

**ESKİŞEHİR KIZILCAÖREN YÖRESİNDEKİ
ZENGİNLEŞTİRİLMİŞ NADİR TOPRAK
ELEMENTLERİNİN SİAİON ESASLI
MALZEMELERDE KULLANIM İMKANININ
ARAŞTIRILMASI**

Ayşe KALEMTAŞ
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos – 2002

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ayşe Kalemtaş'ın Eskişehir Kızılcaören Yöresindeki Zenginleştirilmiş Nadir Toprak Elementlerinin SiAlON Esaslı Malzemelerde Kullanım İmkanının Araştırılması başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 28/08/2002 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Yrd. Doç. Dr. Cemal AKSEL	
Üye	: Prof. Dr. Hasan MANDAL	
Üye	: Doç. Dr. Ferhat KARA	
Üye	: Doç. Dr. Bekir KARASU	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Alpagut KARA	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
28.08.2002 tarih ve ..39/21. sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Okhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ESKİŞEHİR KIZILCAÖREN YÖRESİNDEKİ ZENGİNLEŞTİRİLMİŞ NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN SiAlON ESASLI MALZEMELERDE KULLANIM İMKANININ ARAŞTIRILMASI

AYŞE KALEMTAŞ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Cemal AKSEL
2002, 65 sayfa

Bu çalışmada Eskişehir Kızılcaören yöresi zenginleştirilmiş nadir toprak elementi karışımının β -SiAlON, oksinitrür cam ve cam seramik üretiminde kullanım potansiyeli araştırılmıştır. β -SiAlON numuneleri içerdiği yüksek La konsantrasyonu yüzünden basınçsız sinterleme tekniğiyle sinterlenememiştir. Ancak, gaz basınçlı sinterleme yöntemiyle numunelerin tam yoğunluğa ulaşması sağlanmıştır. Basınçsız sinterleme tekniğiyle yoğunlaştırılan i) ticari olarak satılan nadir toprak elementleri içeren ve ii) zenginleştirilmiş nadir toprak elementleri içeren numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve x-ışınları kırınım (XRD) analizleri sonucunda benzer yapılara sahip olduğu görülmüştür. Üretilen oksinitrür camlara uygulanan ısıl işlem sonrası; ticari olarak satılan nadir toprak elementleri ve zenginleştirilmiş nadir toprak elementleri içeren numunelerde farklı kristallenmelerin ortaya çıktığı belirlenmiştir. Zenginleştirme işlemi sonrası yapıda bulunan bazı elementlerin bu etkiye neden olduğu düşünülmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonrası zenginleştirilmiş nadir toprak elementlerinin SiAlON seramikler, oksinitrür cam ve cam seramikler gibi değişik uygulama alanlarında kullanım potansiyelinin bulunduğu ancak, daha detaylı çalışmaların yapılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Zenginleştirilmiş nadir toprak elementleri, β -SiAlON seramikler, oksinitrür cam ve cam seramikler

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF THE USE OF ENRICHED RARE EARTH ELEMENTS LOCATED AT ESKİŞEHİR KIZILCAÖREN REGION IN SiAlON BASED MATERIALS

AYŞE KALEMTAŞ

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Assist. Prof. Dr. Cemal AKSEL
2002, 65 pages**

In this study, the use of enriched Eskişehir Kızılcaören region rare earth elements in β -SiAlON, oxynitride glasses and glass ceramics was investigated. Due to the high La content in β -SiAlON samples, full densification was only obtained by gas pressure sintering. XRD and SEM characterisation of the sintered samples containing, i) commercially available rare earth oxides and ii) enriched rare earth elements, revealed that their structures are similar to each other. After heat treatment of the oxynitride glasses, which was prepared with commercially available rare earth oxides and enriched rare earth elements, different crystallisation behaviour was observed. These results can be due to the existence of some impurities in the enriched rare earth element concentrate. Experimental studies showed that enriched rare earth elements have potential for application areas such as SiAlON ceramics, oxynitride glass and glass ceramics. However, further investigation is required to use these materials widely.

Keywords: Enriched rare earth elements, β -SiAlON ceramics, oxynitride glasses and glass-ceramics

TEŞEKKÜR

İyi niyeti ve hoŐgörösüyle alıŐmalarına destek olan danışman hocam Yrd. Do. Dr. Cemal AKSEL'e, ok yoğun iÇ temposuna rağmen alıŐmalarına vakit ayıran değerli bۆlüm baŐkanımız Prof. Dr. Hasan MANDAL'a ve tۆm bۆlüm öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine, teknisyenlerine ve bۆlüm sekreterimiz Gülhan Hanım'a teşekkür ederim.

Bugüne kadar olduğu gibi yüksek lisans tez çalıŐmalarım esnasında da çalıŐmalarımın ağır manevi yükünü benimle paylaşan baŐta sevgili kardeŐim Gülsüm ve babam olmak üzere, ailemin tۆm üyelerine yürek dolusu teşekkür ederim.

Ayşe KALEMTAŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ.....	1
1.1. Nadir Toprak Elementi Kaynakları.....	2
1.2. Nadir Toprak Elementlerinin Kullanım Alanları.....	2
1.2.1. NTE'nin pigment üretiminde kullanımı.....	5
2. SiAlON SERAMİKLER.....	6
2.1. SiAlON Seramiklerin Sinterlenmesi.....	8
3. OKSİNİTRÜR CAM ve CAM SERAMİKLER.....	12
3.1. Oksinitrür Cam Sentezi.....	13
3.1.1. Oksinitrür cam sentezi için pota malzemesi seçimi.....	15
3.2. Oksinitrür Cam Kompozisyon Sistemleri.....	16
3.3. Oksinitrür Camlarda Çekirdeklenme ve Kristalizasyon.....	19
3.3.1. B-fazı.....	21
3.3.2. U-fazı.....	22
3.3.3. W-fazı.....	22
3.4. Seramiklerin Cam Kullanılarak Kaynaklanması.....	23
3.4.1. Azot seramiklerinin oksinitrür camla kaynaklanması.....	23
3.3.2. U-fazı.....	24
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
4.1. Kullanılan Hammaddeler.....	27

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

	<u>Sayfa No</u>
4.2. SiAlON Toz Hazırlama Süreçleri.....	28
4.2.1. Toz hazırlama.....	28
4.2.2. Eleme.....	29
4.2.3. Şekillendirme.....	30
4.2.4. Sinterleme.....	30
4.3. Oksinitrür Cam Hazırlama Süreçleri.....	30
4.3.1. Oksinitrür cam kompozisyonunun hazırlanması.....	30
4.3.2. Şekillendirme.....	32
4.3.3. Ergitme ve oksinitrür camlara uygulanan ısı işlemler.....	32
4.4. SiAlON Seramikler, Oksinitrür Cam ve Cam Seramiklere Uygulanan Test ve Analizler.....	32
4.4.1. Yoğunluk testi.....	32
4.4.2. XRD analizi.....	33
4.4.3. SEM ve EDX analizi.....	33
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	34
5.1. SiAlON Seramiklerin Fiziksel, Kimyasal ve Mikroyapı Analizleri.....	34
5.1.1. Sinterleme ağırlık kayıpları ve yoğunluk ölçümleri.....	34
5.1.2. XRD analizleri.....	39
5.1.3. SEM analizi.....	45
5.2. Oksinitrür Cam ve Cam Seramiklerin Fiziksel, Kimyasal ve Mikroyapı Analizleri.....	47
5.2.1. Ergitme ağırlık kayıpları ve yoğunluk ölçümleri.....	47
5.2.2. XRD analizi.....	48
5.2.3. SEM ve EDX analizi.....	53
6. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	56
7. KAYNAKLAR.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

5.1. K1 SiAlON kompozisyonunda TNTE kullanılarak (a) 1750 °C (b) 1800 °C’de 1 saat basınçsız sinterlenmiş olan numunelere ait XRD paternleri.....	40
5.2. K1 SiAlON kompozisyonunda ZNTEK kullanılarak (a) 1750 °C (b) 1800 °C’de 1 saat basınçsız sinterlenmiş olan numunelere ait XRD paternleri.....	41
5.3. K2 kompozisyonunda (a) TNTE (b) ZNTEK kullanılarak hazırlanan 1750 °C’de 1 saat basınçsız sinterlenmiş olan SiAlON numunelere ait XRD paternleri.....	42
5.4. K1 kompozisyonunda (a) TNTE (b) ZNTEK kullanılarak hazırlanan 1800 °C’de 1 saat GPS ile sinterlenmiş olan SiAlON numunelere ait XRD paternleri.....	43
5.5. K2 kompozisyonunda (a) TNTE (b) ZNTEK kullanılarak hazırlanan 1800 °C’de 1 saat GPS ile sinterlenmiş olan SiAlON numunelere ait XRD paternleri	44
5.6. KI kompozisyonunda (a) TNTE (b) ZNTEK kullanılarak hazırlanan 1800 °C’de 1 saat GPS ile yoğunlaştırılan SiAlON numunelere ait geri saçınımlı (BEI) SEM görüntüleri	45
5.7. K2 kompozisyonunda (a) TNTE (b) ZNTEK kullanılarak hazırlanan 1800 °C’de 1 saat GPS ile yoğunlaştırılan SiAlON numunelere ait geri saçınımlı (BEI) SEM görüntüleri	46
5.8. (a) ZNTEK (b) TNTE ile hazırlanan oksinitrür cam numunelerine ait XRD paternleri	49
5.9. (a) 1100 °C-5 saat ve 1300 °C’de 6,5 saat (b) 1100 °C-5 saat, 1300 °C-6,5 saat, 1250 °C-6 saat ısı işlem uygulanmış olan TNTE ile hazırlanan oksinitrür cama ait XRD paternleri	51

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

Sayfa No

- 5.10. (a) 1100 °C-5 saat ve 1300 °C'de 6,5 saat (b) 1100 °C-5 saat,
1300 °C-6,5 saat, 1250 °C-6 saat ısıtım uygulanmış olan ZNTEK ile
hazırlanan oksinitrür cama ait XRD paternleri.....51
- 5.11. Sırasıyla 1100 °C-5 saat, 1300 °C-6,5 saat, 1250 °C-6 saat ısıtım uygulanmış olan (a) TNTE (b) ZNTEK ile hazırlanan oksinitrür cama ait
geri saçınımlı (BEI) SEM görüntüleri.....53

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

1.1. Nadir toprak elementleri	1
1.2. Ülkelere göre nadir toprak elementi oksitlerinin rezervleri [2].....	1
1.3. Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları	4
4.1. Eskişehir Kızılcacören bölgesinden elde edilen ZNTEK malzemesinin EDX analizi	27
4.2. Kullanılan ticari tozlar ve özellikleri	27
4.3. TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan K1 SiAlON numunelerinin bileşimi	28
4.4. TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan K2 SiAlON numunelerinin bileşimi	29
4.5. TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan oksinitrür camlarının bileşimi.....	31
5.1. TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan K1 kompozisyonundaki SiAlON numunelerinin % sinterleme ağırlık kaybı ve yoğunluğu.....	35
5.2. TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan K2 kompozisyonundaki numunelerin 1750 °C’de sinterleme sonrası % ağırlık kaybı ve yoğunluğu ..	37
5.3. TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan K1 ve K2kompozisyonundaki numunelerin 1800 °C’de GPS’de sinterlemesonrası % ağırlık kaybı ve yoğunluğu.....	38
5.4. TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan oksinitrür camlarının ergitme sonrası % ağırlık kaybı ve pişme sonrası yoğunluğu.....	48
5.5. ZNTEK ile hazırlanan oksinitrür camın taşlanmadan yüzeyinden yapılan EDX analizi.....	52
5.6. TNTE içeren ısıl işlem görmüş oksinitrür camdaki çubuksu ve iğnemsî kristallere ait EDX analizi.....	55

1. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ

Atom numarası 57 olan lantan ile 71 olan lutesyum arasındaki 15 elementten oluşan lantanitler, nadir toprak elementleri (NTE) olarak adlandırılmaktadır. İtiryum ve skandiyum da benzer özelliklere sahip olmaları dolayısıyla bu grupta yer almaktadır [1]. NTE kullanım alanlarına göre seryum ve itiryum grubu diye ikiye ayrılmaktadır. Bu gruplar Çizelge 1.1'de sunulmaktadır. Dünya'da bilinen NTE oksiti rezervleri ise Çizelge 1.2'de verilmektedir.

Çizelge 1.1. Nadir toprak elementleri

Grup	Element Adı	Sembol	Atom No	Grup	Element Adı	Sembol	Atom No
Seryum Grubu	Lantan	La	57	İtiryum Grubu	Skandiyum	Sc	21
	Seryum	Ce	58		İtiryum	Y	39
	Praseodimiyum	Pr	59		Terbiyum	Tb	65
	Neodimiyum	Nd	60		Disprosiyum	Dy	66
	Prometiyyum	Pm	61		Holmiyyum	Ho	67
	Samariyyum	Sm	62		Erbiiyyum	Er	68
	Öropiyyum	Eu	63		Tulyum	Tm	69
	Gadoliniyyum	Gd	64		Yitterbiyyum	Yb	70
					Lutesyum	Lu	71

Çizelge 1.2. Ülkelere göre nadir toprak elementi oksitlerinin rezervleri [2]

Ülke	Rezerv (NTO) (Bin Ton)	Ülke	Rezerv (NTO) (Bin Ton)
Çin	43.000	Brezilya	280
U.S.S.R	19.000	Malezya	30
A.B.D	13.000	Srilanka	12
Avustralya	5.200	Tayland	1
Hindistan	1.100	Zaire	1
Türkiye	950	Diğer Ülkeler	21.000
Kanada	940		
TOPLAM			104.500

1.1. Nadir Toprak Elementi Kaynakları

Nadir toprak elementleri yer kabuğunda düşük konsantrasyonlarda geniş bir alana yayılmış durumdadır. 160'dan fazla mineralde bulunurlar ancak ekonomik işlenebilir mineral sayısı 13'tür. Dünya NTE üretiminin % 95'i bastnazit, monazit ve ksenotim olmak üzere üç mineralden sağlanmaktadır.

Bastnazit ((LaCe)FCO₃); % 66-77 arasında nadir toprak oksitleri içeren bir flor karbonat mineralidir. Hafif NTE grubu elementleri dışında, ağır NTE grubundan da elementler içerir ve daha çok damarlar halinde, kompleks karbonat silikat kayalarda ayrılmış durumda bulunur. Bunun yanında kimyasal etkiler sonucu kolayca bozduklarından plaserlerde bulunmaz. Dünyadaki en büyük bastnazit yatakları Çin'de, ikinci büyük yatak ise Kaliforniya'da yer almaktadır.

Monazit (La,Ce,Nd,Th)PO₄; nadir toprak elementleri içeren ağır bir fosfat minerali olup % 20'ye varan oranda ThO₂ içerir. Monazit kimyasal etkilere karşı gösterdiği direnç ve yüksek yoğunluğundan dolayı manyetit, ilmenit, rutil ve zirkon gibi ağır minerallerle birlikte sahil kumlarında bulunur ve çoğu hallerde bu minerallerin eldesinde yan ürün olarak üretilir. Dünya'da en fazla bulunduğu yerler Hindistan, Avustralya, Güney Afrika, Rusya, Amerika Birleşik Devletleri, Brezilya ve Çin'dir.

Ksenotim (YPO₄); bir itriyum fosfat mineralidir. İtiryumla birlikte ağır NTE'leri de içerir. Sahil kumlarında bulunur. En fazla bulunduğu yerler Malezya, Endonezya, Tayland, Avustralya ve Çin'dir.

Bu çalışmada kullanılan zenginleştirilmiş nadir toprak elementleri Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenen bir proje ile elde edilmiştir [3].

1.2. Nadir Toprak Elementlerinin Kullanım Alanları

NTE'nin çeşitli formlarda (metal, oksit, tuz) tüketildiği alanlar başlıca dört grupta toplanabilir. Seramik ve cam sanayii, metalurji sanayii, petrol katalizörü ve diğerleri. Her gruptaki ayrıntılı kullanım alanları Çizelge 1.3'de verilmektedir.

Nadir toprak elementleri günümüzde yüksek teknoloji gerektiren birçok endüstriyel ürünün yapısına girmekte ve bu bakımdan kullanım alanları her geçen gün artmaktadır. Örneğin metalurji sanayiinde çeliğin dayanımı ve ısı

kararlılığını arttırmak için, seramik ve cam sanayiinde yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerin üretiminde önemli bir yere sahiptir. Sabit mıknatıslarda, renkli televizyon ve X-ışını tüplerinde, floresans lambalarında ve daha birçok alanda, nadir toprak oksitlerinin karışımı veya en az % 90 saflıkta element olarak günlük hayatımıza girmiştir. İleri teknoloji malzeme ve ürünlerinde nadir toprak elementlerine olan talebin giderek artmasının bir sonucu olarak, 2000'li yıllarda bunların tüketiminde hızlı bir artış beklenmektedir.

Yakın gelecekte ileri teknolojinin en önemli girdilerinden biri haline gelecek NTE ile ilgili olarak Türkiye'nin gerekli yatırımları yapması ve diğer ülkelerle rekabet edebilecek duruma gelebilmesi zorunludur. Bunun için [2]:

- NTE içeren yatak aramalarına hız verilmelidir.
- Bulunan yataklardaki cevherlerin zenginleştirilmesi ile metal oksit veya metal üretimi teknolojilerinin geliştirilmesi yönündeki araştırmalara ve pilot ölçekli tesislerin kurulmasına destek verilmelidir.
- NTE oksit ve metallerinin son kullanım alanları ve ileri teknolojiye kullanımları yönünde yapılacak araştırmalar desteklenmelidir.
- NTE'nin üretimi ve zenginleştirilmesi ile ilgili yatırımlar desteklenmelidir.
- Türkiye, Avrupa'ya yakın ve NTE bakımından büyük potansiyele sahip bir ülkedir. Bunu zamanında ve en iyi şartlarda değerlendirmek büyük önem taşımaktadır.

Çizelge 1.3. Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları

Kullanım Alanı	*K	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y
METALURJİ															
Paslanmaz çelik	x	x													x
Diğer çelikler	x	x													
K.Erime özelliği	x		x												
Diğer alaşımlar (Mg,Al,Ti,Cu)	x	x	x		x										x
PETROL KATALİZÖRÜ															
Petrol parçaları	x	x	x	x	x	x		x		x				x	
Egzoz gazı kont.	x		x												
Diğer katalitik uy.	x	x	x		x	x		x		x			x		
SERAMİK															
Kaplama	x	x	x	x	x										x
Sırlama			x	x	x										x
Refrakter		x	x					x							x
CAM															
Parlaklık	x		x	x											
Optik cam		x						x							x
Renk açma		x	x	x	x	x					x	x			
Boyama			x	x								x			
Radyas. kontrol		x	x	x											
Kaplama		x	x		x										
Fluoresans		x	x		x										
Kalıcı mıknatıs	x				x	x									
Fosforlu maddeler					x		x			x					
Katod ışını tüpü	x	x	x	x	x		x	x							x
x-ışını camları		x					x	x	x						
Floresans lamba			x				x								x
Lazerler					x			x			x	x	x		x
Nükleer Kullanım						x	x	x		x					
DİĞERLERİ															
Mücevher															x
Tıp							x		x				x		
Güneş enerjisi												x			x
Mikro dalga cihazı								x							x
Kimyasal lazer		x													
Soğutucular								x							
Mikroskop camı		x													
Tekstil			x												

*K: Karışık

1.2.1. NTE'nin pigment üretiminde kullanımı

Seramik sır ve bünyelerin renklendirilmesi, çözünmeyen renkli bir kristalin fazın matris içerisinde dağıtılmasıyla sağlanmaktadır. Bu kristalin faz genel olarak pigment olarak adlandırılır ve matrise kendi rengini verir. Pigmentler genelde metal oksit veya metal oksit oluşturma kapasitesine sahip inorganik bileşiklerden meydana gelir. Seramik endüstrisinde sınırlı sayıda pigmentin kullanımı söz konusudur. Bunun nedeni yüksek sıcaklık ve korozif koşullara karşı dayanıklı refrakter malzeme sayısının sınırlı olmasıdır. Sırlı veya sırsız geleneksel renkli karo üretiminde kullanılan pigmentler yüksek sıcaklıklarda (1200-1250 °C) ısıl ve kimyasal olarak kararlı olmalıdır. Aynı zamanda da eriyik haldeki sırın (firit veya sinterleme ilavelerinin) kimyasal etkilerine karşı inert olmalıdır [4].

Seramik sırlarında kullanılan CeO_2 bazlı pigmentler pembe-turuncu tonlarında renkler verir [5]. Bu tür pigmentler CeO_2 ile Pr_6O_{11} 'in kombinasyonu ile hazırlanmaktadır.

La_2O_3 ve Pr_2O_3 1300 °C'de CeO_2 içerisinde çözünür ve bir katı çözelti oluşturur. Bu pigmentler sırlara kırmızı renk verir. $Ce_{0,95-y}Pr_{0,05}La_yO_{2-y/2}$ formülasyonuna sahip bu pigmentlerin borosilikat sıryla karo yüzeyine uygulanıp pişirilmesiyle pembe-turuncudan, açık sarı-turuncuya değişen renkler elde edilmiştir. Lantan oksit miktarının molce % 5-25 olduğu durumda şiddetli pembe-turuncu renkler elde edilirken, La_2O_3 miktarının molce % 35-55 olduğu durumdaysa rengin şiddetinin ve kırmızı karakterinin azaldığı gözlenmiştir. La_2O_3 miktarı molce % 65-85 olduğunda renk sarıya doğru döner ve açılır. Isıya dayanıklı olan bu kimyasal dirençli $Ce_{0,95-y}Pr_{0,05}La_yO_{2-y/2}$ pigmentler florit yapısındadır ve çevreye karşı zararsızdır [6]. Başlangıç oksitleri, konsantre sülfürik asit içerisinde çözünürken, bu pigmentler çözünmez [5].

Nd_2O_3 ve Pr_2O_3 , 1300 °C'de CeO_2 içerisinde çözünür ve bu üç oksit bir katı çözelti oluşturur. $CeO_2-Pr_2O_3-Nd_2O_3$ pigmentlerinin renkleri koyu pembe-turuncudan açık sarı-turuncu renklerine değişir. $Ce_{0,95-y}Pr_{0,05}Nd_yO_{2-y/2}$ pigmentlerinde kullanılan Nd_2O_3 miktarı arttıkça (molce % 55-75) rengin şiddeti ve kırmızı karakteri azalır. Nedenyum oksit miktarı molce % 85 olduğunda pigmentin rengi sarıya kayar ve açılır [7].

2. SiAlON SERAMİKLER

Azot kendisinden daha düşük elektronegatifliğe sahip elementlerle nitrür bileşiklerini oluşturur. Kimyasal olarak inert değildir ancak N_2 moleküllerinin oksijen ya da halojenlerle karşılaştırıldığında oldukça kararlı bir yapıya sahip olduğu görülür. N_2 'nin ayrışma entalpisi ($226 \text{ kcal mol}^{-1}$) O_2 molekülünün ayrışma entalpisinin iki katıdır. Dolayısıyla, azotun direkt reaksiyona girmesi güçtür. Bu olay aynı zamanda nitrürleme reaksiyonlarının yüksek sıcaklıkta gerçekleştiği anlamına gelmektedir [8].

