,5316	0,08	10,96
9	3,5267	0,08	10,95
10	3,5305	0,08	10,95
11	3,519	0,08	10,92
12	3,5358	0,079	10,97
13	3,5315	0,08	10,96
14	3,5245	0,08	10,94
15	3,5269	0,08	10,94
16	3,5323	0,08	10,94

Tablodan da açıkça görüldüğü üzere 4 numaralı deney ve 6 numaralı deneyden sonraki deneyler birbirlerine yakın S/N sonuçlarını vermişlerdir. Seçmiş olduğumuz büyük olan iyidir kuramına göre S/N oranı en büyük olan $A_3B_4C_2D_1$ kodlu kombinasyonun yoğunlaşma davranışı için optimum sonucu verdiği saptanmıştır. Bu sonuç, temel etki analizlerinden elde edilen diğer sonuçlardan farklıdır ve parametrelerin optimum kombinasyonlarını ve seviyelerini temsil etmemektedir. Buna rağmen, parametrelerin kombinasyonu ve seviyeleri üzerine olan bu çalışma $A_3B_2C_2D_1$ 'ün hedef değer etrafındaki minimum değişimle optimum kalite karakteristiği sonucunu verdiğini göstermiştir.



Şekil 5.64. S/N grafikleri.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Transparan SiAlON seramiklerinde kompozisyon, katkı maddesi ve sinterleme koşulları nihai ürünün optik özellikleri açısından çok büyük önem taşımaktadır. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda çeşitli kompozisyon, katkı maddesi ve sinterleme koşulları kullanılarak $\alpha/\alpha\text{-}\beta$ SiAlON seramiklerinin optik özellikleri incelenmiştir. Ancak, tüm bu parametrelerin yanı sıra başlangıç toz tane boyutunun α -SiAlON seramiklerin optik özellikleri üzerine etkilerini inceleyen kapsamlı bir çalışma bulunmamaktadır.

Katkı maddesi cinsinin α -SiAlON seramiklerin optik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla, tek katyonlu sistemlerde $\text{Dy}^{+3}, \text{Y}^{+3}$ ve La^{+3} , çok katyonlu sistemlerde, %50-50 oranında karıştırılarak, $\text{Dy}^{+3}\text{-Y}^{+3}$, $\text{Dy}^{+3}\text{-La}^{+3}$ ve $\text{Y}^{+3}\text{-La}^{+3}$ katyon çiftleri kullanılmıştır. SPS yöntemi ile %95 teorik yoğunluktan daha yüksek yoğunluğa sahip olarak üretilen, α -SiAlON seramiklerinin mikroyapıları ve optik özellikleri üzerine çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, tek katyonlu sistemlerde Dy^{+3} katkılı seramiklerin Y^{+3} ve La^{+3} katkılı α -SiAlON seramiklerine kıyasla daha yüksek ışık geçirgenliğine sahip olduğu görülmüştür. Bunun ilk nedeni eklenti katyonların katyon yarıçapları arasındaki farklılıktır. İkinci nedeni ise eklenti katyonların farklı elektronik konfigürasyonları sebebi ile α -SiAlON yapısına girdiklerinde malzemenin elektronik yapısı üzerinde meydana gelen farklı değişimlerdir. La^{+3} 'ün tek başına α -SiAlON yapısını kararlı kılamayacak kadar büyük yarıçapa sahip olduğu literatürde yer almaktadır. Çalışmada elde edilen sonuçlar La^{+3} katkılı numunelerde eklenti katyonun α -SiAlON kristal yapısına girmektense camsı faz içerisinde ve tane sınırlarında yoğunlaştığını göstermiştir. Dolayısıyla La^{+3} tek başına kullanıldığında, α -SiAlON'un elektronik konfigürasyonunda optik özelliklerini iyileştirecek kadar etkili değildir. Aynı bakış açısıyla yaklaşıldığında, seçilen katkı malzemelerinden en küçük yarıçapa sahip olan Dy^{+3} α -SiAlON kristal yapısına daha kolay girdiğinden, malzemenin elektronik konfigürasyonu üzerinde daha etkili değişimler meydana getirerek malzemenin optik özelliklerinde daha fazla iyileşmeye neden olmuştur. Bunun yanı sıra Dy^{+3} kullanılarak hazırlanan numunelerde tane sınırlarında kalan camsı faz miktarı diğer katkı malzemelerinin kullanıldığı numunelere göre daha az olduğundan tane

sınırlarında ve ikincil fazlar nedeniyle meydana gelen kırınımın en aza indirgenmiştir, dolayısıyla optik özelliklerinin daha iyi olması beklenen bir sonuçtur.

Numunelerin FTIR yöntemiyle karakterizasyonu sonucunda elde edilen grafikler incelendiğinde, katkı malzemesi olarak Dy^{+3} içeren kompozisyonlarla hazırlanmış tüm numunelerin geçirgenlik eğrilerinde 3540cm^{-1} 'de $6H_{15/2} \rightarrow 6H_{11/2}$ elektron geçişinden kaynaklı soğurma piki görülürken, Y^{+3} veya La^{+3} içeren kompozisyonlarla hazırlanmış numunelerin geçirgenlik eğrilerinde herhangi bir soğurma piki görülmemektedir. Katkı maddesi olarak Dy^{+3} kullanılan numunelerde daha kolay yoğunlaşma sağlandığı ve bu numunelerin teorik yoğunluklarının diğer katkı malzemeleri ile hazırlanan numunelere kıyasla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Transparan seramiklerde yoğunluk ve ışık geçirgenliğinin doğru orantılı olarak değiştiği göz önüne alınırsa, yapılan deneysel çalışmalar sonucunda Dy - α -SiAlON seramiklerinin tek katyonlu Y - α -SiAlON ve La - α -SiAlON seramiklere kıyasla daha yüksek geçirgenlik değerine sahip olması şaşırtıcı değildir. Çift katyonlu sistemlerde en yüksek geçirgenlik (Dy^{+3} - Y^{+3}) katyon çifti ile hazırlanan numunede elde edilmiştir.

