

**SiAION SERAMİKLERİNDE
ISIL İLETKENLİĞİN İNCELENMESİ**

Şeniz Reyhan KUŞHAN

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül-2006

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 030204**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Şeniz Reyhan Kuşhan'ın “**SiAlON Seramiklerinde Isıl İletkenliğin İncelenmesi**” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 07/08/2006 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. HASAN MANDAL	
Üye :	Prof. Dr. SERVET TURAN	
Üye :	Doç. Dr. ENDER SUVACI	
Üye :	Doç. Dr. MUSTAFA ANIK	
Üye :	Doç. Dr. İBRAHİM UZUN	

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

SiAlON SERAMİKLERİNDE ISIL İLETKENLİĞİN İNCELENMESİ

Şeniz Reyhan KUŞHAN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan MANDAL
2006, 168 sayfa

SiAlON seramikleri yüksek mekanik ve kimyasal özellikler avantajına sahiptirler ve bu özelliklerini yüksek sıcaklıklarda da korumaktadırlar. Ancak sahip oldukları karmaşık kristal yapı nedeniyle kısmen düşük termal iletkenliğe sahiptirler. Bu nedenle SiAlON seramikleri iletkenliği düşük malzemeler olarak kabul edilmiş ve iletkenlik davranışını etkileyen parametreler daha önce detaylı olarak incelenmemiştir.

Bu doktora tezinin temel amacı, SiAlON seramiklerinin mühendislik amaçlı uygulamaları için önem teşkil eden termal iletkenlik davranışının incelenmesidir. Bu amaçla SiAlON seramiklerinde kompozisyon değişimi, tane sınır fazı, mikroyapı, ikinci faz ilavesi ve katı çözünürlük oranı değişiminin etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak en etkili parametrelerin, kompozisyon değişimi ve sistemdeki oksijen miktarı olduğu görülmüştür. Seçilen bir α -SiAlON sistemi üzerinde yürütülen modelleme çalışmasında da, gerçek mikroyapı üzerinde uygulanan sonlu elemanlar analizi çözümü ile elde edilen iletkenlik değeri ve deneysel olarak elde edilen termal iletkenlik değerinin uyumluluğu gösterilmiştir. Bu sonucun, bir SiAlON seramiğinin mikroyapısına bakılarak, o sistemden elde edilebilecek iletkenliğin belirlenmesinde yada arzu edilen bir iletkenlik değeri için malzeme tasarımında önemli olacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Termal İletkenlik, Termal Difüzivite, Si_3N_4 , SiAlON, Sonlu Elemanlar Analizi

ABSTRACT

PhD Dissertation

INVESTIGATION OF THE THERMAL CONDUCTIVITY OF SiAlON CERAMICS

Şeniz Reyhan KUŞHAN

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramics Engineering Program**

**Supervisor: Prof.Dr. Hasan MANDAL
2006, 168 pages**

SiAlON ceramics possess advantages of good mechanical and chemical properties and they retain these properties also at high temperatures. However they have relatively low thermal conductivity as a result of having complex crystal structure. Therefore SiAlON ceramics are accepted as low thermal conductive materials and the parameters effecting their thermal conduction mechanism are not previously studied in detail.

The aim of this study is to investigate the thermal conductivity behaviour of SiAlON ceramics which is crucial for many engineering applications. For this purpose, effects of compositional variation, grain boundary phase, microstructure, secondary phase addition and solid solubility ratio are investigated. Compositional variation and the oxygen contamination amount are found to be the most effective parameters as a result. Modeling studies carried out on a certain α -SiAlON composition revealed that, finite element analysis (FEM) results applied on real microstructure image of the sample are in good agreement with the experimental ones. This result is believed to be important for the thermal conductivity estimation of a SiAlON ceramic by means of the microstructural investigation or for the material design process for a required thermal conductivity value.

Keywords: Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, Si_3N_4 , SiAlON, Finite Element Analysis

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve desteğini hep yanımda bulduğum, kendisi ile çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Prof. Dr. Hasan Mandal'a en derin şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarımın yönlendirilmesi ve değerlendirilmesinde değerli görüşleriyle bana yol gösteren tez izleme jürimdeki hocalarım Doç. Dr. Ender Suvacı ve Doç. Dr. Mustafa Anık'a da teşekkür ederim. Doç. Dr. İbrahim Uzun ve Battal Doğan'a modelleme çalışmalarında gösterdikleri destek için ve Doç. Dr. Zhijian Shen ve Prof. Dr. Mats Nygren'e, SPS çalışmalarındaki yardımları için teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince bana her türlü desteği veren başta oda arkadaşım Dr. Erman Üzgür olmak üzere tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca bana her anlamda destek olan annem Nurhayat Kuşhan, babam Prof. Dr. Battal Kuşhan ve tüm aileme sonsuz teşekkürler. Siz olmasanız başaramazdım.

Son olarak beni yıllardır sabırla bekleyen ve hep destek olan eşim Emre Akın'a sonsuz teşekkürler.