Azot V. grup elementidir. Ancak, aynı periyottaki elementlerle örneğin fosfor veya arsenik ile karşılaştırıldığında yüksek elektronegatifliği ve d orbitallerinin olmayışı dolayısıyla farklı özellikler gösterir. Azot ikinci periyotta karbon ile oksijen arasında yer alır. Dolayısıyla zaman zaman yapısı bakımından, fiziksel ya da kimyasal özellikleri açısından karbürlere benzeyen bileşikler oluşturur. Bu durum azotun özellikle metal yapısındaki boşluklarda yer aldığı geçiş elementi nitrürlerinde gözlemlenir. Diğer durumlarda nitrürler oksitlerle benzerlikler gösterir [8].

Nitrürler bağ karakterine göre metalik, kovalent ya da iyonik olarak sınıflandırılır. Nitrürlerde, özellikle de üçlü bileşenlerden oluşanlarda birden fazla bağ karakteri aynı anda görülür.

Temel azot seramikleri ailesinde en önemli malzeme silisyum nitrürdür. Silisyum nitrür önemli ölçüde sinterleme katkı malzemelerine ve süreç esnasında geliştirilen mikroyapıya bağlı olarak farklı özellikler gösterebilen bir malzemedir.

Silisyum nitrür malzemeler çok fazla ilgi çekmiştir. Bunun nedeni çok iyi yüksek sıcaklık mekanik özellikleri, oksidasyon direnci ve ısıl şok direnci özelliklerini aynı anda gösterebilmesidir. Saf Si_3N_4 'ün sinterlenmesinin zorluğundan dolayı bu özelliklerden yararlanmak oldukça güçtür.

Si_3N_4 'ün sahip olduğu güçlü kovalent bağ karakteri yüzünden sinterlenmesi zordur. Silisyum nitrürün difüzyonu oldukça düşüktür. $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de azotun difüzyon katsayısı α - Si_3N_4 'de 10^{-17} ve β - Si_3N_4 'de ise $10^{-12} \text{ cm}^2\text{sn}^{-1}$ 'dir [9]. Bundan dolayı ancak sinterlemeyi kolaylaştıran ilaveler kullanarak yoğun silisyum nitrür bazlı seramikler elde etmek mümkündür.

α - Si_3N_4 tozlarının yüzeyinde ince bir SiO_2 tabakası vardır. Sinterleme esnasında sinterleme ilavesi olarak kullanılan oksit/oksitler bu silika tabakasıyla ve silisyum nitrürün bir kısmıyla reaksiyona girerek sinterleme sıcaklığında sıvı faz oluşturur. Sinterleme üç aşamada gerçekleşir [10]:

- Yeniden Düzenlenme: Sıvı fazın yardımıyla taneler yeniden düzenlenir.
- Çözünme: α - Si_3N_4 sıvı faz içerisinde çözünür. Daha sonra silisyum ve azot bu sıvı içerisinde taşınır. Uygun koşullar oluştuğunda termodinamik olarak daha kararlı olan β - Si_3N_4 çöker.
- Tane Büyümesi: Oluşan sıvı faz sistemdeki kapalı gözenekleri doldurur ve daha yuvarlak tanelerin oluşmasını sağlar.

Soğutma sonrasında sıvı faz tane sınırlarında camsı bir faz oluşturur veya çeşitli oksinitrür fazları oluşturmak üzere kristalleşir.

Si_3N_4 seramiklerinin özellikle yüksek sıcaklık özellikleri kullanılan sinterleme ilavelerince kontrol edilmektedir. Si_3N_4 seramiklerinin yoğunluklarını arttırmak amacıyla yapılan çalışmalarda sinterleme katkısı olarak MgO kullanıldığında Si_3N_4 ile MgO arasında bir camsı fazın meydana geldiği gözlenmiştir. Daha sonra MgO yerine Al_2O_3 , BeO, CeO₂ ve Y₂O₃ gibi pekçok oksit kullanılmıştır. Sinterleme için Al_2O_3 kullanıldığında Al atomlarıyla Si atomlarının ve O atomlarıyla N atomlarının kısmi olarak yer değiştirdiği belirlenmiştir. β - Si_3N_4 yapısında önemli bir bozulma olmaksızın Si_3N_4 ile Al_2O_3 arasında bir yeralan katı eriyiği oluşmuştur. Oluşan bu yeni malzeme β -SiAlON olup genel formülü β - Si_3N_4 'ün birim hücresi esas alınarak $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ şeklinde oluşmuştur [11-12]. Si_3N_4 ile Al_2O_3 arasında oluşan ikinci bir katı eriyik ise α -SiAlON'dur. α -SiAlON, α - Si_3N_4 ile eşyapıya sahip olup genel formülü $\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ şeklindedir. α -SiAlON sisteminde, β -SiAlON sisteminden farklı olarak M ile ifade edilen bir metal katyonu yapıya girme özelliğine sahiptir.

α -SiAlON seramikler genel olarak eşeksenli, β -SiAlON seramikler ise boy/en oranı 4-7 arasında değişen uzun çubuksu tanelere sahiptir. α -SiAlON seramiklerin β -SiAlON seramiklere oranla toklukları daha düşüktür. Tokluktaki bu düşüş eşeksenli tane morfolojisine bağlanmaktadır. Tane morfolojisinin yanısıra camsı fazın mukavemeti, camsı faz ve taneler arasındaki bağlanma gibi çeşitli faktörlerin de tokluk üzerinde etkili olabileceği düşünülmektedir.

Uygun koşullar sağlandığında α/β -SiAlON kompozit seramikleri üretilebilir. Böylece, α -SiAlON ve β -SiAlON'un avantajlarından aynı anda yararlanmak mümkün olmaktadır.

2.1. SiAlON Seramiklerin Sinterlenmesi

SiAlON seramiklerin sinterlenmesinde kullanılan ilavelerin türüne ve miktarına bağlı olarak yapıda oluşan fazlar ve bu fazların miktarları, sertlik, kırılma tokluğu ve oksidasyon direnci gibi malzemenin özellikleri de değişmektedir.

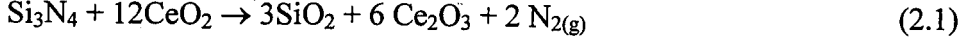
SiAlON seramiklerin özellikleri tane sınırı camsı fazının vizkozitesinin önemli oranda düştüğü cam geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda 900-1000 °C'nin üzerinde hızla kötüleşir.

Genelde oksijence daha zengin olan kompozisyonlar azotça zengin olanlara oranla daha kolay bir şekilde tam yoğunluğa sinterlenir. Minimum kalıntı tane sınırı fazı içerecek şekilde tam yoğunluğa ulaşmış bir malzeme eldesi için sinterleme koşulları oldukça sınırlıdır. 1825 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda Si_3N_4 'ün bozunumu hızla arttığından bu sıcaklıklarda çalışılmamaktadır. 1750 °C'nin altındaki sıcaklıklarda çalışılması halindeyse difüzyon hızı çok yavaş olduğu için sinterleme süresi çok uzar ve bu durumda yapıda mikro gözenek kalabileceği gibi α 'dan β 'ya dönüşüm hızı da oldukça yavaştır.

SiAlON seramiklerin üretiminde sinterleme ilavesi olarak Y_2O_3 kullanımı kimyasal olarak inert ve refrakter karakterde kalıntı camsı tane sınırı fazı oluşturuyor olması dolayısıyla tercih edilmektedir. Diğer nadir toprak elementleriyle karşılaştırıldığında Y_2O_3 kullanımının en büyük dezavantajı yüksek toz maliyetidir. Dolayısıyla bu oksit yerine farklı oksitlerin kullanımı araştırılmaktadır. Y_2O_3 yerine kullanılacak oksit adaylarından biri CeO_2 'dir.

Ce⁺³ iyonu yüksek sıcaklıklarda Ce-Si-Al-O-N sisteminde Y-Si-Al-O-N sistemine benzer fazlar oluşturmaktadır [13-14].

Ticari olarak mevcut yüksek saflıktaki CeO₂'nin fiyatı Y₂O₃'ün 1/5'i kadardır. Ancak bu tozlarda Ce⁺⁴ formunda bulunmaktadır. Bu durum basınçsız sinterleme esnasında herhangi bir soruna yol açmaz. CeO₂ yüksek sıcaklıkta Ce₂O₃ formuna dönüşür.



Yukarıdaki reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklıkta henüz gözenekler kapanmamış olduğundan açığa çıkan azot gazı yapıdan uzaklaşabilir. Ancak çalışmanın başlangıç aşamasında O/N oranı hesaplanırken bu durumun dikkate alınması gerekmektedir aksi halde beklenen kompozisyonla elde edilen arasında hafif bir kayma olacaktır.

Yapılmış olan önceki çalışmaların sonucunda CeO₂'nin Ce₂O₃ formuna oranla daha etkin bir sinterleme ilavesi olduğu görülmüştür ve bunun nedeninin de CeO₂'nin yüksek sıcaklıkta Ce₂O₃ formuna dönüşmesi esnasında oluşan aşırı SiO₂ olduğu düşünülmektedir [15-16].

Seryum oksit kullanılan sistemlerde 1750 °C'de sıcak presleme yapıldığında [15,17] ya da 2000 °C'ye kadar ulaşılan sıcaklıklarda, 2 ile 4 MPa arasında değişen basınçlar uygulandığında [18,19], tamamen yoğun numunelerin elde edildiği bildirilmektedir. Ancak sadece basınçsız sinterlemeyle tam yoğun malzemelerin eldesinin oldukça güç olduğu görülmektedir. Yapılmış olan çalışmalarda basınçsız sinterlemeyle tam yoğunluğa ulaşabilmek için yüksek miktarlarda sinterleme ilavesinin kullanılması gerektiği bildirilmektedir. Yapılan çalışmalarda % 20 CeO₂ veya % 8 CeO₂ + % 14 SiO₂ katkısıyla yoğun seramiklerin elde edildiği bildirilmektedir [20]. CeO₂ ile birlikte az miktarda dahi Al₂O₃'ün kullanılmasıyla sinterlemenin kolaylaştığı rapor edilmektedir [21].

Yapılan çalışmalarda basınçsız sinterleme tekniğiyle Y₂O₃ yerine CeO₂ kullanılarak 1825 °C'de yoğun seramiklerin üretilebileceği ve kullanılan CeO₂ miktarının ağırlıkça % 9,3'ün üzerinde olmasına gerek olmadığı bildirilmektedir. CeO₂ ile hazırlanan numunelerin kırılma tokluğunun Y₂O₃ ile hazırlanan

numunelerle aynı ya da onlardan daha yüksek olduğu bildirilmektedir [22]. Yüksek sıcaklıklarda Ce^{+3} iyonu α -SiAlON yapısını kararlı kılamamaktadır. Dolayısıyla da α/β -SiAlON seramiklerde α fazı içeriği ve sertlik artan seryum oksit ilavesiyle azalmaktadır.

Sabit bir azot miktarına sahip bir SiAlON seramiğinin sinterlenmesinde düşük atom numaralı nadir toprak elementi kullanıldığında oluşan camsı fazın vizkozitesi yüksek atom numarasına sahip nadir toprak elementi kullanıldığında elde edilen camsı fazın vizkozitesine oranla daha düşüktür. Düşük sıcaklıklarda dahi Sm ve Dy oksitleri kullanımının oldukça etkin olduğu bildirilmektedir.

α -SiAlON, α - Si_3N_4 'ün çözünerek geçici bir sıvı oluşturduğu bir çözünme ve yeniden çökme prosesi neticesinde oluşur. α - Si_3N_4 'ün çözünürlüğü nedeniyle sıvı doymun hale gelince α -SiAlON çöker. Çökme prosesi esnasında α -SiAlON taneleri ilk olarak α - Si_3N_4 taneleri üzerinde çekirdeklenir ve daha sonra büyür [23]. Maksimum çekirdeklenme ve büyüme hızı bu iki sürecin en kolay gerçekleştiği sıcaklıklarda elde edilir. Klasik çekirdeklenme ve büyüme teorisine göre maksimum çekirdeklenme hızının gerçekleştiği sıcaklıkla maksimum kristal büyüme hızının gerçekleştiği sıcaklık arasında her zaman bir sıcaklık aralığı vardır. Bu sıcaklık aralığının genişliği kristalin çekirdeklenmesine ve büyümesine de etki eder.

Yapılan son çalışmalar α -SiAlON üretiminde farklı nadir toprak elementlerinin sinterleme ilavesi olarak kullanımıyla elde edilen faz bileşiminin (α/β -SiAlON oranının) büyük ölçüde farklı olduğunu göstermiştir [24,25]. Yterbiyum veya disprosiyum sinterleme ilaveleriyle özel kompozisyonlarda saf α -SiAlON seramikler üretilebilir. Bununla birlikte nedyumun kullanıldığı özel kompozisyonlarda çok az miktarda α -SiAlON, temel faz olarak ise β -SiAlON fazının elde edildiği görülmektedir. Bu durum α -SiAlON oluşumunun sinterleme ilavesi olarak kullanılan nadir toprak elementi türünden doğrudan etkilendiğini göstermektedir. Küçük iyonik yarıçapa sahip olan nadir toprak elementleri, büyük iyonik yarıçapa sahip olan elementlere oranla daha fazla α -SiAlON'u kararlı kılma kapasitesine sahiptir. Nadir toprak elementinin atom numarasının artmasıyla veya kation boyutunun küçülmesiyle α -SiAlON'un kararlılık

bölgesinin sınırları daha fazla alüminyum ve oksijence zengin olan kompozisyonlara doğru genişler. Tek fazlı α -SiAlON sistemlerinde 1700-1800 °C aralığında kullanılan NTE'nin atom numarası arttıkça α -SiAlON bölgesi genişlemektedir [26,27].

Yüksek sıcaklık mühendislik uygulamaları için saf α -SiAlON malzemesinin üretimi çok büyük bir öneme sahiptir. Yapılan çalışmalarda temelde α -SiAlON'dan oluşan bir malzemede az miktarda dahi β -SiAlON varsa malzemede gerçekleşmesi kaçınılmaz olan $\alpha \Leftrightarrow \beta$ -SiAlON dönüşümünün, α -SiAlON seramiklerin yüksek sıcaklıklarda (>1400 °C) kullanılmasını büyük ölçüde sınırladığı görülmüştür. α 'dan β 'ya dönüşüm sonucunda α -SiAlON yapısından çıkan katyonların malzemede bir sıvı faz oluşturması ve dönüşüm miktarı arttıkça oluşan bu sıvı faz miktarının da artması söz konusudur. Dolayısıyla α -SiAlON kararlılık bölgesinin sınırlarının yeniden belirlenmesi, yüksek sıcaklıklarda kullanılacak α -SiAlON malzemeler için güvenli işlem koşullarının elde edilmesi bakımından önemlidir [24].

Oksidasyon direnci en yüksek olan SiAlON seramikler en fazla α -SiAlON içeriğine sahip olan seramiklerdir. Bu sonuç artan α -SiAlON fazı miktarıyla α/β -SiAlON seramiklerde tane sınırı fazının miktarının azalmasıyla uyumludur.

Sabit bir β -SiAlON kompozisyonunda Sm_2O_3 ilavesi kullanıldığında Yb_2O_3 kullanılarak hazırlanan numuneye oranla daha ince taneler oluşur ve tanelerin boy/en oranı biraz daha yüksektir [28]. Çubuksu taneler çözünme yeniden çökeltme prosesiyle oluştuğu için başlangıç malzemesi ve içerdiği safsızlıklar, sinterleme ilavesi ve sinterleme sıcaklığındaki sıvı fazın vizkozitesi önem kazanmaktadır.

Yüksek α -SiAlON içerikli α/β -SiAlON seramikler için önerilebilecek uygulama alanlarından biri öğütücü bilya üretimidir. Bu uygulama alanı için istenen özellikler yüksek sertlik ve kabul edilebilir bir seviyede kırılma tokluğudur. Alümina bilyelerle karşılaştırıldığında SiAlON bilyelerin öğütme esnasındaki ağırlık kaybı miktarı daha azdır.

3. OKSİNİTRÜR CAM ve CAM SERAMİKLER

Oksinitrür camlar 40 yıl önce geliştirilmiş olup diğer camlara göre daha yüksek mukavemet ve refrakterlik özelliklerine sahiptir. Azot camlarına yönelmenin temelde iki nedeni vardır:

- Kristalin azot seramiklerinin tane sınırlarında bu camlar bulunur. Azot seramiklerinin mukavemet, sürtünme direnci ve oksidasyon direnci gibi mekanik özellikleri tane sınırlarındaki bu camsı fazın karakteristiklerine bağlıdır.
- Bu camlar daha yüksek cam dönüşüm (T_g) sıcaklığına sahip olduklarından daha yüksek refrakterlik, daha yüksek vizkozite ve dolayısıyla da eşdeğerleri olan oksit camlarına oranla daha iyi mekanik özellikler gösterir.

Azot camlarının oksinitrür cam seramik oluşturmak üzere kristalizasyonu da bu grup malzemelerin ilgi çekme nedenlerinden biridir. Başlangıç camına oranla oksinitrür cam seramikler daha iyi refrakterlik ve daha iyi mekanik özellikler gösterir. Bununla beraber ısı işlem görmüş camlarda çok fazlı bir yapı bulunduğu için çok dikkatli bir dizayn yapılmazsa fiziksel uyumsuzluklar dolayısıyla malzeme bozunmaya uğrayabilir. Dolayısıyla kristalizasyonla tek fazlı bir azot cam seramiği oluşturacak şekilde bir cam kompozisyonunun belirlenmesi; bu sistemlerdeki kristalin fazın çekirdeklenme, büyüme ve morfolojisinin kontrol edilebilmesi için uygun ısı işlem koşullarının sağlanması çok önemlidir.

Azot camları için modifiye edici katyon olarak Y_2O_3 'ün yerine nadir toprak elementi oksitlerinin kullanımının 25 yıllık bir geçmişi vardır. Ancak maliyet dolayısıyla nadir toprak elementlerinden sadece La_2O_3 , CeO_2 ve Nd_2O_3 kullanılabilir. Nadir toprak elementlerinden birçok yönüyle Y_2O_3 'e benzer bir davranış sergilerken birçok yönüyle de Y_2O_3 'den farklı bir davranış sergilemektedir. Nadir toprak SiAlON camlarındaki azot çözünürlüğü maksimum % 50 iken, Y-Si-Al-O-N sisteminde ise maksimum % 30'dur [29]. Sabit bir azot oranında Ln-Si-Al-O-N camının vizkozitesi aynı miktarda N içeren Y-Si-Al-O-N

camına oranla daha düşüktür. Bu durum Ln-Si-Al-O-N camının yoğunlaşmasını kolaylaştırırken aynı zamanda da yüksek sıcaklıklarda ağırlık kaybı eğiliminin artmasına neden olur. Üçüncü olarak Ln₂-SiO₂ faz diyagramı Y₂O₃-SiO₂ faz diyagramına oldukça benzer iken Ln₂O₃-Al₂O₃ diyagramlarında daha fazla farklılıklar dikkat çekmektedir.

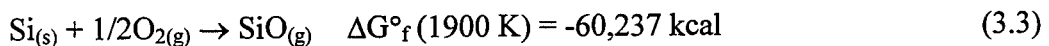
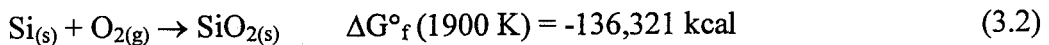
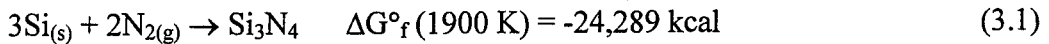
3.1. Oksinitrür Cam Sentezi

Oksinitrür camların hazırlanması oksit esaslı camların hazırlanmasına oranla çok daha karmaşıktır. Bunun nedeni ergitme ve homojenizasyon için azot çözünürlüğünün ve indirgenme koşullarının sağlanmasının ve numunenin bozunması dolayısıyla azot kaybının engellenmesinin gerekmesidir. Genellikle oksit ve nitrür tozları N₂ veya argon atmosferi altında ergitilmektedir [30,31]. Hava ortamında oksinitrür cam sentezine dair bir adet çalışma da bulunmaktadır. Hava koşullarında yapılan bu ergitmede indirgen koşullar, kapalı silika bir kroze kullanılarak sağlanmıştır [32].

Silikat eriyikleriyle direkt N₂ ve NH₃'ün reaksiyonuyla oksinitrür cam üretimi [33], oksit ve nitrür toz karışımlarının ergitilmesiyle oksinitrür cam üretimi kadar tercih edilen bir yöntem değildir. Silikat eriyiklerinin direkt N₂ veya NH₃ ile reaksiyonuyla cam üretimi sırasında gazlar eriyikle oldukça yavaş reaksiyona girer ve diğer üretim yöntemlerine oranla bu yöntemde elde edilen azot oranı daha düşüktür.

Oksinitrür camları çeşitli nitrürlerin çözünmesiyle elde edilmektedir. Azot kaynağı olarak Si₃N₄ kullanıldığında amorf veya α formundaki Si₃N₄ tercih edilmektedir.

Oksinitrür camlarının kararlılığı fırın atmosferi ve eriyiğin kompozisyonundan etkilenmektedir. Shaw [34] cam kararlılığının termodinamik verilerle açıklanabileceğini göstermiştir. JANAF tablolarında [35] oksinitrür cam sentezi sırasında oluşabilecek fazların Gibbs oluşum enerjileri verilmektedir.



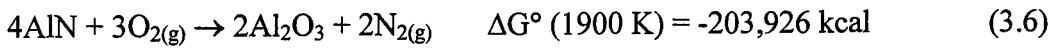
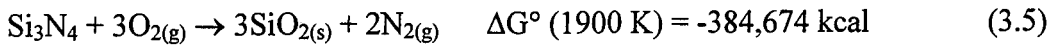
Bu reaksiyonlar kullanıldığında;



Verilen ΔG° değerleri 1900 K için geçerlidir. Reaksiyon 3.4'den de görüldüğü üzere oksinitrür eriyiği denge bozulmadığı sürece termodinamik olarak bozunmaya elverişli değildir. Eğer kütle kaybı olursa P_{SiO} ve P_{N_2} değeri denge değerlerinin altına düşer ve bu durumda bozunma meydana gelebilir. $\text{SiO}_{(g)}$ 'nin sürekli olarak uzaklaştığı akışkan sistemlerdeki ergimede eriyik bozunmaya elverişlidir. Buna karşın yüksek bir P_{SiO} 'nun elde edildiği statik atmosferlerde P_{SiO} eriyiğin kararlılığını artırma eğilimindedir. Yüksek azot basıncı altında gerçekleştirilen ergimelerde kompozisyon kararlılığı daha iyi olmaktadır.

Kimyasal kompozisyon eriyik kararlılığından oldukça güçlü bir şekilde etkilenmektedir. Yapılan empirik çalışmalarda bazı kompozisyonlarda iyi özelliklere sahip oksinitrür camlarının üretimi mümkünken, bazı kombinasyonlarda bunun mümkün olmadığı ve eriyikte köpüklenmenin meydana geldiği görülmüştür. Örneğin Al_2O_3 , MgO ve CaO 'in SiO_2 veya Si_3N_4 ile birlikte kullanılmasıyla homojen camlar elde edilmektedir. Buna karşın Si_3N_4 veya AlN içeren bir eriyiğe TiO_2 veya P_2O_5 ilave edildiğinde aşırı bir köpüklenme reaksiyonu meydana gelmekte ve neticede de ani soğutulmuş ürünlerde köpüksü yapılar ortaya çıkmaktadır.