Kompozisyonun ve kullanılan katkı malzemesi miktarının α -SiAlON seramiklerin optik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla, proje boyunca dört farklı kompozisyonda ($2010;(m=2n=2)$, $1212;(m=n=1,2)$, $2020;(m=n=2)$, $1010;(m=n=1)$) çalışılmıştır.

Oksit miktarı diğer 3 kompozisyona kıyasla düşük olan 1010 kompozisyonu dışındaki tüm kompozisyonlarla hazırlanan numuneler SPS yöntemi ile en az %95 teorik yoğunlukta sinterlenmiştir. 2020 kompozisyonuna sahip numunelerde, sinterleme katkısı olarak Dy^{+3} ve La^{+3} kullanıldığında, β -SiAlON fazının oluştuğu XRD analizleri sonucunda gözlenmiştir. Bunun nedeni eklenti katyon yarıçapının artışıyla beraber α -SiAlON fazının tek başına kararlı olduğu bölgenin daralması ve 2020 kompozisyonunun bu bölgenin dışına çıkmasıdır. 2020 ve 2010 kompozisyonları, 1212 kompozisyonuna kıyasla daha fazla oksit içerdiklerinden, SEM yöntemi ile yapılan mikroyapı analizleri sonucunda, bu numunelerin daha fazla camsı faz içerdiği görülmüştür. Ayrıca tüm numunelerde farklı miktarlarda AlN-politip fazının oluştuğu yine mikroyapı incelemeleri sonucu ortaya çıkmıştır.

İkincil fazların (AlN-politip, tane sınırı camı fazı, β -SiAlON) miktarına ve morfolojisine göre α -SiAlON seramiklerinin transparanlığının değiştiği gözlemlenmiştir. Dy1212 kodlu numuneye göre daha fazla camı faz içermesine rağmen Dy2020 kodlu numunenin geçirgenlik değeri daha yüksektir. Bunun ilk nedeni 2020 kompozisyonunun 1212 kompozisyonuna kıyasla daha fazla Dy^{+3} içermesidir, ikinci nedeni ise Dy1212 kodlu numunenin mikroyapısında Dy2020 kodlu numuneninkine kıyasla daha fazla AlN-politipi bulunmasıdır. Y^{+3} katkılı, kompozisyonları farklı numuneler kendi aralarında değerlendirildiğinde, en yüksek geçirgenliğe sahip numunenin Y1212 olduğu görülmüştür. Bunun başlıca nedenleri; Y2010 kodlu numunenin yapısında porozite, kıyasla daha fazla AlN-politip fazı ve camı faz içermesi, tane morfolojileri kıyaslandığında uzamış tanelerin boy-en oranının daha büyük oluşudur. Y2020 kodlu numune çok daha fazla ikincil faz içerdiğinden, geçirgenlik değerinin Y1212 ve Y2010 kodlu numunelere kıyasla daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. La^{+3} katkılı, kompozisyonları farklı numuneler arasında en yüksek geçirgenliğe sahip olan numune, 2010 kompozisyonuna sahip La2010 kodlu numunedir.

Geleneksel yöntem ile hazırlanan Dy^{+3} katkılı, 2010 ve 1212 başlangıç kompozisyonları, α -SiAlON seramiklerinin optik özelliklerine **başlangıç toz tane boyutunun** etkisinin incelenmesinde standart olarak kullanılmıştır. Yüksek enerjili mekanik öğütme yöntemi ile Dy2010 ve Dy1212 kompozisyonlarında hazırlanan tozların, SEM ve BET yöntemleriyle karakterizasyonu sonucunda, tane boyutlarının geleneksel yöntem ile hazırlanan tozlara kıyasla %50 oranında daha düşük, tane boyutu dağılımlarının daha dar ve şekillerinin daha yuvarlak olduğu görülmüştür. Nano boyutlu tozlar kullanılarak üretilen Dy2010(i) ve Dy1212(i) numunelerinin her ikisinin de geçirgenlik değerleri, geleneksel yöntem ile hazırlanan tozların kullanılarak üretildiği Dy2010 ve Dy1212 kodlu numunelere kıyasla daha yüksek olduğu yapılan FTIR analizleri sonucunda anlaşılmıştır.