Si_3N_4 ve AlN için 1900 K'deki oksitlenme reaksiyonları aşağıda verilmektedir [35]:



Reaksiyonların oksidasyon veya indirgenme eğilimleri ΔG° değerlerinin relatif pozisyonlarına bağlı olarak belirlenir. Örneğin; Mg , Al_2O_3 ile oksitlenir, fakat CaO ile oksitlenmez. Bunu verilen bir sıcaklıktaki reaksiyonun ΔG° değerine bakarak söylemek mümkündür.

Örneğin 1473 K'de;



Reaksiyon için elde edilen negatif ΔG°_R değeri bu reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Benzer bir hesaplama yapıldığında $\text{Mg} + \text{CaO} \rightarrow \text{MgO} + \text{Ca}$ reaksiyonunun ΔG°_R değerinin pozitif olduğu ve bu reaksiyonun gerçekleşmeyeceği görülür. Oksinitrür cam kompozisyonlarının anlaşılması için Ellingham diyagramlarının kullanılması faydalı olmaktadır.

Sıcaklığa bağlı olarak ΔG° değerinin değişimi incelenerek eriyiğin kararlılığını belirlemek mümkündür. Verilen herhangi bir sıcaklık için ΔG°_f değeri reaksiyon (5)'in değerinden daha büyük olan (daha az negatif ΔG°_f değerine sahip olan) oksit Si_3N_4 'ü okside eder, aynı zamanda da kendisi de Si_3N_4 tarafından indirgenir. ΔG°_f değeri reaksiyon (3.5)'in değerinden daha küçük olan (daha negatif ΔG°_f değerine sahip olan) herhangi bir oksit verilen sıcaklıkta Si_3N_4 ile temasta iken kararlı olarak kalır.

Bu oksidasyon-indirgenme kriterine göre oksinitrür cam sentezi için Al_2O_3 , Li_2O , CaO ve MgO uygun bileşenlerdir. Ancak Fe_2O_3 , TiO_2 , P_2O_3 ve MnO eriyik içerisinde Si_3N_4 'ü oksitler ve bu reaksiyon sonucu N_2 oluşumu dolayısıyla kabarcıklanma veya köpürme meydana gelir.

3.1.1. Oksinitrür cam sentezi için pota malzemesi seçimi

Oksinitrür camların hazırlanmasında kullanılacak olan pota malzemesinin seçimini de termodinamik verilerden yararlanarak belirlemek mümkündür. Genelde eğer ΔG°_f değerleri oksinitrür cam bileşenlerinininkinden daha az negatifse metal oksitler eriyik tarafından indirgenir. Dolayısıyla ergime sıcaklığı oksinitrür cam eritme sıcaklığından (çoğu kompozisyon için 1650 °C) daha yüksek olan ve kararlı bileşikler oluşturmak üzere eriyikle reaksiyona girmeyecek metal oksitler potansiyel kroze malzemeleridir. Bu analiz neticesinde Mo, V ve Nb'un uygun

kreze malzemeleri olabileceği, Ta ve Zr'nin ise eriyiklerce oksitleneceği görülmektedir. Molibden krezeler oksinitrür cam hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Tantalyum ise oksinitrür eriyiklerce oksitlenir.

Oksinitrür cam sentezinde kullanılacak olan bir diğer kreze malzemesiyse bor nitrürdür.



İlgili sıcaklık aralığında Si_3N_4 , AlN ve oksinitrür cam sentezinde kullanılan çoğu oksidin $\Delta G^\circ_{\text{f}}$ değeri reaksiyon (3.9)'dan daha negatiftir. Dolayısıyla da nötr veya indirgen atmosferde oksinitrür camlar BN pota içerisinde eritilebilmektedir. Bazı sıcak preslenmiş BN malzemeler bir miktar serbest B_2O_3 veya kalsiyum borat içerebilmektedir ki bunlar ısıtma esnasında eriyik içerisinde çözünebilir özelliğine sahiptir. Bu durum cam kompozisyonuna bağlı olarak bir sorun teşkil edebilir.

SiO_2 içeren eriyikler için grafit 1550 °C'nin altında uygun bir kreze malzemesidir. Ancak 1550 °C'nin üzerinde $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}_{(\text{g})}$ reaksiyonu gerçekleşebilir. Wusirika ve Chyung [36] 1800 °C'ye kadarki sıcaklıklarda grafit pota kullandıklarını bildirmektedir. Ancak laboratuvarında yapılan testler sonucunda grafitin 1600 °C'de yoğun olarak oksinitrür eriyikle reaksiyona girdiği görülmüştür [31].

3.2. Oksinitrür Cam Kompozisyon Sistemleri

Katı bir nitrürle silikat bazlı eriyiğin reaksiyonu ile çok çeşitli oksinitrür kompozisyonları hazırlanmaktadır. Bildirilen bazı oksinitrür sistemleri şunlardır:

Ca-Si-O-N	Ca-Si-Al-O-N	Na-Ca-Si-O-N
La-Si-O-N	La-Si-Al-O-N	Na-B-Si-O-N
Mg-Si-O-N	Mg-Si-Al-O-N	Ca-B-Si-Al-O-N
Si-Al-O-N	Li-Si-Al-O-N	Sc-Si-Al-O-N
Na-Ba-Al-P-O-N	Y-Si-Al-O-N	Na-P-O-N

Yukarıda verilen sistemlerin ikisi dışındaki tüm sistemlerde Si, O ve N vardır. Bu sistemlerin yarısında da Al bulunmaktadır. Atomik boyutta SiO_2 ve Si_3N_4 benzer yapılara sahiptir. Her iki bileşiğin yapısında da her bir silisyum atomunun etrafına dört adet anyon yerleşmiştir. Aradaki temel farklılık anyonların koordinasyonudur. SiO_2 'de her bir oksijen iki silisyumla bağlıdır. Si_3N_4 'de ise her bir azot 3 silisyumla bağlıdır.

Uygun metal oksitlerle SiO_2 ve Si_3N_4 veya AlN reaksiyona sokularak çeşitli oksinitrür camları elde edilmektedir. Burada kullanılmakta olan metal oksidin rolü SiO_2 ile reaksiyona girerek kullanılan nitrürün bozunmaksızın içerisinde çözüneceği bir ötektik sıvısı oluşturmaktır. Kullanılan nitrür cam oluşumunu kolaylaştırır.

Eğer hazırlanmakta olan camın miktarı artarsa yüzey alanının eriyiğin hacmine olan oranı düşer ve eriyiğin birim miktarı başına düşen bozunma azalır.

Hemen hemen tüm sistemlerde bir M-Si-O-N eriyiğine (M; Al/Si) Al_2O_3 ilavesinin sonucunda nitrür çözünürlüğü artmakta ve cam oluşum bölgesi genişlemektedir. SiN_4 ve AlO_4 tetrahedraları benzer boyutlara sahip olduğundan birbirinin yerine geçebilir (Si-N bağ uzunluğu ve tetrahedral Al-O bağ uzunluğunun ikisi de 1,75 Å'dur). Bazı oksinitrür camlarında faz ayrışması meydana gelmektedir. Bu faz ayrışmasını sisteme bir miktar Al_2O_3 ilave ederek engellemek mümkündür.

Oksinitrür camları yaklaşık olarak 1600 °C ve bu sıcaklığın altında sıvı olan silikat sistemlerinde Si_3N_4 'ün önemli oranda bir bozunmaya uğramaksızın çözünmesi sonucunda oluşmaktadır.

Sodyum ve bor içeren silisyum bazlı oksinitrür camlarının bazı problemleri bulunmaktadır. Na_2O ve B_2O_3 'ün Gibbs oluşum enerjileri Si_3N_4 'ün oksidasyonunun ΔG°_R değerinden önemli oranda daha az negatiftir. Dolayısıyla olaya termodinamik açıdan bakıldığında Si_3N_4 'ün SiO_2 'ye oksitlenmesini, Na_2O ve B_2O_3 'ün ise elementlerine indirgenmelerini bekleriz. Yüksek buhar basıncı dolayısıyla sodyumun eriyikten uzaklaştığını ve eğer Si_3N_4 tamamıyla oksitlenmemişse $\text{SiO}_{(g)}$ kaybının olduğunu gözlemleyebiliriz. Jankowski ve Risbud [37] N_2 gazı altında grafit potada B_2O_3 , SiO_2 ve Si_3N_4 'ü ısıttığında çok miktarda gaz çıkışı olduğunu tespit etmişlerdir. Öncelikle hava ortamında bir

borosilikat camı sentezleyip daha sonra bunu öğütüp Si_3N_4 ile birlikte Mo potada ısıttıklarında daha az kabarcıklanmanın meydana geldiği ve analizler sonucunda da oluşan camın başlangıç karışımına oranla daha az azot, sodyum ve bor içerdiği saptanmıştır. Frischat ve arkadaşlarınınca [38] % 3,3 oranında azot içeren sodyum borat camları bildirilmektedir. Azot atmosferinde önceden hazırlanmış olan cam BN ile reaksiyona sokularak bu camlar hazırlanmıştır.

Frischat ve Schrimpf [39] Na-Ca-Si-Al-O-N camlarındaki ısıtma esnasındaki alkali kaybını önlemek amacıyla üç aşamalı bir ergitme prosedürü geliştirmiştir. Öncelikle $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ camını hazırlamış daha sonra argon atmosferi altında bu cam tozu ve Si_3N_4 ile hazırladıkları karışımı ergitmişlerdir. Daha sonra eriyik ani olarak soğutulup kimyasal olarak analizi yapılarak alkali oranındaki azalma dışarıdan ilaveyle ilk haline ayarlanmıştır. Daha sonra karışım tekrar $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ergitilmiştir. Yapıdaki kabarcıkları uzaklaştırmak amacıyla bu ergitme işlemi vakum altında yapılmıştır. Alkali kaybını engellemek amacıyla son ergitme işlemi düşük sıcaklıkta yapılmıştır. Bu çalışmada yapılan ergitmelerde azot kaybı olduğuna dair bir bilgi verilmemiştir.

Wilder ve ark. [40] ile Marchand [41] tarafından silisyum içermeyen oksinitür camları hazırlanmıştır. Wilder ve ark. [40] bir kompleks sodyum-baryum fosfat eriyiğine % 0,5-1,5 AlN ilave edip hava veya azot ortamında ısıtma yapmışlardır. Daha yüksek oranlarda AlN ilavesi veya $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklara ısıtma işlemi sonucunda üründe numunenin bozunduğunu gösteren köpüklenmeler gözlemlenmiştir. Marchand [41] formülü $\text{MPO}_{3-3x}\text{N}_{2x}$ (M=Li, Na, K) şeklinde olan alkali fosfat camlarını akan amonyak ortamında $725\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar bir sıcaklıkta 24 saat veya daha uzun bir süre ısıtarak üretmiştir. Marchand [41] varsayılan bir amonyak-su değişimi reaksiyonu ağırlık kaybına bağlı olarak azotun anyonların $\frac{1}{4}$ 'ü oranında oksijenle yerdeğiştirdiğini hesaplamış ve oldukça yüksek oranda azot içeriğine sahip oksinitür cam hazırlamıştır.

Bagaasen ve Risbud [42] silisyum içermeyen bir başka oksinitür cam sınıfını sentezlemiş ve özelliklerini saptamışlardır. Ca-Al-Mg-Ba-O-N camlarını atomca % 1 N içerecek şekilde homojen ve kabarcıklanma eğilimi olmayacak şekilde hazırlamışlardır. Bagaasen ve Risbud bu sistemle daha yüksek soğutma

hızlarında çalışıldığı takdirde daha yüksek azot içerikli oksinitrür camlarının üretiminin de mümkün olacağını iddia etmiştir.

Chyung ile Wusirika [32] ve Wusirika ile Chyung [36] M-Si-Al-O-N sisteminde kırktan fazla oksinitrür cam kompozisyonu üzerinde çalışmıştır. Buradaki M katyonu bir, iki veya üç katyonu ifade edebilmektedir. Bu sistemde çalışılmış olan camların tek özelliği bazı eriyiklerin hava ortamında kapalı bir silika kroze içerisinde gerçekleştirilmiş olmasıdır.

3.3. Oksinitrür Camlarda Çekirdeklenme ve Kristalizasyon

Oksinitrür camlarda cam ağ yapısına azotun girmesiyle birlikte camın fiziksel özelliklerinde değişimlerin olduğu bugüne kadar yapılan M-Si-Al-O-N camlarının oluşumuyla ilgili pekçok çalışmada anlatılmıştır. Bu camların eldesinden sonra cama uygun ısıl işlemlerin uygulanmasıyla yapıda ince çekirdekler oluşur ve daha sonra bu çekirdeklerden kristaller gelişir. Yapılan bu prosesle başlangıç camına oranla çok daha iyi özellikler gösteren cam seramikler elde edilir. Uygun ısıl işlemlerin uygulanmasıyla cam seramiklerin özellikleri istenilen doğrultuda optimize edilebilir. Kristalizasyonu kolaylaştırmak amacıyla pekçok cam sisteminde çekirdekleştiricilerin kullanılması gerekirken oksinitrür camlarında genel olarak dışarıdan sisteme çekirdekleştirici ilave etmeye gerek yoktur.

Abromovici ve Ish-Shalom [43] $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ve ilgili cam oluşum sistemlerinde azotun çekirdeklenme ve kristalizasyon üzerindeki etkisini araştırmıştır. Yapılan çalışmalarda $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ sisteminde azotun ancak belirli bir dereceye kadar kristalleşen numunelerin faz kompozisyonu üzerinde etkili olduğunu belirlemişlerdir. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ sisteminde çekirdekleştirici olarak TiO_2 ilave edilmiş olan numunelerde azot ilavesiyle daha ince kristallerin oluşumunun sağlandığını bildirmişlerdir. Bu sonuçtan yola çıkılarak azotun çekirdeklenmeyi ilerlettiği ve bazı durumlarda daha iyi kristalizasyon sağladığı neticesine ulaşmışlar ancak bunun nedenini açıklayamamışlardır. Azot vizkoziteyi yükselttiği için kristalizasyon için bir engel olarak bilinmektedir. Yapılmış olan bu çalışmalarda da azotun büyük kristallerin oluşumunu engellediği belirlenmiştir. Ancak bazı durumlarda büyümeleri için daha az malzeme transferine ihtiyaç

duyulan çok sayıda küçük kristallerin büyümesiyle bu durum kompanse edilebilmektedir.

Isıl işlem sonucu sistemde oluşan fazlar ve bunların miktarı o malzemenin özelliklerini belirler. Oluşan fazlar camın kompozisyonu ve uygulanan ısıl işlem prosesine bağlıdır.

Y-Si-Al-O-N camlarında kristalizasyon olayını ilk olarak Ahn ve Thomas [44] çalışmışlardır. Ancak bu camlara % 5'e varan oranlarda ZrO_2 ilavesi yapıldıktan sonra kayda değer bir oranda kristalizasyon sağlanmıştır. Elde edilen ana kristalin faz $Y_2Si_2O_7$ 'dir. Daha sonra Winder ve Lewis [45] bu sistemlerde çalışmalar yapmış ve düşük azot:oksijen oranlarında yitrium silikat ($Y_2Si_2O_7$) oluşumunun daha fazla olduğunu bildirmişlerdir. Artan azot:oksijen oranlarında vizkozite de artmakta ve bu durum $Y_2Si_2O_7$ kristallerinin oluşumunu engellemekte ve yapıda yüksek sıcaklık yitrium garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) fazı oluşmaktadır.

Y-Si-Al-O-N cam sisteminde yapılan yoğun çalışmalardan biri de Lewis ve Leng-Ward [46] tarafından yapılan çalışmadır. 1250 °C'de yapılan ısıl işlemle oksit camları tamamen yitrium disilikat, müllit ve alüminaya kristallendirilmiştir. Yine artan azot içeriğiyle disilikat fazı yerini yitrium alüminyum garnet fazına bırakmış ve azot Si_2N_2O yapısına girmiştir. Azot camlarının 1100 °C'deki ısıl işlemiyle kısmi olarak kristalizasyon elde edilmiş ve azot wollastonit fazıyla bağlantılı ara fazların oluştuğu görülmüştür.

İleriki araştırmalarda Lewis ve arkadaşları [47] Mg-Si-Al-ON sisteminde kristalizasyon üzerinde çalışmış ve oluşan ara fazın forsterit olduğunu saptamışlardır. Yapıda ikincil fazlar da belirlemişlerdir. Bu ikincil fazlardan ilki Drew ve ark. tarafından [48] bildirilmiş olan β'' ile gösterilen magnezyum β' -SiAlON'dur. Yüksek sıcaklıklarda bu faz yerini Mg-Si-Al-O-N petalit fazına bırakır.

Morrissey ve ark. [49] ile Lonergan ve ark. [50] Nd-Si-Al-O-N ve Mg-Nd-Si-O-N sistemlerinde cam seramik üretimi için iki basamaklı bir ısıl işlem prosesi bildirmişlerdir.

Oksinitrür cam ve cam seramikler alanında malzeme özelliklerinin iyileştirilme olanakları mevcuttur. Ancak bu malzemeler kullanılmaya

başlamadan önce detaylı bir şekilde özelliklerinin değerlendirilmesi gerekir. Oksit cam yapısına azotun girmesiyle camın özelliklerinin iyileştiğini bildiren çok sayıda çalışma yapılmıştır. Ancak bu çalışmaların çok azında elde edilen cam seramiğin detaylı bir şekilde özelliklerinin belirlenmesine dair çalışmalar yapılmıştır. Uygun ısıl işlemlerin uygulanmasıyla kaliteli oksinitrür cam seramiklerinin üretimi imkanının bulunması bu alanı ilerisi için oldukça çekici bir hale getirmektedir.

3.3.1. B-fazı

B-fazı Al içeren α vollastonit kompozisyonu ($\text{Ln}_2\text{SiAlO}_5\text{N}$) olup sinterleme ilavesi olarak Y ve yüksek atom numarasına sahip NTE oksitleri kullanılarak yoğunlaştırılan β ve α - β SiAlON'larda kolayca devitrifiye olur. İlk olarak Rae [51] tarafından çalışılmış olan bu fazın bir nokta kompozisyonu olduğu sanılmıştır. Ancak daha sonra bu fazın YSiO_2N - YAlO_3 sisteminde m/o 50'den m/o 70'e uzanan katı çözeltilinin bir parçası olduğu anlaşılmıştır [52].

B-fazı tam olarak $\text{Y}_2\text{SiAlO}_5\text{N}$ kompozisyonuna sahip camın ergitilmesi ve kristalizasyonu sonucunda elde edilemez [53]. En saf numuneler (bir miktar ilave kristalin faz içerir) Y:Si:Al oranının yaklaşık olarak 1,5:1,5:1,0 ve O:N oranının ise 7:1 ile 3:1 arasında olduğu numunelerde elde edilmektedir. B-fazının SEM ile mikroyapısı incelendiğinde kristallerinin iğnemsî şekle sahip olduğu ve yapıda bir miktar artık camsı fazın bulunduğu görülmüştür. Yapılan incelemelerde, ince boyutta çekirdeklenme veya kristalizasyonun ilerlemesini sağlayan çekirdekleştirici elemanların bulunmadığı tespit edilmiştir. TEM incelemeleri sonucunda diğer azot içeren vollastonitlerin aksine bu numunelerde faulting ya da ikizlenme ile karşılaşılmamıştır.

İyonik yarıçapı $0,908 \text{ \AA}$ 'dan küçük olan sinterleme ilaveleri kullanılarak hazırlanan SiAlON seramiklerde $\text{Ln}_2\text{SiAlO}_5\text{N}$ fazının kolayca oluştuğu görülmektedir. Sinterleme ilavesi olarak düşük atom numaralı nadir toprak elementleri kullanıldığında ($r_c > 0,908 \text{ \AA}$) LnSiO_2N en kararlı fazdır. B-fazının Tg sıcaklığıyla ($\sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$) $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında kararlı olduğu ve bu sıcaklığın üzerinde YAG, yitrium silikat ve silisyum oksinitrür oluşturacak şekilde bozunduğu gözlemlenmektedir [54].

3.3.2. U-fazı

U-fazı, Ln-Si-Al-O-N camlarına 950-1400 °C aralığında uygulanan ısıtma işlemi neticesinde oluşan bir kristalin üründür. U-fazının kompozisyonu $\text{Ln}_3\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{3+x}\text{O}_{12+x}\text{N}_{2-x}$ şeklinde olup bu formülde $0 < x < 1$ ve $Z_{\text{Ln}} \leq 62$ 'dir.

Yapılan çalışmalar sonucunda U-fazının; oksijence zengin, yaklaşık olarak eşit atom miktarlarında Ln:Si:Al içeren nadir toprak SiAlON camlarının 1000-1400 °C aralığında ısıtma işlemine tabi tutulmasıyla kristallendiği belirlenmiştir.

3.3.3. W-fazı

W-fazı oksijence zengin olan bir fazdır ve artan azot içeriğiyle bu fazın kararlılığı azalmaktadır. W-fazı monoklinik birim hücre yapısına sahip olup latis parametreleri Nd-W-fazı için $a=12,27 \text{ \AA}$ $b= 5,137 \text{ \AA}$ $c=10,88 \text{ \AA}$ ve $\beta=107,81^\circ$ iken La-W-fazı için $a=12,37 \text{ \AA}$ $b= 5,255 \text{ \AA}$ $c=11,05 \text{ \AA}$ ve $\beta=107,84^\circ$ 'dir.

Bu faz oksijence zengin Ln:Si:Al atom oranlarının yaklaşık olarak 4:9:5 olduğu nadir toprak SiAlON camlarında 1000 ve 1350 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen ısıtma işlemi sonrasında elde edilir. Isıtma işlemi sonrası yapıda çok az miktarda devitrifiye olmamış camsı faz kalır.

Latımit yapısındaki Ce-W-fazı için hesaplanmış olan yoğunluk değeri $3,57 \text{ g/cm}^3$ 'tür. W-fazının kararlılığı sisteme bağlı değildir ve U-fazında olduğu gibi kullanılan katyonun boyutu arttıkça W-fazının kararlılığı da artar. Bu fazın en önemli dezavantajı düşük ergime sıcaklığı dolayısıyla oksidasyon direncinin kötü olmasıdır.

Ln-Si-Al-O-N sisteminde bulunan fazların sayısı Y-Si-Al-O-N sisteminde bulunan fazların sayısından daha fazladır. Yüksek atom numarasına sahip nadir toprak elementleriyle hazırlanan sistemlerle Y-Si-Al-O-N sistemi benzer faz özelliklerine sahiptir. Ancak düşük atom numarasına sahip nadir toprak elementleriyle hazırlanan SiAlON sistemlerinde önemli farklılıklar görülmektedir. β veya α -SiAlON malzemelerle dengede olan Ln-Si-Al-O-N tane sınırı fazının kararlılığı nadir toprak elementinin atom numarasına, ısıtma işlemi sıcaklığına ve matris kompozisyonuna bağlı olarak değişir. W-fazı ($\approx \text{Ln}_4\text{Si}_9\text{Al}_5\text{O}_{10}\text{N}$) sadece Ln, Ce ve Nd sistemlerinde kararlıdır. U-fazıysa La'dan Sm'a değişen katyonlarla kararlı olmaktadır [55].

3.4. Seramiklerin Cam Kullanılarak Kaynaklanması

Yapısal seramik malzemelerin çoğunda kullanılan yoğunlaşmayı kolaylaştırıcı ilaveler seramik malzemeyle etkileşime girer ancak elde edilen nihai ürünün mikroyapısında bu ilaveler tane sınırlarında camsı faz olarak kalır. Bir süredir sinterleme esnasında yoğunlaşmaya yardımcı olan camların seramik parçaların kaynaklanmasında da kullanılabilceği düşünülmektedir. Bu cam malzemelerin seramik parçaların kaynaklanması için kullanımının avantajlarından biri bu camların seramik malzemeyle kimyasal olarak uyumlu olmasıdır.

Camla kaynaklamanın diğer avantajlarıysa vizkozite, akma özellikleri ve ergime karakteristiklerinin büyük ölçüde kontrolünün mümkün olması ve seramikle cam arasındaki bağlanmanın genel olarak oldukça iyi olmasıdır. Camların bu alanda kullanımını cazip kılan etkenlerden bir diğeri de pek çok cam kompozisyonunun kristallenmeye uygun olmasıdır. Kontrollü koşullar altında camların kristalizasyonu ile elde edilen cam seramikler ve cam malzemeler seramiklerin kaynaklanmasında kullanılmaktadır.

3.4.1. Azot seramiklerinin oksinitrür camla kaynaklanması

Yüksek performanslı mühendislik seramiklerinin en önemli sorunlarından biri istenilen şekilde ve güvenilirlikte üretimlerinin güçlüğüdür. Seramiklerin kırılma olmaları ve üretim sonrası şekillendirilmelerinin çok güç olması dolayısıyla kompleks şekilli parçalar daha basit şekilli küçük parçaların birleştirilmesiyle hazırlanmaktadır. Dolayısıyla son bir kaç yıldır silisyum nitrürün kaynaklanması konusu oldukça çok çalışılan bir konudur.

Seramiklerin kaynaklanması için reaktif metaller veya pirinç alaşımlarının kullanılması üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Saganuma ve ark. [56] silisyum nitrür-silisyum nitrür kaynaklaması için alüminyum kullanmıştır. Bu çalışmada elde edilen mukavemet değeri 450-500 MPa'dır. Silisyum nitrürün kaynaklanmasında ticari Cu-Ag-Ti pirinç alaşımlarının kullanılmasıyla elde edilen dört noktadan eğme mukavemeti değeri 980 MPa'ın üzerindedir [56]. Bu pirinçler ısıl genişleme uyumsuzluğunun yüksek olduğu durumlarda soruna neden olabilir. Metal ve seramik arasında ısıl genişleme farklılığı bağlanma sıcaklığından soğutma esnasında bağlantı bölgesinde ısıl gerilmelere neden olur. Bu ısıl

gerilmeler ise ani bozunmaya neden olabilir. Bu tür kaynaklama yöntemlerinin kullanım sıcaklığı (<800 °C) relatif olarak düşüktür. Bu tür uygulamalarda kullanılan metaller yüksek sıcaklık dayanımı oldukça yüksek olan seramik malzemelerin kullanım sıcaklığını önemli ölçüde düşürmektedir.

Yüksek sıcaklık uygulamaları için seramik-seramik kaynaklarda metal dışı malzemeler kullanıldığında seramikle bağlanma bölgesi arasındaki elastik modül ve ısıl genişleme katsayısı uyumunun sağlanması daha kolay olmaktadır.

Silisyum nitrür bazlı seramikler çeşitli sinterleme ilaveleri kullanılarak yoğunlaştırılmaktadır. Sinterleme sıcaklığından soğutma esnasında sinterleme ilaveleri tane sınırlarında oksit veya oksinitrür cam fazı bırakır. Bu malzemelerin kaynaklanması için gerekli şartlardan biri de tane sınırı camsı fazının kompozisyonuna yakın bir kompozisyona sahip cam veya seramik bağlama malzemesinin kullanımıdır. Bu sayede doğru cam kompozisyonu seçildiğinde kimyasal uyumun sağlanması garanti edilmiş olmaktadır. Ergiyen cam silisyum nitrür yüzeyini ıslatır, tane sınırlarına penetre olur ve tanelerle reaksiyona girer.

3.4.2. Önceden yapılmış olan çalışmalar

Silisyum nitrür esaslı malzemelerin camlarla kaynaklanması üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Kaba ve ark. [57] Si_3N_4 'ün difüzyon bağlanmasını çalışmışlardır. Sıcak preslenmiş silisyum nitrür peletlerinin arasına % 4 oranında Y_2O_3 içeren Si_3N_4 toz peletleri yerleştirilmiştir. Daha sonra numune 1800 °C'de 3 GPa basınçta 1 saat sinterlenmiştir. Bu çalışmada sadece sertlik ölçümü ve SEM analizi yapılmıştır. Bates ve ark. [58] sıcak izostatik preslemeyle % 4 Y_2O_3 içeren Si_3N_4 'ü yaş formda kendinden bağlamayla, çamur ara tabaka metodunu kullanarak başarılı şekilde kaynaklamıştır. Ara tabaka ana seramik malzemeyle aynı kompozisyona sahiptir. Oda sıcaklığında 880 MPa, yüksek sıcaklıklarda (1300 °C'ye kadar) ise 650 MPa'lık bir mukavemet değeri elde edilmiştir. Bu prosesin dezavantajları uzun proses süresi, yüksek maliyet ile boyut ve parça sınırlamalarıdır.

Owada ve Kobayashi [59] sinterlenmiş Si_3N_4 kaynaklaması için MgCaSiON camı kullanmışlardır. Çalışmalar 1350-1600 °C'de 15 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. 1600 °C'de hazırlanan numuneler için elde edilen en

yüksek mukavemet değeri 360 MPa olarak bildirilmiş ancak bu numunelerde çok hızlı küçülmelerin olduğu görülmüştür. Johnson ve Rowcliffe [60] iki basamaklı bir kaynaklama prosesi gerçekleştirmiştir. Kaynaklama işleminin uygulanacağı Si_3N_4 parçalarından birinin yüzeyi önceden ergimiş Mg-Si-Al-O-N camıyla kaplanmıştır. Camla kaplama işlemi 1480 °C'de 15 dakikada gerçekleştirilmiştir. Soğuma sonrası bu tabaka kalınlığını kontrol altında tutmak amacıyla yüzey taşlanmıştır. Kaynaklama işlemi 1620 °C'de 10 dakikada gerçekleştirilmiştir. Kaynak bölgesindeki kırılma alanı incelendiğinde görülen çatlaklar açıkça göstermiştir ki ana malzeme ($\sim 3,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) ve yapıştırıcı cam ($\sim 5,96 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) arasındaki ısıl genleşme uyumsuzluğu dolayısıyla kopma meydana gelmiştir.

Japonya'dan Walls ve Ueki'nin yaptığı çalışmalarda [61,62] β -SiAlON malzemeler cam/seramik yapıştırıcı kullanılarak başarılı bir şekilde kendiliğinden bağlanmışlardır. Sadece cam yapıştırıcılarla bu yapıştırıcılar arasındaki temel farklılık kaynaklama sıcaklığında kaynak malzemesinin sıvı fazdan daha fazla miktarda katı faz içeriyor olması şeklinde açıklanmıştır. Bu yapıştırıcının ana bileşeni % 45 oranındaki α - Si_3N_4 'tür. Geriye kalan kısım ise Y_2O_3 , Al_2O_3 ve SiO_2 oksitlerinin karışımıdır. Bu tür yapıştırıcıların en önemli avantajı seramik malzemeye kompozisyon olarak çok yakın olması dolayısıyla kaynak bölgesiyle ana malzeme özellikleri arasında önemli farklılıkların olmamasıdır. Seramik parçalar yapıştırıcı çamuruyla homojen bir şekilde kaplanır. Kaynaklama işlemi küçük bir sıcak preste ısıtma ve soğutma esnasında 2 MPa'lık sabit bir basınç altında, 1600 °C'de 10 dakikada gerçekleştirilir. β -SiAlON:cam oranı 60:40 olduğunda optimum bağlanma mukavemeti 650 MPa (bağ malzeme mukavemetinin % 85'i) elde edilmiştir. İkinci bir HIP işlemiyle % 4'lük bir mukavemet artışı elde edilmiştir. Bu artışın kalıntı porozite miktarındaki azalmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak katı hal tekniklerinin yüksek maliyeti dolayısıyla bu prosesin yaygın bir uygulama alanı bulamayacağı, ayrıca boyut ve şekil sınırlamaları dolayısıyla da kompleks şekilli monolitik seramikler için uygun bir yöntem olmayacağı düşünülmektedir.

Nadir toprak elementlerinin geleneksel ve ileri teknoloji uygulamalarında kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Artan uygulama alanları beraberinde büyük miktarlarda nadir toprak elementi tüketimini getirmektedir. Geleneksel ve ileri

teknoloji seramikleri alanında geniş bir kullanım alanına sahip olan nadir toprak elementleri SiAlON seramikler ve oksinitrür cam üretiminde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada Eskişehir Kızılcaören bölgesinden elde edilmiş olan saflaştırılmış nadir toprak elementi karışımının (ZNTEK) β -SiAlON seramik, oksinitrür cam ve cam seramik üretiminde kullanım potansiyeli araştırılmıştır. Böylece Eskişehir bölgesinden elde edilmiş olan nadir toprak elementi karışımının SiAlON bazlı seramiklerin üretiminde kullanımıyla hem yerli bir kaynak değerlendirilmiş olacak hem de elde edilecek ürünün üretim maliyetinin düşmesi sağlanacaktır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Hammaddeler

SiAlON ve oksinitrür cam üretiminde Eskişehir Kızılcaören bölgesinden elde edilen zenginleştirilmiş nadir toprak elementi karışımı (ZNTEK) kullanılmıştır. ZNTEK ile birlikte kullanılan diğer tozlara ait spesifikasyonlar Çizelgeler 4.1 ve 4.2’de verilmektedir. Ticari olarak satın alınan saf nadir toprak elementi oksitleri (TNTE) ve ZNTEK, kullanım öncesi 800 °C’de 4 saat kalsine edilmiştir.

Çizelge 4.1. Eskişehir Kızılcaören bölgesinden elde edilen ZNTEK malzemesinin EDX analizi

Element	O	F	Si	Cl	Ca	Fe	La	Ce	Nd
%	18,91	10,42	0,30	0,3	0,57	0,22	31,79	35,50	2,00

Çizelge 4.2. Kullanılan ticari tozlar ve özellikleri

Malzeme	Ticari ismi	İçerdikleri % safsızlık ve yüzey oksit miktarları
Si ₃ N ₄	Starck	3,5 SiO ₂
SiO ₂	-	0,1 safsızlık
Al ₂ O ₃	Alcoa (A17)	0,08 Na ₂ O ₃ ; 0,03 SiO ₂ 0,03 CaO
AlN	H.C. Starck-Berlin (Grade C)	1,6 O
Ln ₂ O ₃ (Ln=La, Ce, Nd)	Aldrich Chemical Co.	0,1 safsızlık

4.2. SiAlON Toz Hazırlama Süreçleri

4.2.1. Toz hazırlama

Deneysel çalışmalarda kullanılan Eskişehir Kızılcaören bölgesinden elde edilen ZNTEK numunesinin EDX ile belirlenen kimyasal bileşimi Çizelge 4.1’de verilmiştir. Kompozisyon hesaplamalarında ZNTEK içerisindeki F, Si, Cl, Ca ve Fe miktarı dikkate alınmamıştır. Hesaplamalarda 100 gram konsantrenin içerisinde bulunan La, Ce ve Nd elementlerinin mol miktarı (0,22888 mol La; 0,253319 mol Ce; 0,0138627 mol Nd) esas alınmıştır.

Bu çalışmada azot içeriği farklı, literatürde yaygın olarak kullanılan, iki β -SiAlON kompozisyonunda çalışılmıştır. β -SiAlON seramiklerin α -SiAlON seramiklere oranla çok daha kolay sinterlenmeleri ve basınçsız sinterlemeyle yoğunlaştırılabilimleri dolayısıyla bu kompozisyonlar üzerinde çalışılmıştır. Seçilen kompozisyonların bileşimleri oksit dışı malzemelerin yüzeyindeki oksit tabakası dikkate alınarak hesaplanmıştır. Kullanım öncesinde NTE oksitleri ve ZNTEK 800 °C’ de 4 saat kalsine edilmiştir. Hazırlanan kompozisyon 1 (K1) ve kompozisyon 2 (K2) olarak adlandırılan kompozisyonların ağırlıkça % bileşimleri Çizelgeler 4.3 ve 4.4’de görülmektedir. Elde edilecek olan sonuçların daha sağlıklı bir şekilde değerlendirilmesini sağlamak amacıyla ZNTEK kullanılarak hazırlanan SiAlON kompozisyonları TNTE kullanılarak da hazırlanmıştır.

Çizelge 4.3. TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan K1 SiAlON numunelerinin bileşimi

TNTE ile hazırlanan SiAlON kompozisyonu		ZNTEK ile hazırlanan SiAlON kompozisyonu	
Malzeme	Ağırlıkça %	Malzeme	Ağırlıkça %
AlN	4,61	AlN	4,53
Al ₂ O ₃	6,05	Al ₂ O ₃	5,94
Si ₃ N ₄	80,67	Si ₃ N ₄	79,28
CeO ₂	4,55	ZNTEK	10,25
La ₂ O ₃	3,89		
Nd ₂ O ₃	0,24		

Çizelge 4.4. TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan K2 SiAlON numunelerinin bileşimi

TNTE ile hazırlanan SiAlON kompozisyonu		ZNTEK ile hazırlanan SiAlON kompozisyonu	
Malzeme	Ağırlıkça %	Malzeme	Ağırlıkça %
AlN	6,5	AlN	6,38
Al ₂ O ₃	8,05	Al ₂ O ₃	7,91
Si ₃ N ₄	76,36	Si ₃ N ₄	74,99
CeO ₂	4,76	ZNTEK	10,72
La ₂ O ₃	4,07		
Nd ₂ O ₃	0,25		

Bileşimleri Çizelgeler 4.3 ve 4.4’de verilen kompozisyonlar sulu ortamda hidroliz olan oksit dışı malzemeler içermesi sebebiyle yaş sistemde alkol kullanılarak Fritsch firmasına ait Pulverisette 5 model eksenel bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Hazırlanan 20 g’lık yığınlar, 40 ml isopropil alkol ve 30 g Si₃N₄ bilya kullanılarak Si₃N₄ değirmende 300 dev/dk dönme hızıyla 1,5 saat karıştırılmıştır.

Hazırlanan çamur içerisindeki alkol Heidolph firmasına ait WB2000 model döner kurutucuda 30 dev/dk dönme hızı ve 40 °C su sıcaklığında uzaklaştırılmıştır. Alkolü uzaklaştırılan çamur 100 °C’deki etüvde 24 saat bekletilerek alkolün tamamen uzaklaşması sağlanmıştır.

4.2.2. Eleme

Döner kurutucuda alkolü uzaklaştırılmış olan SiAlON granülleri Retsch marka titreşimli elek düzeneğinde 250 µm’lik elekten eleterek şekillendirmeye hazır hale getirilmiştir.

4.2.3. Şekillendirme

Hazırlanan granüller Alfa firmasına ait el presi kullanılarak 25 MPa basınç altında tablet hale getirildikten sonra Stansted Fluid Power firmasına ait FPG2568/2569 kodlu soğuk izostatik presle (SIP) 300 MPa basınçla preslenerek tabletlerin homojen ve yüksek yaş yoğunluğa ulaşması sağlanmıştır.

4.2.4. Sinterleme

ZNTEK ve TNTE kullanılarak hazırlanan SiAlON numuneleri ilk olarak basınçsız sinterleme tekniği kullanılarak Thermal Technology firmasına ait 1000-4560-FP200 kodlu atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık fırınında azot atmosferinde, BN pota içerisinde önce 1750 ° sonra 1800 °C'de 1 saat süreyle sinterlenmiştir. Sinterleme 600 °C'ye kadar 15 °C/dk ve 600 °C'den maksimum sıcaklığa 20 °C/dk ısıtma hızı ve maksimum sıcaklıkta 1 saat sinterleme şeklinde gerçekleştirilmiştir. Sistem maksimum hızla oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Basınçsız sinterlenen numunelerde teorik yoğunluğa ulaşamayınca aynı numuneler KCE marka FPW 100/150-2200-25 tipi gaz basınçlı sinterleme fırınında (GPS) 1800 °C'de 22 bar basınç altında 1 saat sinterlenmiştir. GPS fırınında yapılan sinterleme esnasında 1750 °C'ye çıkmadan önce maksimum 5 bar basınç uygulanmıştır. 1750 °C'de bir saat beklenerek ilk yarım saat içerisinde numunelerdeki açık gözeneklerin kapanması, ikinci yarım saat içerisinde ise gözenek boyutunun azaltılması ve mevcut sistemin maksimum basınca ulaşması sağlanmıştır. Sistem maksimum hızda oda sıcaklığına soğutulmuştur.

4.3. Oksinitür Cam Hazırlama Süreçleri

4.3.1. Oksinitrür cam kompozisyonunun hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan Eskişehir Kızılcaören bölgesinden elde edilen ZNTEK numunesinin EDX ile belirlenen kimyasal bileşimi Çizelge 4.1'de verilmiştir. Kompozisyon hesaplamalarında ZNTEK içerisindeki F, Si, Cl, Ca ve Fe miktarı dikkate alınmamıştır. Hesaplamalarda 100 gram konsantrenin içerisinde bulunan La, Ce ve Nd elementlerinin mol miktarı (0,22888 mol La; 0,253319 mol Ce; 0,0138627 mol Nd) esas alınmıştır.

Bu çalışmada azot içeriği düşük bir oksinitrür cam kompozisyonunda çalışılmıştır. Yüksek oranda NTE içeren bir kompozisyon tercih edilerek kullanılan zenginleştirilmiş nadir toprak elementi karışımı ile sisteme giren safsızlıkların camın özelliklerinde ne gibi değişimlere neden olduğunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilecek sonuçların değerlendirilmesini kolaylaştırmak için ZNTEK kullanılarak hazırlanan oksinitrür cam kompozisyonu aynı zamanda TNTE kullanılarak da hazırlanmıştır. Cam yığın bileşimi hesaplanırken oksit dışı malzemelerin yüzeyindeki oksit tabakası dikkate alınmıştır. Kullanılmadan önce NTE oksitleri ve ZNTEK 800 °C' de 4 saat kalsine edilmiştir. Hazırlanan cam kompozisyonlarının ağırlıkça % bileşimleri Çizelge 4.5'de görülmektedir.

Çizelge 4.5. TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan oksinitrür camlarının bileşimi

TNTE ile hazırlanan oksinitrür cam kompozisyonu		ZNTEK ile hazırlanan oksinitrür cam kompozisyonu	
Malzeme	Ağırlıkça %	Malzeme	Ağırlıkça %
SiO ₂	31,12	SiO ₂	28,46
Al ₂ O ₃	17,64	Al ₂ O ₃	16,12
Si ₃ N ₄	4,84	Si ₃ N ₄	4,42
CeO ₂	24,31	ZNTEK	50,99
La ₂ O ₃	20,79		
Nd ₂ O ₃	1,30		

Bileşimleri Çizelge 4.5'de verilen kompozisyonlar sulu ortamda hidroliz olan oksit dışı malzemeler dolayısıyla yaş sistemde alkol kullanılarak agat havan içerisinde, sürekli karıştırma işlemiyle hazırlanmıştır. Cam yığını homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra 100 °C'de etüvde bir gün bekletilerek yığından alkolün tamamıyla uzaklaşması sağlanmıştır.

4.3.2. Şekillendirme

Ergitme esnasında numunenin potaya yerleştirilmesinin kolay olması ve fırında vakum işlemi esnasında tozmayı engellemek için hazırlanan oksinitrür camlar el presiyle tablet hale getirilmiştir.

4.3.3. Ergitme ve oksinitrür camlara uygulanan ısıl işlemler

Belirlenen oksinitrür cam kompozisyonunda ZNTEK ve TNTE kullanılarak hazırlanan oksinitrür camlar yüksek sıcaklık fırınında azot atmosferinde, BN pota içerisinde 1650 °C'de 1/2 saat süreyle ergitilmiştir. Ergitme 1650 °C'ye kadar 15 °C/dk ısıtma hızı ve bu sıcaklıkta 1/2 saat ergitme şeklinde gerçekleştirilmiştir. Sistem camın kristalizasyonunu engellemek amacıyla maksimum hızla oda sıcaklığına soğutulmuştur.

ZNTEK ve TNTE ile hazırlanan oksinitrür camlarına 1100-1300 °C aralığında değişen sürelerde ısıl işlem uygulanarak oluşan kristalin fazlar belirlenmiştir. Isıl işlemler yüksek sıcaklık fırınında azot atmosferinde, BN pota içerisinde gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem sıcaklığına 15 °C/dk ısıtma hızı ile çıkılmış, kristalizasyon için bekleme süresi sonrası sistem maksimum hızla oda sıcaklığına soğutulmuştur.

4.4. SiAlON Seramikler, Oksinitrür Cam ve Cam Seramiklere Uygulanan Test ve Analizler

4.4.1. Yoğunluk testi

Hazırlanan SiAlON seramiklerle oksinitrür cam seramiklerin yoğunlukları Arşimet prensibiyle hesaplanmıştır. Numuneler porların içinde kalan havanın uzaklaştırılması için 4 saat kaynatıldıktan sonra 24 saat süresince su içinde bekletilmiştir. Sinterleme işlemi sonunda kuru ağırlığı W_1 , su içerisindeki asılı ağırlığı W_2 ve yüzeylerindeki su alındıktan sonra yaş ağırlığı W_3 olarak belirlenen numunelerin yığmsal yoğunlukları aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Yığmsal yoğunluk} = [W_1/(W_3 - W_2)] \cdot \rho_{su} \quad (4.1)$$

4.4.2. XRD analizi

Bragg kanununa göre çalışan bu sistemde aç ı sapmaları dolayısıyla hatalı veriler toplamamak için XRD analizi öncesinde cam ve seramik numune yüzeyleri SiC zımpara kağıtlarıyla kaba parlatma işlemine tabi tutularak numune yüzeyleri düzgünleştirilmiştir.

SiAlON ve oksinitrür cam seramiklerde uygulanan ısı l işlem sonrası oluşan fazların tespiti, oksinitrür camlarda ise ergitme işleminin tam olarak gerçekleşip gerçekleşmediğinin kontrolü amacıyla numunelerin Rigaku Rint 2000 serisi XRD cihazı kullanılarak analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.4.3. SEM ve EDX analizi

Sinterlenen numunelerin yüzeyi temizlendikten sonra, numuneler polimer reçineyle kalıba alınmıştır. Kalıba alınan numuneler ilk olarak SiC zımparaya kaba parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Parlatmaya 40 µm'lik metal disk ve 10 µm'lik polimer diskle devam edilmiştir. İnce parlatma işlemi ise 6 ve 1 µm'lik elmas pastalar kullanılarak yapılmıştır. Parlatma işlemleri sonrası numuneler polimer kalıptan çıkarılıp saf suyla yıkanarak temizlenmiştir.