Farklı sinterleme yöntemlerinin α -SiAlON seramiklerin optik özelliklerinde meydana getireceği değişimleri araştırmak amacıyla spark plazma sintering (SPS) yöntemine alternatif olarak gaz basınçlı sinterleme (GPS) yöntemi seçilmiştir. SPS yöntemi kullanılarak üretilen, diğer numunelere kıyasla daha yüksek geçirgenlik değerlerine sahip olan KDy2010, KY2010, KDyY2010 ve

KDy2010(i) kompozisyonları çalışmanın bu kısmı için referans olarak kabul edilmiştir. GPS ile üretilen tüm numunelerin kızılötesi ve görünür dalga boyu aralığında geçirgendir. Yüksek basınç ve karbon kirliliği nedeni ile SPS yöntemi ile üretilen numuneler koyu renkli iken GPS yöntemi sonucu elde edilen numuneler kıyasla daha açık renklidir. Dolayısı ile katkı malzemelerinin renge olan etkisi çok daha açıkça gözlemlenebilmektedir. Tek tip katyon içeren Dy^{+3} katkılı numune Y^{+3} katkılı numuneye kıyasla daha koyu sarı renge sahiptir. Her iki katyonun da %50-50 oranlarda katılarak hazırlandığı numune ise tek tip katyon içeren numunelere kıyasla açık yeşil-sarı renklidir. Başlangıç toz tane boyutu kıyasla %50 daha düşük olan toz ile üretilen GDy2010(i) numunesi, katkı malzemesi aynı olmasına rağmen GDy2010 numunesinden farklı olarak koyu yeşil-sarı renklidir. Sonuç olarak, α -SiAlON seramiklerinin rengini belirleyen tek etkenin katkı maddesi cinsi olmadığı, sinterleme sıcaklığını ve son ürün tane boyutunu etkileyen parametrelerden başlangıç toz tane boyutunun da renk üzerinde etkili rol oynadığı görülmüştür. Optik özelliklerden geçirgenlik için elde edilen en önemli çıktılardan biri Y^{+3} katkılı numunenin GPS ile üretimi sonucu geçirgenliğinde meydana gelen yaklaşık %11 artıştır. Geçirgenlikteki bu farkın temel nedeni üretim yöntemleri farklı olan numunelerin içeriklerindeki ikincil fazların miktarının ve dağılımının üretim yöntemi nedeni ile değişmesidir. SPS ile üretilen numune daha fazla AlN-politip fazı ve camsı faz içermektedir. AlN-politip fazı içeriği bakımından değerlendirildiğinde Dy^{+3} katkılı numunelerde de aynı sonuca ulaşılmaktadır. GPS ile gerçekleştirilen sinterlemenin SPS yöntemine göre çok daha fazla zaman alışı nedeni ile AlN'ün α -SiAlON içerisinde çözünmesine zaman tanınmış dolayısıyla son ürün içeriğindeki AlN-politip fazının mevcudiyeti azaltılmıştır. GPS ile üretilen tek katyon Dy^{+3} ve çift katyon (Dy^{+3} - Y^{+3}) katkılı numunelerin yoğunlukları SPS ile üretilmiş benzerlerine kıyasla daha düşük olduğundan her ne kadar AlN-politip fazı azaltılmış olsa da optik özelliklerde iyileşme olmamıştır. Yine de bu numuneler için elde edilen geçirgenlik değerleri tatmin edici seviyelere ulaşmıştır. Başlangıç toz tane boyutu GDy2010 numunesine kıyasla %50 daha düşük olan nano toz ile üretilen GDy2010(i) numunesi GPS yöntemi ile sinterlenmesi sonucu %100 yoğunluğa ulaşmıştır.