SEM için parlatılan numuneler, analiz sırasında elektron demetinin yüzeyi yüklememesi ve yüzey iletkenliğini sağlamak amacıyla vakum ortamında altın ile kaplanmıştır.

Hazırlanan seramik ve cam numunelerde mikroyapısal karakteristiklerin belirlenmesi amacıyla Camscan S4 serisi SEM ve buna bağı l Oxford Instrument firmasının ürettiğ i 5108 model EDX analizine başvurulmuştur. Elde edilen fazların dağılımı, tane ve kristalin fazların morfolojisi ve boyutu, yapıda oluşan ikincil fazlar ve porozite ile elde edilen yapının homojenliğ i SEM analiziyle kontrol edilmiştir. EDX ile kalitatif ve yarı kantitatif kimyasal analizler gerçekleştirilmiştir.

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1. SiAlON Seramiklerin Fiziksel, Kimyasal ve Mikroyapı Analizleri

TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan K1 ve K2 kompozisyonundaki SiAlON numunelerinin % sinterleme ağırlık kaybı, yoğunluk ölçümü, XRD ve SEM analizi yapılmıştır. TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan numuneler için elde edilen sonuçları karşılaştırarak değerlendirme yoluna gidilmiştir. Böylece ZNTEK, TNTE ile kıyaslanarak ZNTEK ile birlikte sisteme giren safsızlıkların yapıya ne tür avantaj/dezavantajlar getirdiği daha net olarak ortaya konmuştur.

Bu çalışmada TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan SiAlON seramik ile oksinitrür cam ve cam seramiklerin karşılaştırmalı fiziksel, kimyasal ve mikroyapısal özellikleri ayrı ayrı bölümler halinde incelenmiştir.

5.1.1. Sinterleme ağırlık kayıpları ve yoğunluk ölçümleri

TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan K1 kompozisyonundaki SiAlON numunelerinin % sinterleme ağırlık kaybı karşılaştırılmıştır. Çizelge 5.1'de görüldüğü üzere TNTE ile hazırlanan numunelerin % ağırlık kaybı değerleri ZNTEK içeren numunelere oranla daha yüksektir. ZNTEK içerisinde nadir toprak elementlerinin yanısıra bir miktar da F, Si, Cl, Ca ve Fe elementi bulunmaktadır. Bu elementlerin sistemde sıvı fazın oluşum sıcaklığını ve oluşan sıvı fazın vizkozitesini düşürdüğü düşünülmektedir. Dolayısıyla TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan numuneler karşılaştırıldığında ZNTEK içeren numunelerde yoğunlaşma daha hızlı gerçekleşmektedir. TNTE içeren numunelerde yoğunlaşmanın daha yavaş olması sonucunda sinterleme esnasında yüzey alanının daha yüksek olduğu, bunun da sistemden buharlaşma yoluyla malzeme kaybını kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Sinterleme sıcaklığının yüksek olması dolayısıyla sinterleme esnasında Si_3N_4 'ün bir kısmının ve sıvı fazın bir kısmının bozunmuş olabileceği düşünülmektedir. ZNTEK ile sisteme giren safsızlıkların yoğunlaşmayı kolaylaştırarak sinterleme sıcaklığındaki toplam yüzey alanının azaltılmasına katkıda bulunduğu ve bu nedenle de TNTE ile hazırlanan numunelerin % ağırlık kaybı değerlerinin ZNTEK içeren numunelere oranla daha yüksek çıktığı düşünülmektedir.

Hazırlanan K1 numunelerinin basınçsız olarak 1750 °C’de 1 saat sinterlenmesi sonrası yığımsal yoğunlukları ölçülmüştür. Ölçülen değerlerin teorik olarak beklenen 3,30 g/cm³ yoğunluk değerinden düşük olduğu görülmüştür. Numunelerin tam yoğunluğa sinterlenmesini sağlamak amacıyla aynı numuneler tekrar 1800 °C’de 1 saat basınçsız sinterlenerek tekrar yoğunlukları ölçülmüştür. TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan numunelerin iki sinterleme sonrası da tam yoğunluğa ulaşamadığı Çizelge 5.1’de görülmektedir. Sinterleme sıcaklığının yükseltilmesiyle hem TNTE hem de ZNTEK içeren numunelerin yoğunluğunun artan difüzyon hızına bağlı olarak arttığı ancak sıcaklıktaki yükselmenin tam yoğunluğa ulaşılmasını sağlayacak düzeyde büyük bir itici güç oluşturamadığı görülmektedir. Y₂O₃ ile çalışıldığında aynı kompozisyondaki numunelerin basınçsız sinterlemeyle 1750 °C’de tam yoğunluğa sinterlendiği görülmüştür. Ancak bu çalışmada kullanılan ZNTEK içerisindeki Ce ve La’ın sinterlemeyi zorlaştırdığı düşünülmektedir. Y ile Ce-La oksinitrür camlarının vizkozitesini kıyasladığımızda Ce-La sisteminde daha yüksek azot çözünürlüğü dolayısıyla vizkozitenin daha yüksek olmasını bekleriz. (Ce-La)-SiAlON numunelerinde oluşan relatif olarak yüksek vizkoziteli sıvı, malzeme taşınımını güçleştirdiği için Y-SiAlON sisteminde yoğunlaşma daha kolay gerçekleşmektedir.

Çizelge 5.1. TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan K1 kompozisyonundaki SiAlON numunelerinin % sinterleme ağırlık kaybı ve yoğunluğu

Kullanılan Nadir Toprak Elementi	TNTE		ZNTEK	
	1750	1800	1750	1800
Sinterleme Sıcaklığı (°C)	1750	1800	1750	1800
Ağırlık Kaybı (%)	2,31	-	1,24	-
	2,24	-	0,95	-
Yoğunluk (g/cm ³)	2,84	2,96	3,03	3,11
	2,83	2,95	3,03	3,10
Teorik Yoğunluk (%)	86,06	89,70	91,82	94,24
	85,76	89,39	91,82	93,94

TNTE ve ZNTEK kullanılarak K1 kompozisyonunda hazırlanan numunelerin yoğunluk değerleri karşılaştırıldığında aynı sinterleme koşulları altında ZNTEK kullanılarak hazırlanan numunelerin daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir. ZNTEK içerisinde bulunan F, Si, Cl, Ca ve Fe elementlerinin sinterleme esnasında sıvı faz oluşum sıcaklığı ve oluşan sıvı fazın vizkozitesini düşürerek difüzyon hızını arttırdığı düşünülmektedir. Böylece ZNTEK içeren numunelerin yoğunlaşma oranı TNTE içeren numunelere oranla daha yüksek olmaktadır.

K1 kompozisyonunun 1750 ° ve 1800 °C'de basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen % teorik yoğunluk değerlerine bakılarak bu kompozisyondaki ZNTEK ve TNTE içeren numunelerin tam yoğunluğa sinterlenemeyeceği düşünülmüştür. Bunun üzerine basınçsız sinterleme tekniğinin düşük maliyet avantajından faydalanabilmek için ikinci bir β -SiAlON kompozisyonuyla çalışmaya karar verilmiştir. K2 olarak adlandırılan bu kompozisyon K1 kompozisyonuyla karşılaştırıldığında daha kolay sinterlenme kabiliyetine sahip bir kompozisyondur. Bunun en önemli nedeni kullanılan alümina miktarının K2 kompozisyonunda daha yüksek olmasıdır. SiAlON seramiklerde kullanılan alümina miktarı arttıkça sistemde sıvı faz oluşum sıcaklığının düşmesi sonucu, sinterleme sıcaklığı da düşmektedir. Ayrıca K2 kompozisyonunun NTE oksidi içeriği de daha yüksektir. Bu da oluşan sıvı fazın vizkozitesinin düşmesini sağlayarak sinterlemeyi kolaylaştıran ikinci bir etkidir.

K2 kompozisyonunda TNTE ve ZNTEK ile hazırlanan numunelerin 1750 °C'de 1 saat sinterlenmesiyle sağlanan % teorik yoğunluk ve % ağırlık kaybı verileri Çizelge 5.2'de sunulmaktadır. K1 ve K2 kompozisyonundaki numunelerin 1750 °C'de basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen yoğunluk değerleri karşılaştırıldığında K2 kompozisyonunun daha kolay sinterlenme özelliğine sahip olduğu görülmektedir. K1 kompozisyonundaki numunelerin 1800 °C'de sinterlenmesiyle elde edilen yoğunluk değerleri K2 kompozisyonunun 1750 °C'de sinterlenmesiyle elde edilen yoğunluk değerleriyle hemen hemen aynıdır. K1 ve K2 kompozisyonun teorik yoğunluk değerleri yaklaşık olarak aynıdır. Dolayısıyla da daha fazla alümina ve nadir toprak elementi oksidi içeren K2 kompozisyonunun daha kolay yoğunlaştığı açıkça görülmektedir.

Çizelge 5.2. TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan K2 kompozisyonundaki numunelerin 1750 °C'de sinterleme sonrası % ağırlık kaybı ve yoğunluğu

	TNTE ile hazırlanan SiAlON kompozisyonu	ZNTEK ile hazırlanan SiAlON kompozisyonu
Ağırlık Kaybı (%)	2,46	2,01
Yoğunluk (g/cm ³)	2,95	3,08
	2,97	3,10
Teorik Yoğunluk (%)	89,39	93,33
	90,00	93,39

TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan K2 kompozisyonundaki SiAlON numunelerinin % ağırlık kaybı karşılaştırıldığında K1 kompozisyonundaki numunelerde olduğu gibi yine TNTE ile hazırlanan numunelerin % ağırlık kaybı değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. K1 kompozisyonunda olduğu gibi K2 kompozisyonunda da ZNTEK ile sisteme giren safsızlıkların yoğunlaşmayı kolaylaştırarak, sinterleme esnasındaki toplam yüzey alanının azaltılmasına katkıda bulunduğu ve bu nedenle de TNTE ile hazırlanan numunelerin % ağırlık kaybı değerlerinin ZNTEK içeren numunelere oranla daha yüksek çıktığı düşünülmektedir.

Basıncsız sinterleme tekniği kullanılarak K1 ve K2 kompozisyonunun teorik yoğunluğa sinterlenmesinin oldukça güç olduğu elde edilen yoğunluk değerlerinden anlaşılmıştır. Basıncsız sinterlemeye oranla maliyeti daha yüksek olmasına karşın sinterleme esnasında uygulanan yüksek basınç dolayısıyla malzeme taşınımını kolaylaştırarak çok daha kolay yoğunlaşma sağlayan gaz basınçlı sinterleme tekniğiyle numunelerin sinterlenmesi kararlaştırılmıştır.

K1 kompozisyonunda 1800 °C'de ve K2 kompozisyonunda 1750 °C'de basıncsız sinterleme tekniğiyle 1 saat sinterlenmiş olan numuneler, 1800 °C'de 22 bar basınç altında GPS fırınında sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası elde edilen % ağırlık kaybı ve % teorik yoğunluk değerleri Çizelge 5.3'de verilmektedir.

Çizelge 5.3. TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan K1 ve K2 kompozisyonundaki numunelerin 1800 °C’de GPS’de sinterleme sonrası % ağırlık kaybı ve yoğunluğu

Kompozisyon	K1		K2	
	TNTE	ZNTEK	TNTE	ZNTEK
Kullanılan Nadir Toprak Elementi				
Ağırlık Kaybı (%)	1,52	1,25	1,26	1,39
	-	-	1,23	1,20
Yoğunluk (g/cm ³)	3,24	3,32	3,29	3,32
	-	-	3,29	3,33
Teorik Yoğunluk (%)	98,18	100	99,70	100
	-	-	99,70	100

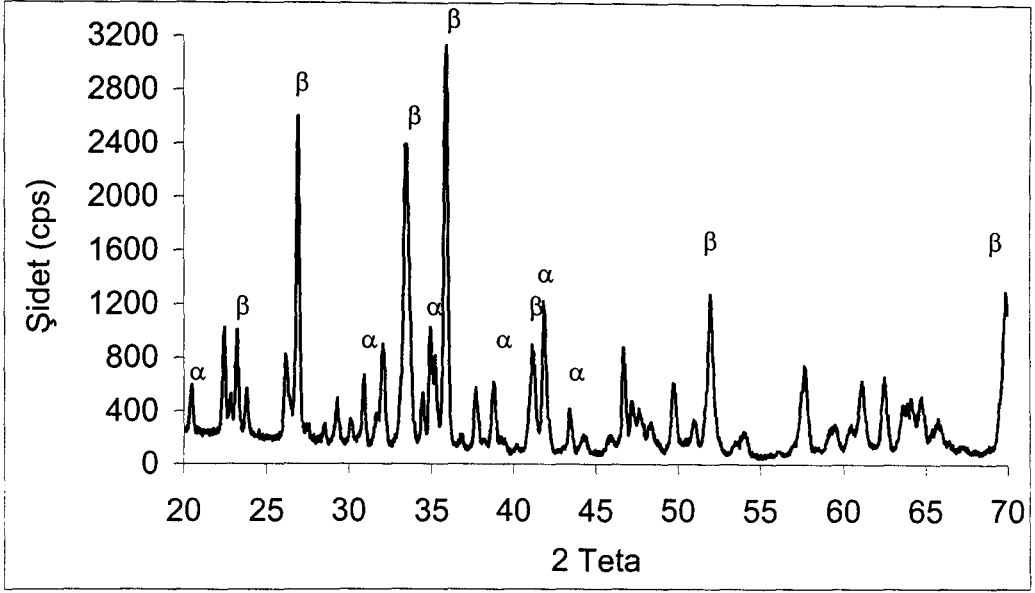
Çizelge 5.3’de görüldüğü üzere basınçsız sinterlemeyle teorik yoğunluğa sinterlenemeyen numuneler GPS ile tam yoğunluğa sinterlenmiştir. TNTE ve ZNTEK ile hazırlanan K1 ve K2 kompozisyonundaki numunelerin yoğunluğu karşılaştırıldığında K2 kompozisyonunun daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin K2 kompozisyonunun daha yüksek oranda alümina ve NTE oksidi içermesi dolayısıyla yapıda sıvı faz oluşum sıcaklığının ve oluşan sıvı fazın vizkozitesinin relatif olarak daha düşük olması şeklinde düşünülmektedir. Sinterleme ilavesi olarak yapıya giren Ce ve La kationunun sinterlemeyi güçleştiren etkisinin GPS yöntemi kullanıldığında etkisiz kılınabildiği görülmektedir. K1 ve K2 kompozisyonunda TNTE ve ZNTEK içeren numuneler karşılaştırıldığında ZNTEK içeren numunelerin daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin ZNTEK ile birlikte sisteme giren safsızlıkların sıvı fazın oluşumunu kolaylaştırıp vizkozitesini düşürmesi olduğu düşünülmektedir.

5.1.2. XRD analizi

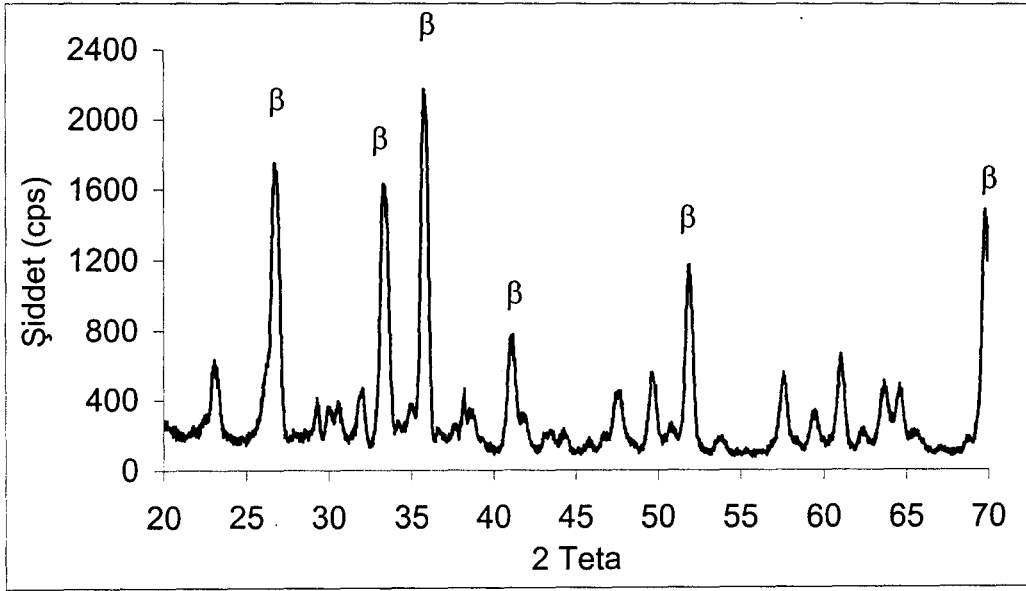
Basınçlı ve basınçsız sinterleme sonrası SiAlON numunelerde oluşan fazların belirlenmesi için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonrası yapıda bulunan fazlar tespit edilmeye ve miktarları hakkında yorum yapılmaya çalışılmıştır.

K1 kompozisyonunda TNTE kullanılarak 1750 ve 1800 °C'de basınçsız sinterlemeyle hazırlanan numunelerin XRD paternleri Şekil 5.1'de sunulmaktadır. Yapılan analizler neticesinde 1750 °C'de sinterlenen numunelerde α -Si₃N₄ ve β -SiAlON fazlarının bulunduğu belirlenmiştir. Aynı numuneler 1800 °C'de tekrar sinterlendikten sonra yapılan XRD analizleri neticesinde ise yapıda bulunan α -Si₃N₄ oranının önemli oranda azaldığı ve yapıda temel faz olarak ise β -SiAlON fazının bulunduğu tespit edilmiştir. Yükselen sinterleme sıcaklığının etkisine bağlı olarak α -Si₃N₄ malzemesinin çok önemli bir kısmının reaksiyona girerek β -SiAlON fazını oluşturduğu düşünülmektedir.

K1 ve K2 kompozisyonunda TNTE ve ZNTEK kullanılarak 1750 ° ve 1800 °C'de basınçsız sinterlemeyle hazırlanan numunelerin XRD paternleri karşılaştırıldığında elde edilen faz bileşimleri ve miktarlarının benzer olduğu belirlenmiştir. Aynı şekilde K1 ve K2 kompozisyonunda TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan ve 1800 °C'de gaz basınçlı sinterleme tekniğiyle yoğunlaştırılan numunelerin XRD paternlerinin de benzer olduğu görülmüştür. Dolayısıyla elde edilen faz kompozisyonu ve bileşiminin de birbirine yakın olduğu sonucuna varılmıştır.



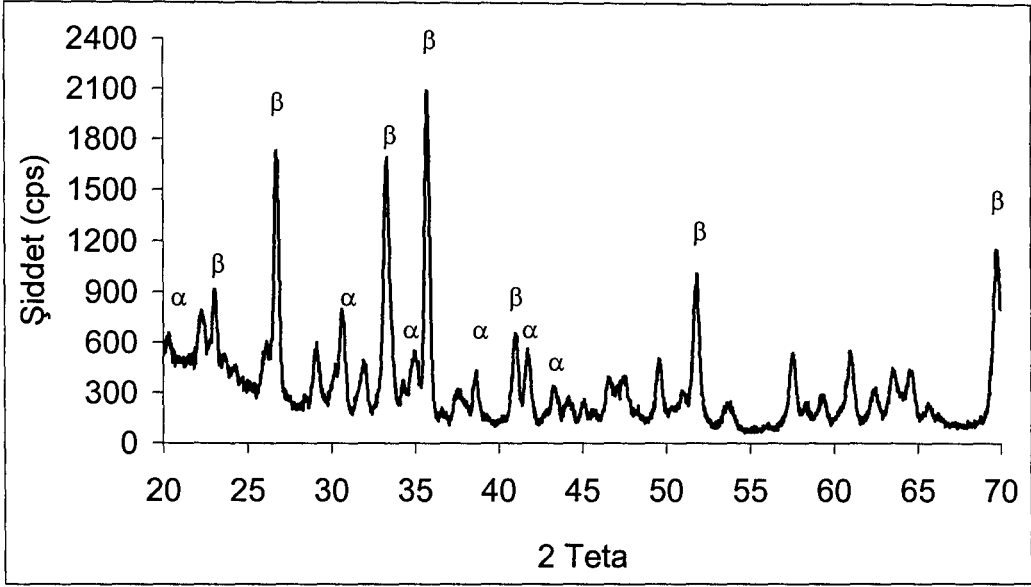
(a)



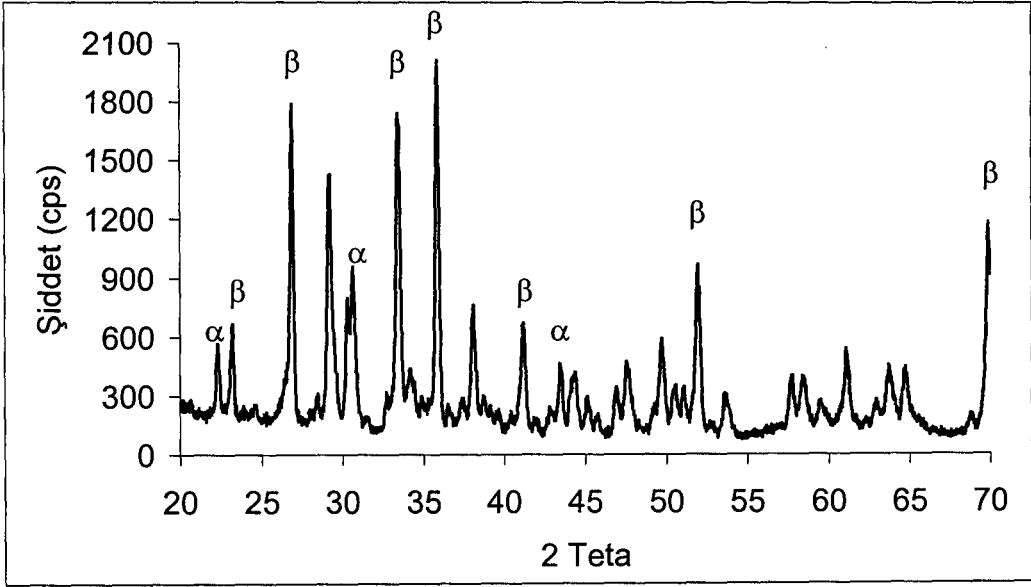
(b)

Şekil 5.1. K1 SiAlON kompozisyonunda TNTE kullanılarak (a) 1750 °C (b) 1800 °C'de 1 saat basınçsız sinterlenmiş olan numunelere ait XRD paternleri

K1 kompozisyonunda ZNTEK kullanılarak 1750 ° ve 1800 °C'de basınçsız sinterlemeyle hazırlanan numunelerin XRD paternleri Şekil 5.2'de sunulmaktadır.