Bu çalışmanın son kısmında, α -SiAlON seramiklerin spark plazma sintering (SPS) yöntemi ile üretimindeki süreç parametrelerinin bulunması ve iyileştirilmesinde Taguchi yöntemi kullanılmıştır. α -SiAlON seramiklerin yoğunlaşma davranışlarını, optik ve mekanik özelliklerdeki değişimleri incelemek için ortogonal dizinim, ana etkiler, sinyal/gürültü oranı ve ANOVA kullanılmıştır. ANOVA analizi sonuçlarından en etkili parametrenin Sinterleme sıcaklığı olduğu tespit edilmiştir, ardından sırasıyla bekleme süresi, basınç ve ısıtma hızının etkin olduğu görülmüştür. Parametreleri en etkin seviyelerini görebilmek amacıyla S/N grafikleri çizilmiş ve sonuç olarak "büyük olan iyidir" yaklaşımına göre yoğunlaşma davranışı için tüm parametrelerin 4. seviyelerinin optimum şartları sağladığı görülmüştür. Deneysel sonuçların Taguchi yaklaşımın etkinliğini doğruladığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, α -SiAlON sistemlerinde optik geçirgenliği etkileyen ana faktörlerin, α -SiAlON tanelerinin boyutu ve şekli, tane sınırı camsı fazının miktarı ve dağılımı, ikincil kristalin fazların morfolojisi ve miktarı olduğu gözlenmiştir. Yüksek x değerine sahip kompozisyonlarda, α -SiAlON taneleri içerisinde kararlı kalan katyon miktarının artışıyla beraber optik geçirgenliğin arttığı ancak yüksek x değerinin AlN-politip faz oluşumunu tetiklediği ve oluşan AlN-politip fazlarının optik geçirgenliği düşürdüğü tespit edilmiştir. Çalışmada en yüksek geçirgenlik değerleri tek katyonlu sistemlerde katkı maddesi olarak Dy^{+3} , iki katyonlu sistemlerde $Dy^{+3}-Y^{+3}$ katyon çifti kullanılarak hazırlanan numunelerde elde edilmiştir. Bu çalışmada referans olarak seçilen kompozisyon ile hazırlanan Dy2010(z2) kodlu numunenin optik geçirgenlik değeri $1500-7000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında en yüksek %43,20 değerine ulaşmıştır. Aynı kompozisyonun sinterleme sıcaklığı 100°C düşürülerek optik geçirgenliği (Dy2010(W2)) %44,6'ya, başlangıç toz tane boyutunun düşürülmesiyle (Dy2010(i)) %45,6'ya, $n=1$ değeri 2'ye yükseltilecek (Dy2020) %45,7'ye çıkarılmıştır. Ve yine 2010 kompozisyonu için sinterleme katkısı olarak kullanılan Dy^{+3} 'un %50'si Y^{+3} ile değiştirilerek, çift katyonlu DyY2010 sistemi tasarlanmış, optik geçirgenlik ~%50 değerine ulaşmıştır. Y^{+3} katkılı KY2010 kompozisyonu SPS yöntemine alternatif olarak uygulanan GPS yöntemi ile üretilerek geçirgenlik değeri %11 iyileştirilmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] Belyakov, A.V., “Production of Transparent Ceramics (Review)”, *Science for Ceramics Manufacture, Glass and Ceramics*, **52**, 14, 1995.
- [2] Ikesue, A., et al., Kinoshita, Toshiyuki, Kamata, Kiichiro, Yoshida, Kunio “Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd,YAG Ceramics for Solid-State Lasers”. *Journal of the American Ceramic Society* **78**,1151-2916,1995.
- [3] Prochazka, S., Klug, F. J. “Infrared-Transparent Mullite Ceramic”. *Journal of the American Ceramic Society*, **66**, 874, 1983.
- [4] Tachiwaki, T., et al., “Novel synthesis of YAG leading to transparent ceramics”, *Solid State Communications*,**119**, 603, 2001.
- [5] Lu, J., et al., “Neodymium doped YAG nanocrystalline ceramics – a new generation of solid state laser and optical materials”, *J. All. Comp.*, **341**, 220, 2002.
- [6] Ikesue, A, “Polycrystalline Nd,YAG ceramics lasers”. *Optical Materials* **19**, 183, 2002.
- [7] Krell, A., Hutzler, T., Klimke, J., “Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications”, *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 207–221, 2009.
- [8] Apetz, R. and Van Bruggen, M. P. B., “Transparent alumina, a light scattering model”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 480–486, 2003.
- [9] Krell, A., Blank, P., Ma, H., Hutzler, T., Van Bruggen, M. and Apetz, R., “Transparent sintered corundum with high hardness and strength”, *J. Am.Ceram. Soc.*, **86**(1), 12–18, 2003.
- [10] Lee, W.E. ve Rainforth, W.M., “Ceramic microstructure and processing”, *Chapman and Hall, London*, 338, 1994.
- [11] Petzow, G. ve Herrmann, M., “Silicon nitride ceramics, structure and bonding”, *Springer-Verlag Heidelberg*, 102, 2002.
- [12] Jack, K.H., “SiAlONs and related nitrogen ceramics for industrial application, Printed in the chemical industry”, *Published by Ellis Horwood Limited,Chichester*, 1982.
- [13] Mandal, H., “Heat treatment of SiAlON ceramics”, Doktora Tezi, University of Newcastle Upon Tyne, 1992.
- [14] Grun, R., “The Growth of β -Si₃N₄ single crystals”, *ACTA Crystallogr.*, B35, 800, 1979.
- [15] Kuşhan, Ş.R., “Si₃N₄ Başlangıç tozlarının α -SiAlON seramiklerinin mikroyapısına etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 2000.

- [16] Jack, K.H., “The characterization of α -SiAlONs and the α - β relationships in SiAlONs and silicon nitrides”, *Progress in Nitrogen Ceramics* (Ed, Riley, F.L.), *Nato ASI Series, Series E, Applied Science*, **65**.
- [17] Hampshire, S., “Silicon nitride ceramics”, *Materials Science Forum*, **606**, 27-41, 2009.
- [18] Milhet, X., Demenet, J. L. ve Rabier, J., “The role of dislocations in the plastic behavior of silicon nitride a review”, *Defect and Diffusion Forum*, **218-220**, 23-38, 2003.
- [19] Izhevskiy, V.A., Genoza, Z.A. ve Aldinger, F., “Progress in SiAlON ceramics”, *J. of the Europ. Ceram. Soc.*, **20**, 2275-2295, 2000.
- [20] Hampshire, S., Park, H.K., Thompson, D.P. ve Jack, K.H., “ α -SiAlON Ceramics”, *Nature*, **274**, 880, 1978.
- [21] Jack, K.H., “Review SiAlONs and related nitrogen ceramics”, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135, 1976.
- [22] Petzow, G. ve Herrmann, M., “Silicon Nitride Ceramics”, *High Performance Non-Oxide Ceramics* (Ed, Jansen, M.), *Springer, Berlin, Germany*, **47**, 166, 2002.
- [23] Hampshire, S., Park, H. K., Thompson, D. P. ve Jack, K. H., “ α -SiAlONs”, *Nature*, **274**, 880-882, 1978.
- [24] Jack, K. H., “Review, SiAlONs and related nitrogen ceramics”, *Journal of Materials Science*, **11**, 1135-1158, 1976.
- [25] Ekström, T. ve Nygren, M., “SiAlON ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, **75**, 259-276, 1992.
- [26] Mandal, H., Camuscu, N. ve Thompson, D. P., “Effect of starting composition, type of rare earth sintering additive and amount of liquid phase on $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON transformation”, *Journal of European Ceramic Society*, **17**, 599-613, 1997.
- [27] Mandal, H., Thompson, D. P. ve Ekstrom, T., “Reversible $\alpha \leftrightarrow \beta$ SiAlON transformation in heat-treated SiAlON ceramics”, *Journal of European Ceramic Society*, **12**, 421-29, 1993.
- [28] Cao, G. Z. ve Metselaar, R., “ α' -SiAlON ceramics, a review”, *Chemistry of Materials*, **3** (2), 242–252, 1989.
- [29] Mandal, H., “New developments in α -SiAlON ceramics”, *Journal of European Ceramic Society*, **19**, 2349-2357, 1999.
- [30] Günay, E. ve Günay, V., “Mühendislik malzemeleri olarak SiAlON’lar”, 5. *Denizli Malzeme Sempozyumu*, 1993.
- [31] Hayama, S., Takakuni, N., Ozawa, M. ve Suzuki, S., “Mechanical properties and microstructure of reaction sintered β -SiAlON ceramics prepared by slip casting method”, *J. Mater. Sci.*, **32**, 4973, 1997.

- [32] Jack, K.H., “Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics”, (Ed. Hampshire, S.), Elsevier Applied Science, Elsevier UK, 1986.
- [33] Lewis, M.H. ve Lumby, R.J., “Microstructural engineering ceramics for high temperature application”, *Powder Met.*, **26**, 73, 1983.
- [34] Ekstrom, T. ve Kall, P.O., “Dense single-phase β -SiAlON ceramics by glass-encapsulated hot isostatic pressing”, *J. Mat. Sci.*, **24**, 1853, 1989.
- [35] Kurama, S., “ α -SiAlON faz bölgesinin tespiti ve mikroyapı karakterizyonu”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, 2003.
- [36] Oyama, Y. ve Kamigaito, D., *Yogyo-Kyokai-Shi*, **80**, 327, 1972.
- [37] Thompson, D.P., Korgul, P. ve Hendry, A., “SiAlON X-Phase, progress in nitrogen ceramics”, *Ed. Riley*, 375, 1983.
- [38] Klemm, H., Hermann, M., Reich, T. ve Schubert, C., “High temperature properties of mixed α / β - SiAlON ceramics”, *J. of Am. Cer. Soc.*, 1141-1148, 1998.
- [39] Hwang, C.J., Susnitzky, D.W. ve Beaman, D.R., “Preparation of multication α -SiAlON. containing strontium”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 588-592, 1995.
- [40] Messier D.R., Riley, F.L. ve Brook, R.J., “The α/β silicon nitride phase transformation”, *J. Matter. Sci.*, **13**, 1199-1205, 1978.,
- [41] Ziegler, G., Heinrich, J. Ve Wötting, G., “Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride”, *J. Matter. Science*, **22**, 3041-3086, 1987
- [42] Riley, F.L., “Silicon nitride and related materials”, *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, 245-265, 2000.
- [43] Popper, P., *Progress in Nitrogen Ceramics*, **187**, 1983.
- [44] Kingery, W. D., *Ceramic Fabrication Processes*, **131**, 1959.
- [45] Lewis, M.H. ve Lumby, R.J., “Nitrogen ceramics, liquid phase sintering”, *Powder Metall.*, **26**, 73-81, 1983.
- [46] McColm, I.J., “Silicon nitride and SiAlONs, a case study of the development of new materials from old principles”, *J. Mater. Edu.*, **6**, 555-590, 1984.
- [47] Hwang, L. ve Chen I.W., “Reaction hot pressing of α - and β -SiAlON ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1), 165-171, 1994.
- [48] Watari, K., Yasuoka, M., Valecillos, M.C. ve Kanzaki S., “Reaction process and densification process of mixed α - β SiAlON ceramics”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **15**, 173-184, 1995.
- [49] Krstic, Z., “Role of additions on microstructure and mechanical properties of pressureless sintered silicon nitride”, Yüksek Lisans Tezi, Queens University, Canada, 2002.
- [50] Ziegler, G., “Thermo-mechanical properties of silicon nitride and their dependence on microstructure,” *Mater. Sci. Forum*, **47**, 162-203, 1989.

- [51] Yoshimura, M., Ohji, T., Sando, M. ve Nihara, K., “Rapid rate sintering of nano-grained ZrO₂-based composites using pulse electric current sintering method”, *J. Mater. Sci. Let.*, **17**, 1389-1391, 1998.
- [52] Mishra, R.S. ve Mukherjee, A.K., “Electric pulse assisted rapid consolidation of ultrafine grained alumina matrix composites”, *Mater. Sci. & Eng. A, Structural Materials, Properties, Microstructure and Processing*, **287**, 178-182, 2000
- [53] Anselmi-Tamburini, U., Garay, J.E., Munir, Z.A, Tacca, A., Maglia F. ve Spinolo, G., “Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia, part I. densification studies”, *J. Mater. Res.*, **19**, 3255-3262, 2004.
- [54] Peng, H., “Spark plasma sintering of Si₃N₄-based ceramics”, Doktora Tezi, Stockholm University, İsveç, 2004.
- [55] Nygren, M. ve Shen, Z., “Spark plasma sintering, possibilities and limitations”, *Key Eng. Mat.*, **264-268**, 719-724, 2004.
- [56] Hoffmann, M. J., “Relationship between microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics”, *Pure &App Chem.*, **67**, 939-946, 1995.
- [57] Bocanegra-Bernal, M. H. ve Matovic, B., “Dense and near-net-shape fabrication of Si₃N₄ ceramics”, *Materials Science and Engineering*, **500**, 130-149, 2009.
- [58] Hampshire, S., “Silicon nitride ceramics – review of structure, processing and properties”, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **24**, 2007.
- [59] Falk, K. L., “Imaging and microanalysis of liquid phase sintered silicon-based ceramic microstructures”, *Journal of Materials Science*, **39**, 6655-6673, 2004.
- [60] Kuşhan, Ş. R., “SiAlON seramiklerinde ısı iletkenliğ in incelenmesi”, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [61] Hoffmann, M. J. ve Petzow, G., “Tailored microstructures of silicon nitride ceramics”, *Pure & Appl. Chem.*, **66**, 1807-1814, 1994.
- [62] Falk, K. L., “SiAlON microstructures”, *Key Engineering Materials*, **403**, 265-268, 2009.