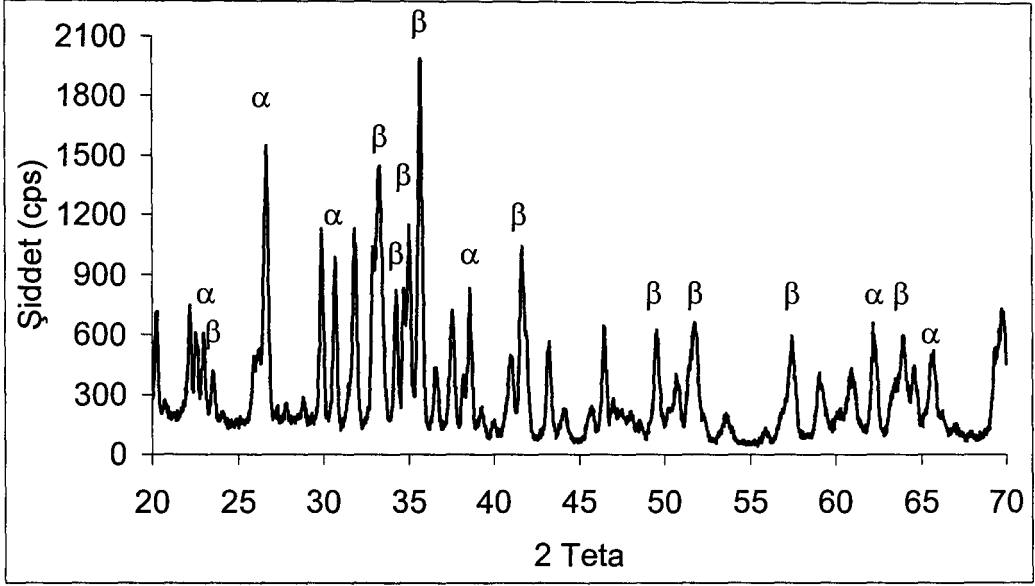
(a)



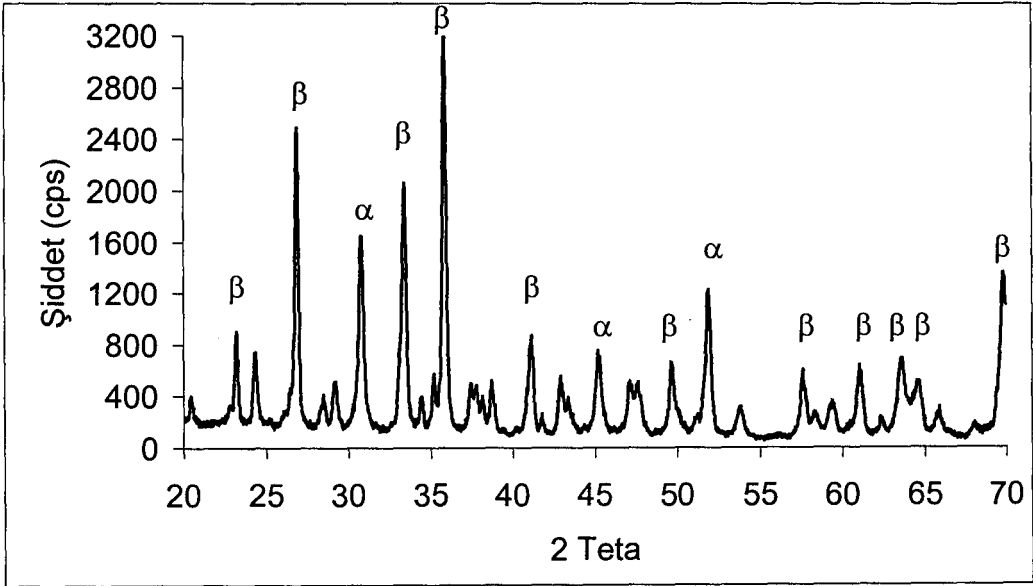
(b)

Şekil 5.2. K1 SiAlON kompozisyonunda ZNTEK kullanılarak (a) 1750 °C (b) 1800 °C'de 1 saat basınçsız sinterlenmiş olan numunelere ait XRD paternleri

Yapılan XRD analizleri neticesinde 1750 ° ve 1800 °C'de sinterlenen numunelerdeki faz kompozisyonunun yaklaşık olarak aynı olduğu yükselen sinterleme sıcaklığının faz bileşimini önemli oranda etkilemediği belirlenmiştir.



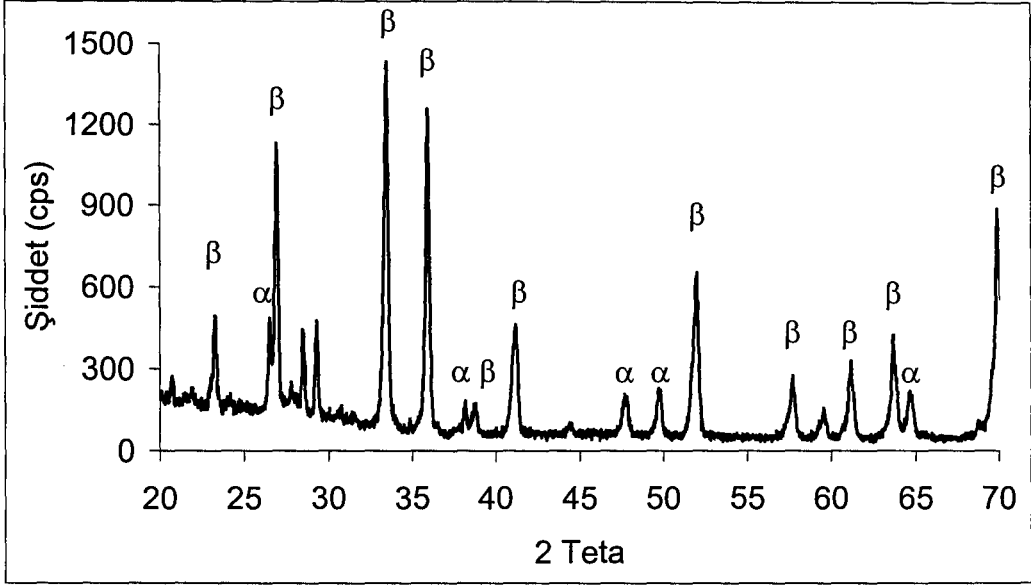
(a)



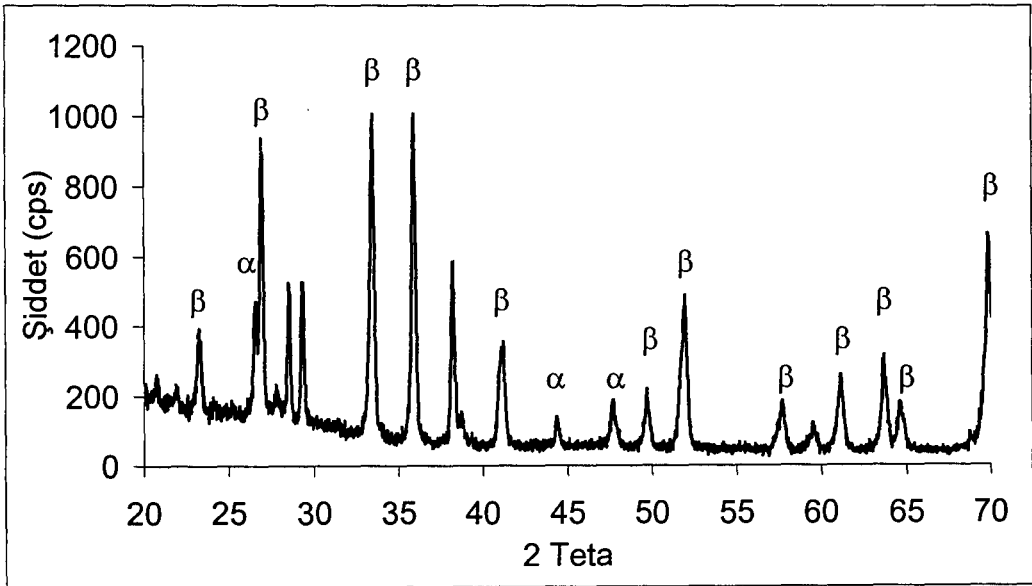
(b)

Şekil 5.3. K2 kompozisyonunda (a) TNTE (b) ZNTEK kullanılarak hazırlanan 1750 °C'de 1 saat basınçsız sinterlenmiş olan SiAlON numunelere ait XRD paternleri

K1 kompozisyonunda TNTE ve ZNTEK kullanılarak 1800 °C'de basınçlı sinterlemeyle hazırlanan numunelerin XRD paternleri Şekil 5.4'de sunulmaktadır. Yapılan analizler neticesinde her iki numunenin de hemen hemen tamamen β -SiAlON fazı içerdiği belirlenmiştir.



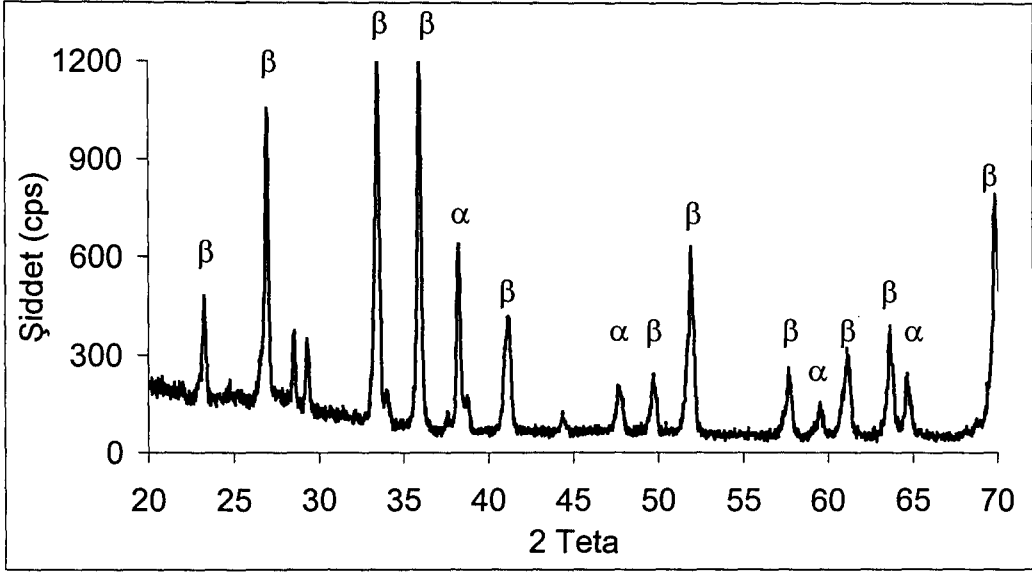
(a)



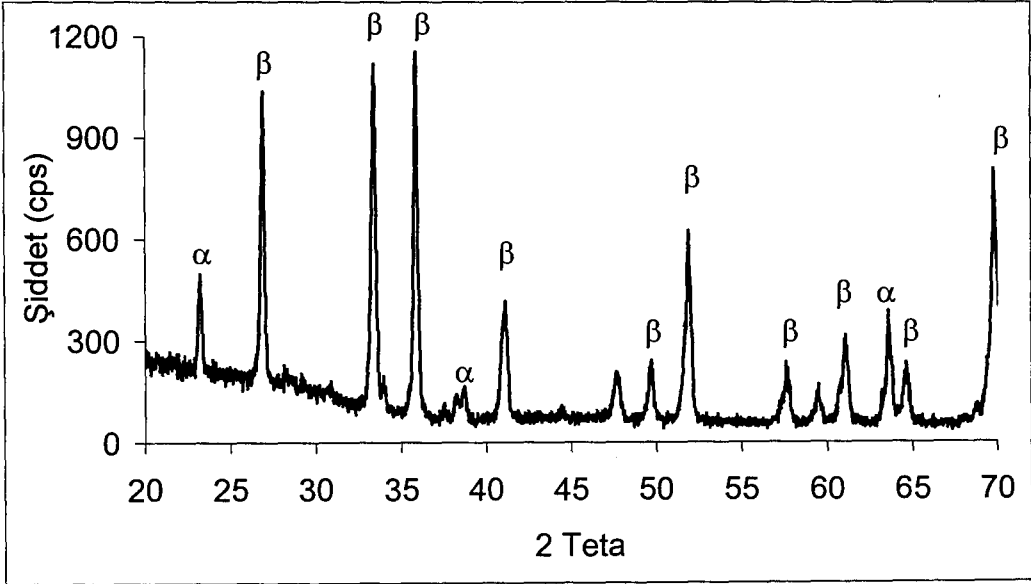
(b)

Şekil 5.4. K1 kompozisyonunda (a) TNTE (b) ZNTEK kullanılarak hazırlanan 1800 °C'de 1 saat GPS ile sinterlenmiş olan SiAlON numunelere ait XRD paternleri

K2 kompozisyonunda TNTE ve ZNTEK kullanılarak 1800 °C’de basınçlı sinterlemeyle hazırlanan numunelerin XRD paternleri Şekil 5.5’de sunulmaktadır.



(a)

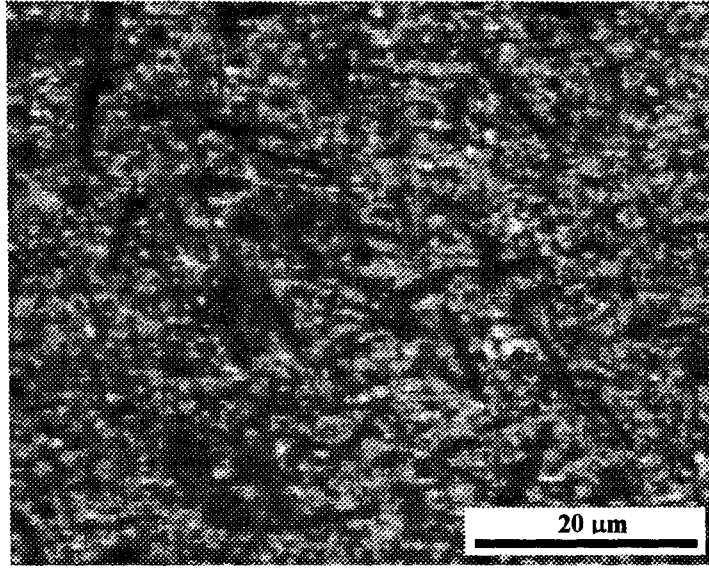


(b)

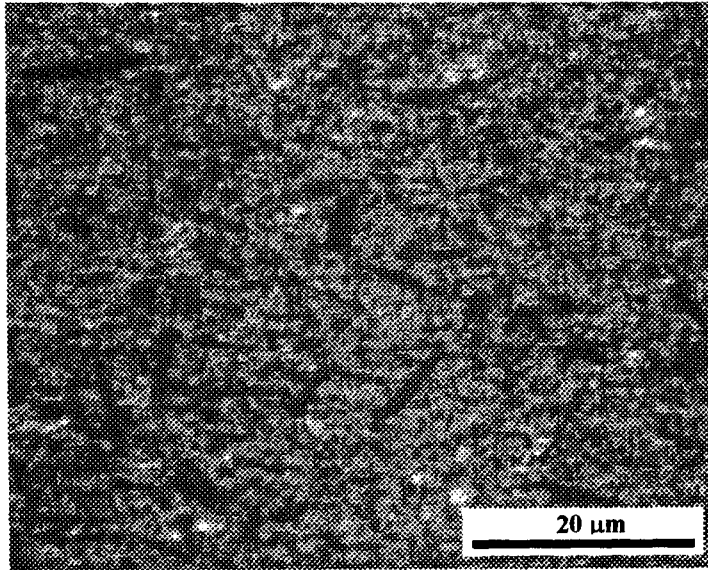
Şekil 5.5. K2 kompozisyonunda (a) TNTE (b) ZNTEK kullanılarak hazırlanan 1800 °C’de 1 saat GPS ile sinterlenmiş olan SiAlON numunelere ait XRD paternleri

5.1.2. SEM analizi

TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan SiAlON seramiklerin sinterleme sonrası SEM ile mikroyapı analizleri yapılmıştır. Şekil 5.6 ve 5.7'de K1 ve K2 kompozisyonunda TNTE ve ZNTEK ile hazırlanan ve 1800 °C'de 1 saat GPS tekniğiyle yoğunlaştırılan numunelere ait mikroyapılar görülmektedir.



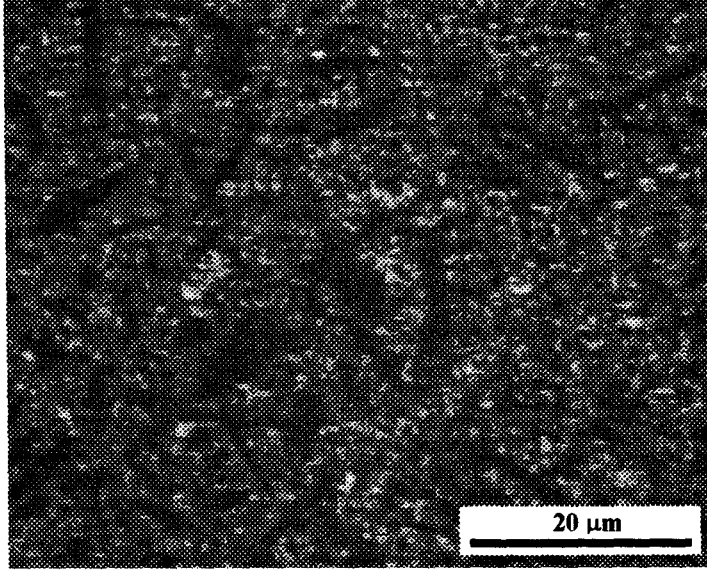
(a)



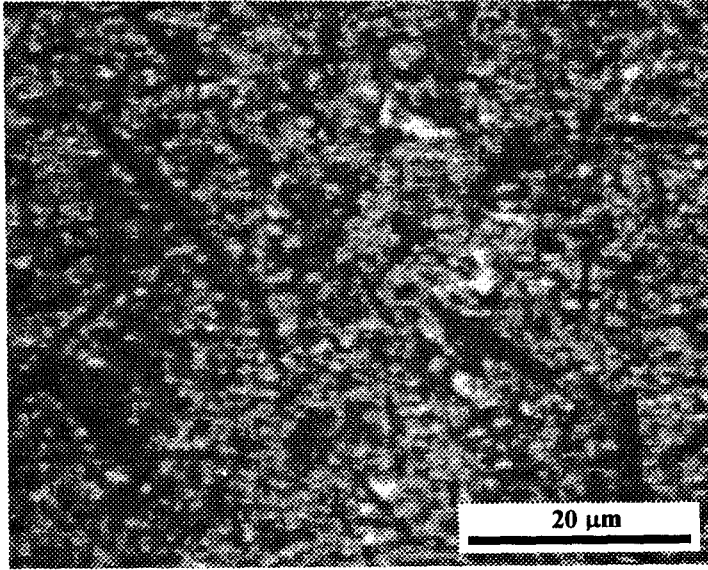
(b)

Şekil 5.6. K1 kompozisyonunda (a) TNTE (b) ZNTEK kullanılarak hazırlanan 1800 °C'de 1 saat GPS ile yoğunlaştırılan SiAlON numunelere ait geri saçınımlı (BEI) SEM görüntüleri

K1 ve K2 kompozisyonunda TNTE ve ZNTEK ile hazırlanan numuneler SEM ile incelendiğinde elde edilen mikroyapıların benzer olduğu gözlenmiştir. Numunelerin tamamında boyu 15-30 μm arasında değişen çubuksu $\beta\text{-SiAlON}$ taneleri bulunmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 5.7. K2 kompozisyonunda (a) TNTE (b) ZNTEK kullanılarak hazırlanan 1800 °C'de 1 saat GPS ile hazırlanmış olan SiAlON numunelere ait geri saçınımlı (BEI) SEM görüntüleri

TNTE ve ZNTEK içeren numuneler karşılaştırıldığında ZNTEK içeren numunelerde beyaz bölgeler şeklinde görülen sıvı fazın daha fazla olduğu görülmektedir. ZNTEK içerisinde bulunan safsızlıkların düşük sıcaklıkta ergiyen ve relatif olarak daha düşük vizkoziteye sahip sıvı faz oluşumunu sağlayarak yoğunlaşmayı kolaylaştırdığı düşünülmektedir. ZNTEK içerisinde bulunan safsızlıklar dolayısıyla yapıda daha fazla sıvı fazın bulunması sinterlemeyi kolaylaştırması bakımından bir avantaj iken olaya yüksek sıcaklık kullanımı açısından bakıldığında yüksek miktardaki kalıntı tane sınırı fazı dolayısıyla bu durum dezavantaj oluşturmaktadır.

5.2. Oksinitrür Cam ve Cam Seramiklerin Fiziksel ve Mikroyapı Analizleri

TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan oksinitrür camların % ergitme ağırlık kaybı, yoğunluk, XRD, SEM ve EDX analizi yapılmıştır. Isıl işlem uygulanan oksinitrür camların XRD, SEM ve EDX analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan numuneler için elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Böylece Eskişehir Kızılcaören bölgesinden elde edilen ZNTEK ile TNTE kıyaslanarak yapıya ne tür avantaj/dezavantajlar getirdiği daha net olarak ortaya konmuştur.

5.2.1. Ergitme ağırlık kayıpları ve yoğunluk ölçümleri

Hazırlanan oksinitrür cam kompozisyonları el presiyle şekillendirildikten sonra yüksek sıcaklık fırınında BN pota içerisinde azot atmosferi altında ergitilmiştir. Cam kompozisyonlarının ergitme esnasındaki ağırlık kaybı ve elde edilen yoğunluk değerleri Çizelge 5.4'de verilmektedir.

TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan oksinitrür camlarının ağırlık kaybı karşılaştırıldığında SiAlON numunelerinde olduğu gibi yine TNTE kullanılarak hazırlanan numunelerin daha fazla ağırlık kaybı olduğu görülmektedir.