- [63] Vetrano, J. S., Kleebe, H. J., Hampp, E., Hoffmann, M. J. ve Ruehle, M., “Yb₂O₃-fluxed sintered silicon nitride”, *Journal of Materials Science*, **28**, 3529-3538, 1998.
- [64] Cinibulk, M. K., Thomas, G. ve Johnson, S. M., “Grain boundary phase crystallization and strength of silicon nitride sintered with a Y-SiAlON glass”, *Journal of American Ceramic Society*, **73** [6], 1606-1612, 1990.
- [65] Guo, S., Hirosaki, N. ve Yamamotoa, Y., “Hot-pressed Si₃N₄ ceramics with Lu₂O₃ additives, Grain-boundary phase and strength”, *Materials Science and Engineering*, **A 408**, 9–18, 2005.
- [66] Apetz R, van Bruggen MPB., “Transparent alumina, a light-scattering model”, *Journal of the American Ceramic Society*, **86**(3), 2003.
- [67] Krell A., Blank P., Ma HW., Hutzler T., Van Bruggen MPB., Apetz R. “Transparent sintered corundum with high hardness and strength”, *Journal of the American Ceramic Society*, **86**(1), 2003.
- [68] Kim BN., Hiraga K., Morita K., Yoshida H., “Spark plasma sintering of transparent alümina”, *Scripta Materialia*, **57**(7), 2007.
- [69] Kim BN., Hiraga K., Morita K., Yoshida H., “Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark plasma sintered alümina”, *Journal of the European Ceramic Society*, **29**(2), 2009.
- [70] Kim BN., Hiraga K., Morita K., Yoshida H., Miyazaki T., Kagawa Y. “Microstructure and optical properties of transparent alümina”, *Acta Materialia*, **57**(5), 2009.
- [71] Mizuta H., Oda K., Shibasaki Y., Maeda M., Machida M., Ohshima K. “Preparation of high strength and translucent alumina by hot isostatic pressing”, *Journal of the American Ceramic Society*, **75**(2), 1992.
- [72] Krell A., Klimke J., “Effects of the homogeneity of particle coordination on solid state sintering of transparent alümina”, *Journal of the American Ceramic Society*, **89**(6), 2006.
- [73] Jiang D., Hulbert D.M., Anselmi Tamburini U., Ng. T., Land D., Mukherjee AK., “Optically transparent polycrystalline Al₂O₃ produced by spark plasma sintering”, *Journal of the American Ceramic Society*, **91**(1), 151e4, 2008.
- [74] Li JG., Ye YP., “Densification and grain growth of Al₂O₃ nanoceramics during pressureless sintering”, *Journal of the American Ceramic Society*, **89**(1), 139e43, 2006.
- [75] Liu W., Bo TZ., Xie ZP., Wu Y., Yang XF., “Fabrication of injection moulded translucent alumina ceramics via pressureless sintering”, *Advances in Applied Ceramics*, **110**(4), 251e4, 2011.
- [76] Kim DS., Lee JH., Sung RJ., Kim SW., Kim HS., Park JS., “Improvement of translucency in Al₂O₃ ceramics by two-step sintering technique”. *Journal of the European Ceramic Society*, **27**(13e15), 3629e32, 2007.

- [77] Lei LW., Fu ZY., Wang H., Lee SW., Niihara K. “Transparent yttria stabilized zirconia from glycine-nitrate process by spark plasma sintering”. *Ceramics International*, **38(1)**,23e8, 2012.
- [78] Jin LL., Zhou GH., Shimai SZ., Zhang JA., Wang SW. “ZrO₂-doped Y₂O₃ transparent ceramics via slip casting and vacuum sintering”, *Journal of the European Ceramic Society*, **30(10)**,2139e43, 2010.
- [79] Vahldiek FW., “Translucent ZrO₂ prepared at high pressures”, *Journal of the Less-Common Metals*,**13(5)**,530, 1967.
- [80] Lei LW., Fu ZY., Wang H., Lee SW., Niihara K., “Transparent yttria stabilized zirconia from glycine-nitrate process by spark plasma sintering”. *Ceramics International*, **38(1)**, 2012.
- [81] Seeley ZM., Kuntz JD., Cherepy NJ., Payne SA., “Transparent Lu₂O₃,Eu ceramics by sinter and HIP optimization”. *Optical Materials*, **33(11)**,1721e6, 2011.
- [82] Srdic VV., Winterer M., Hahn H., “Sintering behavior of nanocrystalline zirconia doped with alumina prepared by chemical vapor synthesis”, *Journal of the American Ceramic Society*, **83(8)**, 2000.
- [83] Tsukuma K., Yamashita I., Kusunose T., “Transparent 8 mol% Y₂O₃-ZrO₂ (8Y) ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, **91(3)**, 2008.
- [84] Mazdiyias Ks., Lynch CT., Smith JS., “Cubic phase stabilization of translucent yttria-zirconia at very low temperatures”. *Journal of the American Ceramic Society*, **50(10)**, 532, 1967.
- [85] Duran P., Recio P., Jurado JR., Pascual C., Moure C., “Preparation, sintering, and properties of translucent Er₂O₃-doped tetragonal zirconia”, *Journal of the American Ceramic Society*, **72(11)**,2088e93, 1989.
- [86] Rice RW. *American Ceramic Society Bulletin*,**41(4)**, 1962.
- [87] Chen DY., Jordan EH., Gell M., “Pressureless sintering of translucent MgO ceramics”, *Scripta Materialia*, 59(7), 2008,
- [88] Kan A., Moriyama T., Takahashi S., Ogawa H., “Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of MgO ceramic with LiF addition”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **50(9)**, 09NF02, 2011.
- [89] Rhodes WH., Sellers DJ., “Mechanism of pressure sintering MgO with LiF additions”, *American Ceramic Society Bulletin*, **46(4)**,469, 1967.
- [90] Chaim R., Shen ZJ., Nygren M., “Transparent nanocrystalline MgO by rapid and low-temperature spark plasma sintering”, *Journal of Materials Research*, **19(9)**, 2004.
- [91] Itatani K., Tsujimoto T., Kishimoto A., “Thermal and optical properties of transparent magnesium oxide ceramics fabricated by post hot-isostatic pressing”, *Journal of the European Ceramic Society*, **26(4e5)**, 2006.

- [92] Xu GG., Zhang XD., He W., Liu H., Li H., Boughton RI., “Preparation of highly dispersed YAG nano-sized powder by co-precipitation method”, *Materials Letters*, **60(7)**, 962e5, 2006.
- [93] Ikesue A., Furusato I., Kamata K., “Fabrication of polycrystalline, transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method”, *Journal of the American Ceramic Society*, **78(1)**, 225e8, 1995.
- [94] Ikesue A., Kamata K., Yoshida K., “Synthesis of Nd^{+3} , Cr^{+3} -codoped YAG ceramics for high-efficiency solid-state lasers. *Journal of the American Ceramic Society*, **78(9)**, 2545e7, 1995.
- [95] Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., Yoshida K., “Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd-YAG ceramics for solid-state lasers”, *Journal of the American Ceramic Society*, **78(4)**, 1033e40, 1995.
- [96] Li JG., Ikegami T., Lee JH., Mori T., “Low-temperature fabrication of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics without additives”. *Journal of the American Ceramic Society*, **83(4)**, 961e3, 2000.
- [97] Zhou J., Zhang WX., Wang LA., Shen YQ., Li J., Liu WB., et al., “Fabrication, microstructure and optical properties of polycrystalline Er^{+3} , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramics”, *Ceramics International*, **37(1)**, 119e25, 2011.
- [98] Reimanis IE., Kleebe HJ., Cook RL., DiGiovanni A., “Transparent spinel fabricated from novel powders, synthesis, microstructure and optical properties”, Colorado Center for Advanced Ceramics Colorado School of Mines Golden, 20 May 2004.
- [99] Sepulveda JL., Loutfy RO., Chang SY., Ibrahim S., “High performance spinel ceramics for IR windows and domes”. In, Tustison RW, editör, *Window and dome technologies and materials Xii*, **8016**, 2011.
- [100] Dericioglu AF., Kagawa Y., “Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent MgAl_2O_4 . *Journal of the European Ceramic Society*, 23(6), 951e9, 2003.
- [101] Bratton RJ., “Translucent sintered MgAl_2O_4 ”, *Journal of the American Ceramic Society*, 57(7), 283e6, 1974.
- [102] Li JG., Ikegami T., Lee JH., Mori T., “Fabrication of translucent magnesium aluminum spinel ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, **83(11)**, 2866e8, 2000.
- [103] Dericioglu AF., Boccaccini AR., Dlouhy I., Kagawa Y., “Effect of chemical composition on the optical properties and fracture toughness of transparent magnesium aluminate spinel ceramics”, *Materials Transactions*, 46(5), 996e1003, 2005.
- [104] Wang C., Zhao Z., “Transparent MgAl_2O_4 ceramic produced by spark plasma sintering”, *Scripta Materialia*, **61(2)**, 193e6, 2009.
- [105] Frage N., Cohen S., Meir S., Kalabukhov S., Dariel MP., “Spark plasma sintering (SPS) of transparent magnesium aluminate spinel”, *Journal of Materials Science*, **42(9)**, 3273e5, 2007.