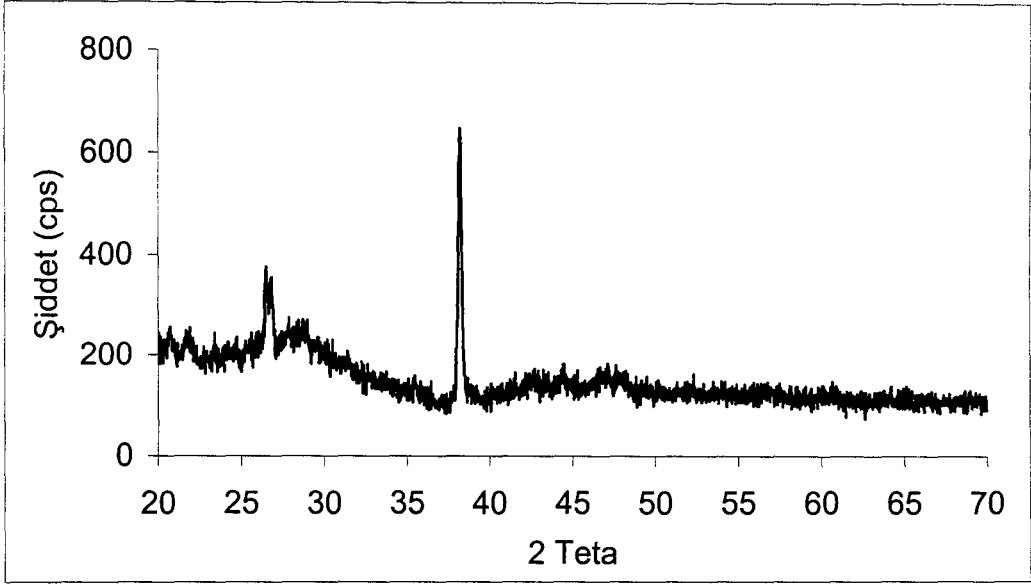
Çizelge 5.4. TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanan oksinitrür camlarının ergitme sonrası % ağırlık kaybı ve yoğunluğu

	TNTE ile hazırlanan oksinitrür cam	ZNTEK ile hazırlanan oksinitrür cam
Ağırlık Kaybı (%)	5,54	3,60
	5,21	4,67
Yoğunluk (g/cm ³)	3,70	3,92
	3,61	3,82
Teorik Yoğunluk (%)	100	100
	100	100

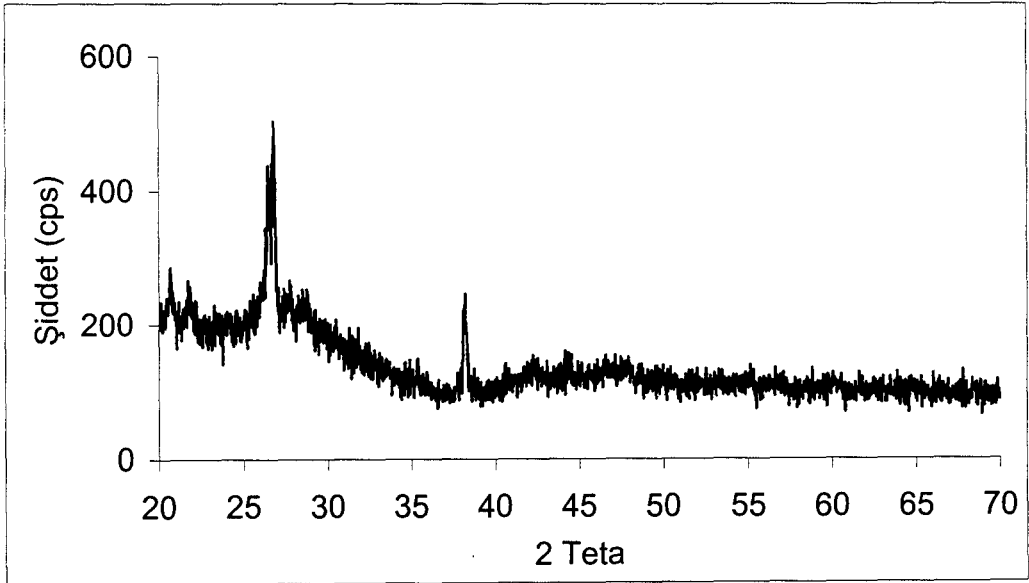
TNTE ve ZNTEK ile hazırlanan oksinitrür camlar için beklenen teorik yoğunluk değeri 3,57 g/cm³'tür. Elde edilen camlardan TNTE içerenin yoğunluğu 3,66 g/cm³, ZNTEK içeren camın ise 3,87 g/cm³ olarak belirlenmiştir. ZNTEK içeren camın TNTE içerene oranla daha yoğun bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu sonucun ZNTEK ile birlikte yapıya giren safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.2.2. XRD analizi

Hazırlanan oksinitrür camlarının XRD analizi yapılarak ergitme işleminin tam olarak gerçekleşip gerçekleşmediği kontrol edilmiştir. Şekil 5.8'de görüldüğü üzere XRD analiziyle hem ZNTEK hem de TNTE kullanılarak hazırlanan camlarda önemli bir kristalin fazın bulunmadığı yani ergitme sıcaklığı ve süresinin yeterli olduğu saptanmıştır.



(a)



(b)

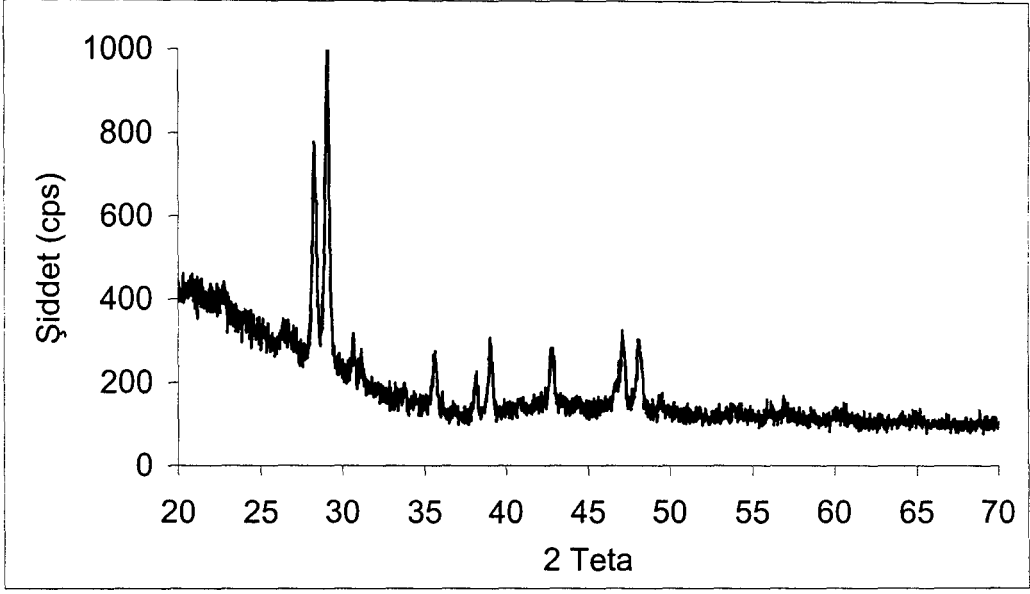
Şekil 5.8. (a) ZNTEK (b) TNTE ile hazırlanan oksinitrür cam numunelerine ait XRD paternleri

Hazırlanan oksinitrür camlara ısı işlem uygulanarak ısı işlem sonrası ZNTEK ve TNTE ile hazırlanan camlarda oluşan fazlar XRD ile tespit edilmeye çalışılmış ve elde edilen kristaller SEM ile incelenmiştir. Yapılan XRD ve SEM

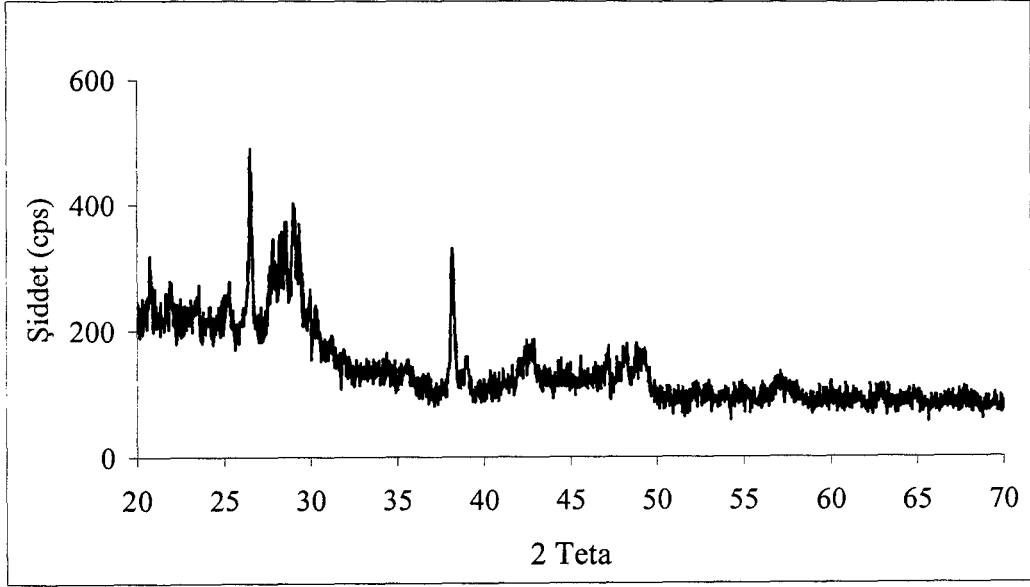
analizleri sonucunda her iki numunede de aynı mikroyapının elde edilip edilemediği araştırılmıştır.

Hazırlanan oksinitrür camlara kristalizasyonu sağlamak amacıyla yüksek sıcaklık fırınında azot atmosferi altında BN pota içerisinde 1100 °C'de 5 saat ısıtım işlemi uygulanmıştır. Isıtım işlemi rejimi yapılan literatür incelemeleri sonrası benzer kompozisyonlarda uygulanan ısıtım rejimlerinden yola çıkılarak belirlenmiştir. Ancak gerçekleştirilen ısıtım işlemi sonrası numunenin camsı formunu koruduğu görülmüştür. Fazla miktarda numune üretme olanağı olmadığından aynı numuneler ikinci bir ısıtım işleme tabi tutulmuştur. Bu camlara aynı koşullar altında 1300 °C'de 6,5 saat ısıtım işlemi uygulanmıştır. Uygulanan ısıtım işlemi sonrası numunelerin XRD analizi paternleri Şekil 5.9'da görülmektedir. XRD analizleri incelendiğinde her iki numunede de kristalin fazların oluşmaya başladığı ancak yapıdaki camsı fazın tamamıyla kristalleşmediği elde edilen amorf piklerden anlaşılmıştır. ZNTEK kullanılarak hazırlanan numunelerin 1300 °C'de ısıtım işlemi sonrası yüzeyinde camın kaynamasından kaynaklanan kabarcıkların olduğu görülmüştür. Dolayısıyla bu ısıtım işlemi sıcaklığının ZNTEK içeren numuneler için yüksek olduğu ve ısıtım işlemi sıcaklığının düşürülmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

Yapıda kalan amorf kısmın kristalizasyonunu sağlamak amacıyla aynı numunelere aynı koşullar altında 1250 °C'de 6 saat ısıtım işlemi uygulanmıştır. Uygulanan ısıtım işlemi sonrası elde edilen veriler Şekil 5.10'da verilmektedir. XRD analizinde de açıkça görüldüğü üzere TNTE ile hazırlanan oksinitrür camına uygulanan ikinci işlemle üçüncü işlem sonrası yapılan XRD analizleri arasında önemli bir farklılık gözlemlenmektedir. Üçüncü ısıtım işlemi sonrası kristalin faz pik şiddetlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. ZNTEK ile hazırlanan oksinitrür camına uygulanan ikinci işlemle üçüncü işlem sonrası yapılan XRD analizleri karşılaştırıldığında ise üçüncü ısıtım işlemi sonrası daha şiddetli kristalin faz piklerinin elde edilmesi sağlanmıştır.

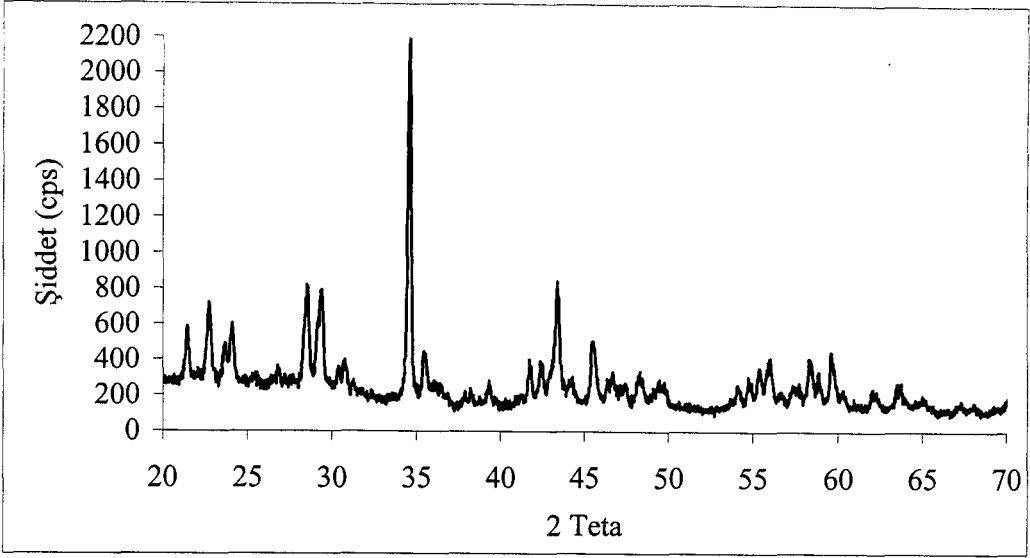


(a)

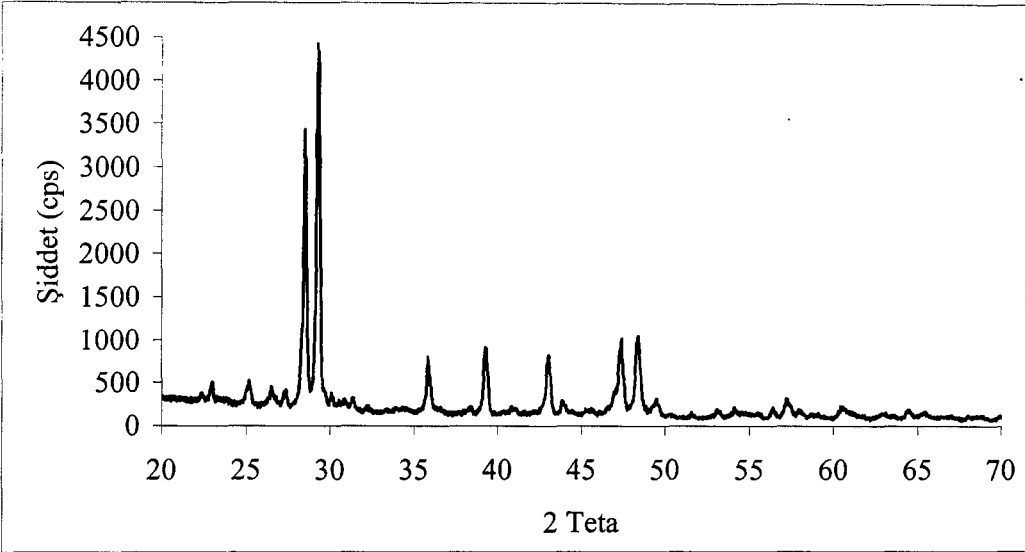


(b)

Şekil 5.9. (a) 1100 °C-5 saat ve 1300 °C'de 6,5 saat (b) 1100 °C-5 saat, 1300 °C-6,5 saat ve 1250 °C-6 saat ısıtılmış olan TNTE ile hazırlanan oksinitrür cama ait XRD paternleri



(a)



(b)

Şekil 5.10. (a) 1100 °C-5 saat ve 1300 °C'de 6,5 saat (b) 1100 °C-5 saat, 1300 °C-6,5 saat ve 1250 °C-6 saat ısıtım uygulanmış olan ZNTEK ile hazırlanan oksinitrür cama ait XRD paternleri

XRD analizleri sonucunda TNTE ve ZNTEK içeren numunelerde farklı kristallerin oluştuğu belirlenmiş ancak bu kristallerin hangi faz/fazlara ait olduğu saptanamamıştır. Oksinitrür camlara uygulanan birden fazla sayıdaki ısıtım işleminin kristalizasyonu önemli oranda etkileyebileceği düşünülmektedir. Numune yetersizliği dolayısıyla kristalizasyon işlemi optimize edilememiştir. Elde edilen

deneysel verilerden yola çıkılarak TNTE ve ZNTEK içeren oksinitrür cam numunelerinin kristalizasyon eğilimlerinin farklı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Dolayısıyla cam seramik üretebilmek için her iki sistemin de ayrı ayrı kristallenme davranışının diferansiyel termal analiz (DTA) cihazıyla araştırılması gerektiği düşünülmektedir.

5.2.3. SEM ve EDX analizi

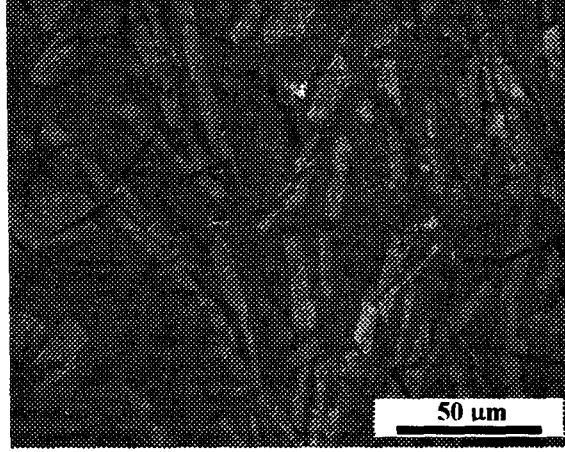
ZNTEK ile hazırlanan camlarda başlangıç kompozisyonunda bulunan safsızlıkların özellikle de florun ergitme sonrası yapıda kalıp kalmadığını kontrol etmek amacıyla hazırlanan cam yüzeyinden EDX ile kimyasal analiz yapılmıştır. Elde edilen analiz sonucu Çizelge 5.5’de verilmektedir. Yapılan EDX analiziyle ergitme esnasında florun tamamen yapıdan uzaklaşmadığı saptanmıştır. Oksinitrür cam yüzeyden yapılan EDX analiziyle beklenenden daha fazla flor saptanmıştır. Bu durum yüksek sıcaklıkta florun yapıdan uzaklaşma eğiliminde olması dolayısıyla yüzeydeki konsantrasyonunun arttığı şeklinde yorumlanmaktadır. Oksinitrür camın iç kısmındaki flor konsantrasyonunun ise yüzeyde saptanandan daha düşük olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 5.5. ZNTEK ile hazırlanan oksinitrür camın taşlanmadan yüzeyinden yapılan EDX analizi

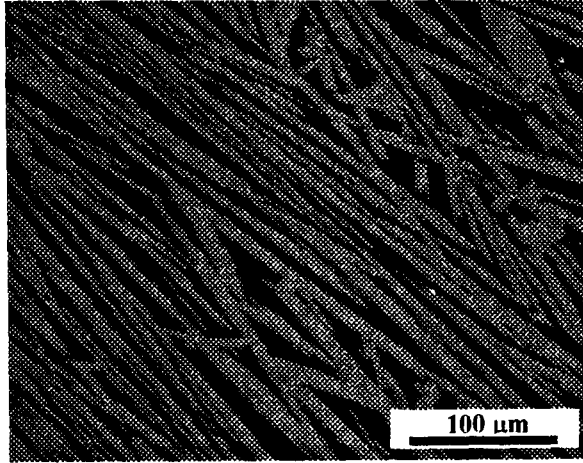
Element	O	F	Si	Cl	Ca	Fe	La	Ce	Al	Nd
%	36,44	7,05	18,46	0,40	0,30	0,07	13,00	14,25	9,51	0,90

Isıl işlem görmüş oksinitrür camlarda elde edilen kristalin fazların mikroyapısını görmek amacıyla yapılan SEM çalışmaları sonucunda TNTE ve ZNTEK kullanılarak hazırlanmış olan numunelerde elde edilen mikroyapıların aynı olmadığı belirlenmiştir. ZNTEK ile hazırlanan numunede tek tip çubuksu kristaller gözlemlenirken TNTE ile hazırlanan numunede ise ZNTEK içeren numunede gözlemlenen çubuksu kristallerin yanısıra farklı bir morfoloji ve kimyasal karaktere sahip daha iğnemsii ikinci bir kristalin fazın da bulunduğu saptanmıştır. Ayrıca TNTE ve ZNTEK içeren numunelerdeki kristallerin dağılımlarının da farklı olduğu gözlemlenmiştir. ZNTEK içeren numunede çubuksu kristaller yönlendirilmiş olarak numunede homojen olarak her yerde

oluşmuştur. Ancak TNTE ile hazırlanan numunede çubuksu tanelerde yine yönlenme gözlemlenirken iğnemsî tanelerin daha ziyade rastgele yönlendiği ve kristalizasyonun numunenin her yerinde aynı olmadığı bazı bölgelerde çok sayıda kristal oluşumu gözlemlenirken bazı bölgelerde kristalizasyonun çok daha az olduğu ya da hiç olmadığı gözlenmiştir. Isıl işlem görmüş olan oksinitrür camlarla ilgili SEM görüntüleri Şekil 5.11’de verilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 5.11. Sırasıyla 1100 °C-5 saat, 1300 °C-6,5 saat ve 1250 °C-6 saat ısıl işlem uygulanmış olan (a) TNTE (b) ZNTEK ile hazırlanan oksinitrür cama ait geri saçınımlı (BEI) SEM görüntüleri

TNTE ve ZNTEK içeren oksinitrür cam numunelerinde ısıtma işlemi sonrası oluşan kristallerin kimyasal bileşimi EDX ile analiz edilmiştir. Çubuksu ve iğnemsis kristallerin EDX ile belirlenen kimyasal kompozisyonları Çizelge 5.6'da sunulmaktadır.

Çizelge 5.6. TNTE içeren ısıtma işlemi görmüş oksinitrür camdaki çubuksu ve iğnemsis kristallere ait EDX analizi

Element	O	Al	Si	La	Ce	Nd
Çubuksu Kristal	31,96	10,02	14,85	21,77	20,33	1,07
İğnemsis Kristal	41,40	38,20	2,34	9,87	7,62	0,57

TNTE içeren numunede görülen çubuksu kristaller iğnemsis kristallere göre daha açık bir renge sahiptir. Bunun nedeni kristallerin kimyasal kompozisyonları arasındaki farklılıktır. TNTE ve ZNTEK içeren numunelerdeki çubuksu tanelerin kimyasal analizi sonucu her iki numunedeki çubuksu kristallerin aynı kompozisyona sahip olduğu belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda ZNTEK içeren numunelerdeki çubuksu tanelerin camsız faza göre daha az Al, Si ve O içerdiği ancak daha yüksek oranda La, Ce ve Nd içerdiği saptanmıştır. TNTE içeren numunedeki çubuksu kristallerle iğnemsis kristallerin kimyasal kompozisyonu karşılaştırıldığında ise iğnemsis tanelerin Al ve O içeriği daha yüksek iken Si, La, Ce ve Nd içeriklerinin daha düşük olduğu görülmüştür.

Hazırlanan oksinitrür camlarına uygulanan ısıtma işlemi sonrası W-fazının eldesi beklenmiştir. Ancak yapılan XRD analizleriyle elde edilen veriler oluşan kristallerin W-fazına ait olduğunu doğrulamamıştır. Buna karşın yapılan SEM analizleri ile W-fazının SEM görüntüleri karşılaştırıldığında elde edilen çubuksu kristallerin W-fazının kristalleriyle benzer görüntüye sahip olduğu ancak boyutlarının 5-10 kat daha büyük olduğu görülmüştür.

6. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Nadir toprak elementleri pekçok uygulama alanının yanısıra ileri teknoloji seramikleri ve geleneksel seramiklerin üretiminde de geniş bir kullanım alanına sahiptir. Artarak devam eden kullanımlar daha düşük üretim maliyetiyle üretimi sürdürmek için beraberinde daha ucuz kaynaklara yönelme ihtiyacını da getirmektedir.

Oda sıcaklığında göstermiş oldukları yüksek performans ve bu özelliklerini yüksek sıcaklıklarda koruma özelliği dolayısıyla SiAlON seramikler; üzerinde yoğun olarak çalışmaların yapıldığı özel bir malzeme grubudur. Bu malzemelerin sıvı faz sinterlemesiyle üretimi için nadir toprak elementleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzeme grubu içerisinde yer alan oksinitrür cam ve cam seramikler de gösterdikleri yüksek mekanik ve kimyasal özellikleri dolayısıyla büyük ilgi çekmekte ve bu malzemeler üzerinde yapılan çalışmalarda da yine nadir toprak elementleri yoğun olarak kullanılmaktadır.

Yapılan bu çalışma ile hem daha ucuz nadir toprak elementi kaynağı sağlamak hem de ülkemizin mevcut kaynaklarının yine ülke yararına kullanımına bir ölçüde katkıda bulunulması hedeflenmiştir. Bu amaçla Eskişehir Kızılcaören bölgesinden elde edilen zenginleştirilmiş nadir toprak elementi karışımının SiAlON seramikler, oksinitrür cam ve cam seramiklerin üretiminde kullanım potansiyeli araştırılmıştır.

Eskişehir Kızılcaören bölgesinden elde edilen ZNTEK malzemesi içerisinde tek tip nadir toprak elementi bulunmadığı için kullanımı sınırlanmaktadır. Ayrıca ZNTEK ile birlikte yapıya giren safsızlıklar da bu malzemenin kullanımını sınırlamaktadır. Örneğin elektronik seramiklerin üretiminde La ve Ce'un birlikte kullanılabilirdiğini görmekteyiz. Ancak ZNTEK ile birlikte yapıya giren safsızlıklar ZNTEK'in bu alanda kullanımını engellemektedir. Dolayısıyla ZNTEK malzemesi için en uygun kullanım alanları La, Ce ve Nd elementlerinin yanısıra ZNTEK içerisinde yer alan temel safsızlıkların da sistemin bileşeni konumunda olduğu uygulamalardır.

ZNTEK yüksek oranda La ve Ce elementleri, düşük miktarda ise Nd elementi içermektedir. Nadir toprak elementleri içerisinde La ve Ce elementi

katyon boyutu olarak birbirine oldukça yakın olan ve büyük katyon yarıçapına sahip elementlerdir. ZNTEK ve TNTE ile hazırlanan β -SiAlON seramikler basınçsız sinterleme ile teorik yoğunluğa sinterlenememiştir. Ancak gaz basınçlı sinterleme tekniği kullanıldığında hem ZNTEK hem de TNTE ile hazırlanan β -SiAlON seramikler için teorik yoğunluk elde edilmiştir. Böylece basınçsız sinterleme sonrası yapıda kalan porozite dolayısıyla mekanik özelliklerin kötüleşmesi sorunu çözümlenmiştir. Basınçsız sinterleme tekniğiyle tam yoğunluğa ulaşamamasındaki temel faktör La ve Ce'nin sinterlemeyi güçleştirmesidir. Ancak literatürdeki çalışmalara bakıldığında büyük katyon boyutuna sahip La gibi sinterlenmesi güç elementlerin yanısıra Y gibi çok daha küçük katyon boyutuna sahip elementler kullanıldığında, basınçsız sinterlemeyle dahi yüksek yoğunlaşma sağlamak mümkündür. Dolayısıyla ZNTEK ile birlikte molce % 20-50 oranlarında değişen Y ilavesi kullanılarak yapılacak bir çalışmayla basınçsız sinterleme tekniğiyle tam yoğunluğa ulaşıp ulaşamayacağı araştırılabilir.

Basınçsız sinterleme tekniğiyle sinterlenen SiAlON numuneleri SEM ile incelendiğinde genel olarak ZNTEK ve TNTE ile hazırlanan numunelerin mikroyapılarının benzer olduğu görülmüştür. Dolayısıyla sinterlemede yaşanan yoğunlaşmama sorunu ZNTEK'den değil de La ve Ce'un oluşturmuş olduğu oksinitrür sıvısı içerisindeki azot çözünürlüğünün yüksek olması dolayısıyla sıvı fazın vizkozitesinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Basınçsız sinterleme tekniğiyle tam yoğun malzemelerin de üretilebileceği düşünülmektedir. Bunun için K2 kompozisyonuna oranla daha yüksek miktarda Al_2O_3 içeren bir β -SiAlON kompozisyonunun seçilmesi gerektiği düşünülmektedir. Ayrıca ZNTEK ile birlikte bir miktar Y_2O_3 kullanıldığı takdirde de basınçsız sinterleme tekniğiyle tam yoğunlaşmanın sağlanacağı düşünülmektedir.

GPS yöntemiyle sinterlenen β -SiAlON numuneler tam yoğunluğa ulaşmıştır. Bu numunelerin sertlik değerlerinin ölçülmesi ve daha detaylı SEM analizlerinin yapılması ZNTEK'in yapıya kattığı özelliklerin belirlenmesi adına faydalı olacaktır. Yapılacak olan detaylı SEM çalışmasıyla ZNTEK ile birlikte yapıya giren diğer elementlerin sinterleme sıcaklığında oluşan sıvı fazı nasıl

etkilediği ve bunun da tane morfolojisi dolayısıyla da malzemenin özellikle de tokluk vb. mekanik özelliklerini nasıl etkilediği araştırılabilir. Ayrıca yapılan SEM incelemelerinde ZNTEK ve TNTE içeren numunelerdeki sıvı faz miktarlarının farklı olduğu görülmektedir. Dolayısıyla oksidasyon testinin yapılarak ZNTEK içeren numunedeki daha yüksek miktardaki kalıntı tane sınırı fazının oksidasyon direncini ne ölçüde etkilediği araştırılabilir. ZNTEK içeren numunede daha fazla sıvı faz bulunması dolayısıyla oksidasyon direnci ve yüksek sıcaklık özelliklerinin TNTE içeren numunelere oranla daha düşük olacağı düşünülebilir.

GPS tekniğiyle K1 ve K2 β -SiAlON kompozisyonunun tam yoğunluğa ulaştığı belirlenmiştir. β -SiAlON seramiklere oranla daha zor sinterlenen α -SiAlON seramiklerin üretiminde de ZNTEK malzemesinin kullanılabilmesi düşünülmektedir. Ancak teorik yoğunluğa ulaşabilmesi için sıvı faz miktarı yüksek bir kompozisyonda çalışılması ve ZNTEK ile birlikte Y_2O_3 gibi küçük katyon boyutuna sahip oksit/oksitlerin kullanılması gerektiği düşünülmektedir. Burada kullanılacak olan küçük katyon içeren oksit miktarının fazla olacağı dolayısıyla yüksek miktarda ZNTEK malzemesinden kullanılmayacağı düşünülmektedir.

ZNTEK kullanılarak hazırlanan oksinitrür camlarla TNTE ile hazırlanan camlar arasında gerek üretim aşamasında gerekse üretim sonrası belirgin bir farklılık olmadığı görülmüştür. Sınırlı sayıda fiziksel özellikleri incelendiğinde iki numune arasında bir farklılık görülmemesine karşın ZNTEK içerisinde yer alan nadir toprak elementi dışındaki elementler dolayısıyla bazı özelliklerde farklılıklar olabileceği düşünülmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar esnasında ZNTEK içeren oksinitrür camlarının TNTE içeren numunelere oranla daha düşük bir oksidasyon direncine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin de ZNTEK içerisindeki nadir toprak elementleri dışındaki elementlerin olduğu düşünülmektedir. ZNTEK içerisindeki elementlerin cama kolay ergime sağladığı ve bunun düşük sıcaklık kullanım alanları için bir avantaj olduğu düşünülmektedir. Ancak bu elementlerin camın mekanik ve kimyasal dayanımını düşük ve yüksek sıcaklıkta nasıl etkilediğinin belirlenmesi belirli bir uygulama alanına yönelmeden önce tekrar detaylı olarak irdelenmesi gereken bir aşamadır.

Bu amaçla camların oksidasyon testinin yapılması, ısı karşısındaki davranışlarının belirlenmesi, ısıl genleşme katsayısı ve sertliklerinin ölçülmesi yararlı olacaktır.

Oksinitrür camlara uygulanan ısıl işlem sonrası ZNTEK ve TNTE ile hazırlanan numunelerde bazı farklılıklar gözlemlenmiştir. ZNTEK içeren numunelerde tek tip ve oldukça büyük boyutlu kristaller gözlemlenirken TNTE içeren numunelerde iki tür kristalin bulunduğu gözlemlenmiştir. Benzer oksinitrür cam kompozisyonlarında hazırlanacak olan oksinitrür camlarına uygulanacak ısıl işlemlerle bu durumun bu sisteme özgü olup olmadığı ve farklı kristallenmelere neden olan sıvı faz özelliklerinin neler olduğu araştırılabilir. Kristalizasyon işlemi yapılan deneysel çalışmalarda numune azlığı dolayısıyla optimize edilememiştir. Dolayısıyla her iki sistemin kristalizasyon eğilimlerinin farklı olması nedeniyle ayrı ayrı DTA analizlerinin yapılarak optimum ısıl işlem rejiminin belirlenmesi faydalı olacaktır. Belirlenen ısıl işlem rejimlerinin uygulanması sonrası elde edilen yapılar XRD, SEM ve EDX ile araştırılabilir. Oluşan kristallerin yapının sertliğine ne derece etkide bulunduğu sertlik ölçümü yapılarak belirlenebilir.

Hazırlanan oksinitrür camların SiAlON-SiAlON kaynaklamasında kullanımı ve kaynaklama sonrası uygulanacak ısıl işlemle kaynak bölgesinin kristalizasyonu ve bu kristalizasyonun bağlanmaya olan etkilerinin incelenmesi bir diğer araştırma konusu olabilir.

Özetle yapılan çalışma ile Eskişehir Kızılcaören bölgesinden elde edilen zenginleştirilmiş nadir toprak elementi karışımının SiAlON seramikler, oksinitrür cam ve cam seramiklerin üretiminde kullanım potansiyelinin olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ancak özel bir amaca uygun olarak seramik, cam ya da cam seramik üretiminde bu ZNTEK'nın kullanılabilmesi için ZNTEK ile birlikte sisteme giren diğer elementlerin yapıya ne tür özellikler kattığının detaylı olarak araştırılması gerekmektedir.

Eskişehir Kızılcaören bölgesinden elde edilen zenginleştirilmiş nadir toprak elementi karışımının değerlendirilebileceği SiAlON seramikler grubu dışında farklı uygulama alanları da bulunmaktadır. Bu alanlardan biri de pigment üretimidir. Seramiklerin renklendirilmesinde kullanılan pigmentlerin yüksek sıcaklıklarda ısıya ve kimyasal etkilere karşı kararlı olması gerekmektedir. Florit yapısındaki $CeO_2-PrO_2-La_2O_3$ pigmentlerinin ısıya ve kimyasal etkilere karşı

oldukça kararlı olduğu bilinmektedir. Elde edilen ZNTEK'in bu tür pigmentlerin üretiminde kullanım potansiyelinin araştırılmasının yeni bir araştırma konusu olabileceği düşünölmektedir. ZNTEK malzemesi için önerilecek ikinci bir uygulama alanı ise nadir toprak elementi içeren alümina silikat camlarıdır. ZNTEK malzemesiyle birlikte yapıya giren safsızlıkların bu uygulama alanında daha rahat tolere edilebileceğini dolayısıyla bu uygulama alanının da bir başka araştırma konusu olabileceğini düşünüyorum.

KAYNAKLAR

- [1] HEDRICK, J.B., *Rare-earth elements and yttrium*, U.S. Bur. Mines. Bull., **675**, 647-664 (1985).
- [2] *Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Nadir Toprak Elementi Çalışma Grubu Raporu*, DPT Proje Raporu, <http://www.ekutup.dpt.gov.tr/madencilik/oik473>, Ankara (1995).
- [3] MANDAL, H., TÖRE, İ. ve KALEMTAŞ, A., *Eskişehir Kızılcaören nadir toprak elementlerinin kazanımı ve SiAlON esaslı malzemelerde kullanım imkanının araştırılması*, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: 00220, Eskişehir (2002).
- [4] TROJAN, M., SOLC, Z. ve NOVOTNY, M., *Pigments-Kirk-Othmer Encyclopedia of Chem. Pigments, Tech.*, **17**, J. Willey and Sons Inc., New York (1995).
- [5] TROJAN, M. ve SULCOVA, P., *The development of environmentally friendly pigments using methods of thermal synthesis*, in Proc. 7th Polish Seminar in Memory of Bretsznajder, Plock, 28-34 (1998).
- [6] SULCOVA, P. ve TROJAN, M., *The synthesis of $Ce_{0,95-y}Pr_{0,05}La_yO_{2-y/2}$* , Dyes and Pigments, **44**, 165-168 (2000).
- [7] SULCOVA, P., *The synthesis of $Ce_{0,95-y}Pr_{0,05}Nd_yO_{2-y/2}$* , Dyes and Pigments, **47**, 285-289 (2000).
- [8] MARCHAND, R., LAURENT, Y., GUYADER, J., L'HARIDON, PAUL ve VERDIER, P., *Nitrides and oxynitrides: Preparation, crystal chemistry and properties*, J. Eur. Ceram. Soc., **8**, 197-213 (1991).
- [9] THUMMLER, F., in *Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen* (Ed: BUNK, W. ve BÖHMER, M.), Springer Verlag, Berlin, 253 (1978).
- [10] HAMPSHIRE, S., *The role of additives in the pressureless sintering of nitrogen ceramics for engine applications*, Met. Forum., **7** [3], 162-170 (1984).
- [11] OYAMA, Y. ve KAMIGAITO, O., *Solid solubility of some oxides in Si_3N_4* , Jpn. J. Apply. Phys., **10**, 1637 (1971).

KAYNAKLAR (DEVAM)

- [12] JACK, K.H. ve WILSON, W.I., *Ceramic based on the Si-Al-O-N and related systems*, Nature, **238** [80], London, 28 (1971).
- [13] JACK, K.H., *Review Sialons and related nitrogen ceramics*, J. Mater. Sci., **11** [1], 1135-1158 (1976).
- [14] THOMPSON, D.P., in *Tailoring Multiphase and Composite Ceramics* (Ed: TRESSLER, R.E., MESSING, G.L. PANTANO, C.G. ve NEWHAM, R.E.), Plenum, New York, 79 (1986).
- [15] HUSEBY, I.C. ve PETZOW, G., *Powder Met. Int.*, **6**, 17, (1974).
- [16] MAH, T.I., MAZDIYASNI, K.S. ve RUH, R., *The role of cerium orthosilicate in the densification of Si₃N₄*, J. Am. Ceram. Soc., **62**, 12-16, (1979).
- [17] MAH, T.I., MAZDIYASNI, K.S. ve RUH, R., *Characterisation and properties of hot-pressed Si₃N₄ with alkoxy-derived CeO₂ or Y₂O₃ as sintering aids*, Amer. Ceram. Soc. Bull., **58**, 840-844 (1979).
- [18] SANDERS, W.A. ve MIESKOWSKI, D.M., *Strength and microstructure of sintered Si₃N₄ with rare-earth-oxide additions*, Amer. Ceram. Soc. Bull., **64**, 304-309 (1985).
- [19] HIROSAKI, N., OKADA, A. ve MATOBA, K., *Sintering of Si₃N₄ with the addition of rare-earth oxides*, J. Am. Ceram. Soc., **71**, C144-147 (1988).
- [20] ARIAS, A., *Effect of CeO₂, MgO and Y₂O₃ additions on the sinterability of a milled Si₃N₄ with 14.5 wt% SiO₂*, J. Mater. Sci., **16** [1], 787-799 (1981).
- [21] TANI, E., UMEBAYASHI, S., KISHI, K., KOBAYASHI, K. ve NISHIJIMA, M., Amer. Ceram. Soc. Bull., **65**, 1311 (1986).
- [22] SÖDERLUND, E. ve ESTRÖM, T., *Pressureless sintering of Y₂O₃-CeO₂ doped sialons*, J. Mater. Sci., **25**, 4815-4821 (1990).
- [23] HWANG, S.L. ve CHEN, I.W., *Nucleation and growth of α'-SiAlON on α-Si₃N₄*, J. Am. Ceram. Soc., **77** [7], 1711-1718 (1994).

KAYNAKLAR (DEVAM)

- [24] MANDAL, H., CAMUSCU, N. ve THOMPSON, D.P., *Comparison of the effectiveness of rare-earth sintering additives on the high-temperature stability of α -sialon ceramics*, J. Mater. Sci. Lett., 30, 5901-5909 (1995).
- [25] CAMUSCU, N., MANDAL, H. ve THOMPSON, D.P., *Effect of starting composition, type of rare earth sintering additive and amount of liquid phase on $\alpha \leftrightarrow \beta$ sialon transformation*, J. Eur. Ceram. Soc., 17 [4], 599-613 (1997).
- [26] HUANG, Z.K., TIEN, T.Y. ve YEN, T.S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, C- 241 (1986).
- [27] SHEN, Z., EKSTRÖM, T. ve NYGREN, M., *Homogeneity region and thermal stability of neodymium-doped α -SiAlON ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., 79, 721-732 (1996).
- [28] EKSTRÖM, T. ve NYGREN, M., *SiAlON ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., 75 [2], 259-276 (1992).
- [29] SUN, W.Y., TU, H.Y., WANG, P.L. ve YAN, D.S., *Nitrogen-rich liquid phase regions in the Ln-Si-Al-O-N (Ln=Nd, Sm, Gd, Dy, Er and Yb) systems*, J. Eur. Ceram. Soc., 17, 789-796 (1997).
- [30] LOEHMAN, R.E., *Preparation and properties of yttrium-silicon-aluminum oxynitride glasses*, J. Am. Ceram. Soc., 62, 491-494, (1979).
- [31] LOEHMAN, R.E., *Oxynitride glasses*, J. Non-Cryst. Solids, 42, 433-446 (1980).
- [32] CHYUNG, K. ve WUSIRIKA, R.R., U.S. Patent No: 4,070,198 (1978).
- [33] MULFINGER, H.O., J. Am. Ceram. Soc., 49, 462-467 (1966).
- [34] SHAW, T.C., PhD Thesis, University of California, Berkeley, LBL Report 11759 (1980).
- [35] STULL, D.R. ve PROPHET, H., *Janaf Thermochemical Tables*, 2nd Edition, NSRDS-NBS Pub., 37 (U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.) (1971).
- [36] WUSIRIKA, R.R. ve CHYUNG, K., *Oxynitride glasses and glass-ceramics*, J. Non-Cryst. Solids, 38, 39-44 (1980).

KAYNAKLAR (DEVAM)

- [37] JANKOWSKI, P.E. ve RISBUD, S.H., *Synthesis and characterisation of a Si-Na-B-O-N glass*, J. Am. Ceram. Soc., **63**, 350-352 (1980).
- [38] FRISCHAT, G.H, KRAUSE, W. ve HUBENTHAL, H., *Preparation and properties of nitrogen-containing Na₂O-B₂O₃ glasses*, J. Am. Ceram. Soc., **67**, C10-12 (1984).
- [39] FRISCHAT, G.H, ve SCHRIMPF, C., *Preparation of nitrogen-containing Na₂O-CaO-SiO₂ glasses*, J. Am. Ceram. Soc., **63**, 714-715 (1980).
- [40] WILDER, J.A., DAY, D. ve BUNKER, B.C., *Glastech. Ber.*, **2**, 845-849 (1983).
- [41] MARCHAND, R., *Nitrogen containing phosphate glasses*, J. Non-Cryst. Solids, **56**, 173-178 (1983).
- [42] BAGAASEN, L.M., ve RISBUD, S.H., *Silicon-free oxynitride glasses via nitridation of aluminate glass melts*, J. Am. Ceram. Soc., **66**, C69-70 (1983).
- [43] ABROMOVICI, R. ve ISH-SHALOM, M., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 586 (1985).
- [44] THOMAS, G., AHN, C. ve WEISS, J., *Characterisation and crystallisation of Y-Si-Al-O-N glass*, J. Am. Ceram. Soc., **65**, C185-188 (1982).
- [45] WINDER, S.M. ve LEWIS. M.H., *Nitrogen content of the intergranular glass phase in Syalon ceramics*, J. Mater. Sci. Lett., **4**, 241-243 (1985).
- [46] LEWIS. M.H. ve LENG-WARD, G., *Mater. Sci. Eng.*, **71**, 101 (1985).
- [47] LEWIS, M.H. ve LENG-WARD, G., *Crystallisation of 3M/4X Mg-Si-Al-O-N melts*, J. Mater. Sci., **21** [2], 1647-1653 (1986).
- [48] DREW, R. A. L., HAMPSHIRE, S. ve JACK, K. H., in *Special Ceramics 7*, (Ed: TAYLOR, D.E. ve POPPER, P.), Proc. Brit. Ceram., Soc., **31**, 119-132 (1981).
- [49] MORRISEY, V., LONERGAN, J. ve HAMPSHIRE, S., in *Fabrication Technology* (Ed: DAVIDGE, R.W., THOMPSON, D.P.), Br. Ceram. Proc., **45**, 23-32 (1990).

KAYNAKLAR (DEVAM)

- [50] LONERGAN, J., MORRISEY, V. ve HAMPSHIRE, S., in *Special Ceramics 9* (Ed: FREER, R. ve STEVENS, R.) Br. Ceram. Proc., **49**, 57-66 (1991).
- [51] RAE, A.W.J.M., PhD Thesis, University of Newcastle upon Tyne (1974).
- [52] SPACIE, C.J., PhD Thesis, University of Newcastle upon Tyne (1984).
- [53] KORGUL, P., PERARA, D.S. ve THOMPSON, D.P., in *C-MRS International '90*, 441 (1990).
- [54] MANDAL, H., *Heat treatment of SiAlON ceramics*, PhD Thesis, University of Newcastle upon Tyne (1992).
- [55] MANDAL, H., THOMPSON, D.P. ve EKSTRÖM, T., *Heat treatment of Ln-Si-Al-O-N glasses*, Key Engineering Materials, **72-74**, 187-204 (1992).
- [56] SUGANUMA, K., OKAMATO, T., KOIZUMI, M. ve SHIMIDA, M., *Effects of surface damage on strength of silicon nitride bonded with aluminium*, Adv. Ceram. Mater., **4** [1], 356-360 (1986).
- [57] KABA, T., SHIMIDA, M. ve KOIZUMI, M., *Diffusional reaction bonding of Si₃N₄ ceramics under high pressure*, J. Am. Ceram. Soc., **8** [66], C135-136 (1983).
- [58] BATES, C.H., FOLEY, M.R., ROSSI, G.A., SUNDBERG, G.J. ve WU, F.J., *Joining of non-oxide ceramics for high-temperature applications*, Am. Ceram. Soc. Bull., **69** [3], 350 (1990).
- [59] OWADA, Y. ve KOBAYASHI, K., *Joining silicon nitride ceramics*, J. Ceram. Soc. Jpn., **12** [92], 693-698 (1984).
- [60] JOHNSON, S.M. ve ROWCLIFFE, D.J., *Mechanical properties of joined silicon nitride*, J. Am. Ceram. Soc., **9** [68], 468-472 (1985).
- [61] WALLS, P.A. ve UEKI, M., *Joining sialon ceramics using composite β-sialon-glass adhesives*, J. Am. Ceram. Soc., **9** [75], 2491-2497 (1992).
- [62] WALLS, P.A. ve UEKI, M., *Mechanical properties of β-sialon ceramics using composite β-sialon-glass adhesives*, J. Am. Ceram. Soc., **4** [78], 999-1005 (1995).