- [106] Meir S., Kalabukhov S., Froumin N., Dariel MP., Frage N., “Synthesis and densification of transparent magnesium aluminate spinel by SPS processing”. *Journal of the American Ceramic Society*, **92(2)**,358e64, 2009.
- [107] Morita K., Kim BN., Hiraga K., Yoshida H., “Fabrication of transparent $MgAl_2O_4$ spinel polycrystal by spark plasma sintering processing”, *Scripta Materialia*, **58(12)**,1114e7, 2008.
- [108]DiGiovanni AA., Fehrenbacher L., Roy DW., “Hard transparent domes and windows from magnesium aluminate spinel”. In, Tustison RW, editor. *Window and dome technologies and materials IX*, **5786**, 56e63, 2005.
- [109]Morita K., Kim BN., Yoshida H., Hiraga K., “Spark-plasma-sintering condition optimization for producing transparent $MgAl_{(2)}O_{(4)}$ spinel polycrystal”. *Journal of the American Ceramic Society* **92(6)**,1208e16, 2009.
- [110]Kim BN., Morita K., Lim JH., Hiraga K., Yoshida H., “Effects of preheating of powder before spark plasma sintering of transparent $MgAl_2O_4$ spinel”. *Journal of the American Ceramic Society*, **93(8)**,2158e60, 2010.
- [111] Tsukuma K., “Transparent $MgAl_2O_4$ spinel ceramics produced by HIP postsintering”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **114(1334)**, 802e6, 2006.
- [112]Villalobos GR., Sanghera JS., Aggarwal ID., “Degradation of magnesium aluminum spinel by lithium fluoride sintering aid”, *Journal of the American Ceramic Society*, **88(5)**,1321e2, 2005.
- [113]McCauley JW., Patel P., Chen MW., Gilde G., Strassburger E., Paliwal B., ve ark., “ALON, a brief history of its emergence and evolution”, *Journal of the European Ceramic Society*, **29(2)**, 223e36, 2009.
- [114]McCauley JW., Corbin ND., “Phase-relations and reaction sintering of transparent cubic aluminum oxynitride spinel ALON”, *Journal of the American Ceramic Society*, **62(9e10)**,476e9, 1979.
- [115]Kim YW., Park BH., Park HC., Lee YB., Oh KD., Riley FL., “Sintering, microstructure, and mechanical properties of ALON-AlN particulate composites”, *British Ceramic Transactions*, **97(3)**,97e104, 1998.
- [116]Zientara D., Bucko MM., Lis J., “ALON-based materials prepared by SHS technique”, *Journal of the European Ceramic Society*, **27(2e3)**,775e9, 2007.
- [117] Rafaniello W., Cutler IB., “Preparation of sinterable cubic aluminum oxynitride by the carbothermal nitridation of aluminum-oxide”, *Journal of the American Ceramic Society*, **64(10)**,C128, 1981.
- [118] Zhang N., Liang B., Wang XY., Kan HM., Zhu KW., Zhao XJ., “The pressureless sintering and mechanical properties of ALON ceramic”, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, **528(19e20)**,6259e62, 2011.
- [119] Cheng JP., Agrawal D., Zhang YJ., Roy R., “Microwave reactive sintering to fully transparent aluminum oxynitride (ALON) ceramics”, *Journal of Materials Science Letters*, 20(1),77e9, 2001.

- [120] Zientara D., Bucko MM., Lis J., “Dielectric properties of aluminium nitride gamma ALON materials”, *Journal of the European Ceramic Society* **27(13e15)**, 4051e4, 2007.
- [121] Clay D., Poslusny D., Flinders M., Jacobs SD., Cutler RA., “Effect of LiAl_5O_8 additions on the sintering and optical transparency of LiAlON”, *Journal of the European Ceramic Society*, **26(8)**, 1351e62, 2006.
- [122] Kumar RS., Rajeswari K., Praveen B., Hareesh UNS., Johnson R., “Processing of aluminum oxynitride through aqueous colloidal forming techniques”, *Journal of the American Ceramic Society*, **93(2)**, 429e35, 2010.
- [123] Sahin FC., Kanbur HE., Apak B., “Preparation of AlON ceramics via reactive spark plasma sintering”, *Journal of the European Ceramic Society*, **32(4)**, 925e9, 2012.
- [124] B. S. B. Karunatne., R. J. Lumby, and M. H. Lewis, “Rare Earth Doped α -SiAlON Ceramics with Novel Optical Properties,” *J. Mater. Res.*, **11**, 2790–4 1996.
- [125] M. Mitomo, Y. Moriyoshi, T. Sakai, T. Ohsaka, and M. Kobayashi, “Translucent β -SiAlON Ceramics,” *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 25–6, 1982.
- [126] M.I. Jones, H. Hyuga, K. Hirao, *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 520, 2003.
- [127] M.I. Jones, H. Hyuga, K. Hirao, ve ark., *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 714, 2004.
- [128] Shan Yingchun¹, Xu Jiujun¹, Guan Chunlong, and Li Jiangtao, “Preparation and Properties of Translucent Y- α -SiAlON Ceramics by Two-Steps Hot Pressing”, *Key Engineering Materials*, **434-435**, 661-663, 2010.
- [129] M.I. Jones, H. Hyuga, K. Hirao, Y. Yamauchi, *J. Am. Ceram. Soc.* **87 (4)**, 714, 2004.
- [130] Y. Xiong, Z.Y. Fu, H. Wang, Y.C. Wang, J.Y. Zhang, Q.J. Zhang, *Mater. Sci. Eng.*, **A 488**, 475, 2008.
- [131] M.I. Jones, H. Hyuga, K. Hirao, *J. Am. Ceram. Soc.* **86 (3)**, 520, 2003.
- [132] J. Cheng, D. Agrawal, Y. Zhang, R. Roy, *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 77, 2001.
- [133] Gledhill AD., Li DS, Mroz T., Goldman LM., Padture NP., “Strengthening of transparent spinel/ Si_3N_4 nanocomposites”, *Acta Materialia*, **60(4)**, 1570e5, 2012.