Şeniz Reyhan Kuşhan

Eylül 2006

İÇİNDEKİLER

Sayfa

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

1. GİRİŞ.....	1
1.1. Si ₃ N ₄ ve SiAlON Seramikleri.....	1
1.1.1. Si ₃ N ₄ ve SiAlON seramiklerinin yapısı ve kristal kimyası.....	3
1.1.2. α ve β-SiAlON seramiklerin faz diagramı.....	7
1.1.3. α'dan β-SiAlON'a ve diğer fazlara dönüşüm ve tersi.....	8
1.1.4. SiAlON malzemelerin özellikleri.....	8
1.2. Termal İletkenlik.....	10
1.2.1. Önemi.....	10
1.2.2. Genel bakış.....	10
1.2.3. Kristalin sistemlerde termal iletkenlik.....	11
1.2.4. Kristal yapıların spesifik ısısı.....	13
1.2.5. Fonon iletkenliği.....	15
1.2.6. Foton iletkenliği.....	19
1.2.7. Polikrallerin ve çok fazlı malzemelerin termal iletkenliği.....	20
1.2.8. Isı taşınım mekanizmaları ve ortalama serbest yol.....	22
1.2.9. Sıcaklık – termal iletkenlik ilişkisi.....	24
1.2.10. Termal iletkenlik ölçüm metodları.....	31
1.2.11. Oksit dışı sistemlerde termal iletkenlik.....	33

1.2.12. Si ₃ N ₄ seramiklerinin termal iletkenliği.....	34
1.2.13. Si ₃ N ₄ seramiklerinde termal iletkenliği etkileyen parametreler.....	38
1.2.14. SiAlON seramiklerinin termal iletkenliği.....	44
2. AMAÇ ve ÖNEM	46
3. KOMPOZİSYONUN TERMAL İLETKENLİĞE ETKİSİ	48
3.1. Giriş.....	48
3.2. Amaç.....	48
3.3. Kompozisyonların Hazırlanması.....	49
3.3.1. Kompozisyonların seçimi.....	49
3.3.2. Toz spesifikasyonları.....	50
3.3.3. Toz hazırlama.....	51
3.4. Şekillendirme.....	51
3.5. Sinterleme.....	52
3.6. Sinterlenmiş Malzemelerin Karakterizasyonu.....	53
3.6.1. Yoğunluk ölçümü.....	53
3.6.2. Faz karakterizasyonu.....	53
3.6.3. Mikroyapısal karakterizasyon.....	54
3.7. Termal Difüzivite Ölçümü.....	55
3.8. Sonuçlar ve Tartışma.....	58
3.8.1. Yoğunluk ve faz karakterizasyonu sonuçları.....	58
3.8.2. Mikroyapısal karakterizasyon.....	59
3.8.3. Termal difüzivite sonuçları.....	62
4. TANE SINIR FAZININ TERMAL İLETKENLİĞE ETKİSİ	65
4.1. Giriş.....	65
4.2. Amaç.....	65
4.3. Deneysel Çalışma.....	66
4.3.1. Kompozisyonların seçimi.....	66
4.4. Sonuçlar ve Tartışma.....	67

4.4.1. Yoğunluk ve faz karakterizasyonu sonuçları.....	67
4.4.2. Termal difüzivite sonuçları.....	67
5. MİKROYAPININ TERMAL DİFÜZİVİTEYE ETKİSİ	75
5.1. Giriş.....	75
5.2. Amaç.....	77
5.3. Deneysel Çalışmalar.....	78
5.3.1. Kompozisyonların seçimi.....	78
5.3.2. Sinterleme.....	79
5.4. Sonuçlar ve Tartışma.....	80
6. β-SiAlON'da z DEĞERİNİN, α-SiAlON'da KATYON TÜRÜNÜN ETKİSİ	89
6.1. Giriş.....	89
6.2. Amaç.....	90
6.3. Deneysel Çalışmalar.....	90
6.3.1. Kompozisyonların seçimi.....	90
6.3.2. Sinterleme.....	91
6.4. Sonuçlar ve Tartışma.....	91
6.4.1. β -SiAlON'da z değeri değişiminin etkisi.....	91
6.4.2. α -SiAlON'da katyon türünün etkisi.....	95
7. SiC İLAVESİNİN ETKİSİ	98
7.1. Giriş.....	98
7.2. Amaç.....	98
7.3. Deneysel Çalışmalar.....	99
7.3.1. Numune hazırlama.....	99
7.3.2. Karakterizasyon.....	100
7.4. Sonuçlar ve Tartışma.....	100
7.4.1. Termal difüzivite sonuçları.....	101
7.4.2. Performans testi sonuçları.....	113

8. ELDE EDİLEBİLİR MAKSİMUM İLETKENLİĞİN	
HESAPLANMASI VE SONLU ELEMANLAR ANALİZİ	116
8.1. Giriş.....	116
8.2. Çalışmanın Önemi.....	117
8.3. Teorik Yaklaşım.....	117
8.3.1. Kristalin olmayan malzemelerde teorik termal	
iletkenliğin hesaplanması-Slack denklemi.....	117
8.3.2 Debye sıcaklığı.....	119
8.3.2.1 Debye sıcaklığının elastik sabitlerden	
Hesaplanması.....	120
8.3.3. Grüneisen parametresi.....	120
8.3.4. Termal genleşme katsayısı.....	123
8.3.4.1 Termal genleşme kavramı.....	123
8.3.4.2 Hacimsel termal genleşme.....	124
8.3.5 Isı Kapasitesi.....	125
8.3.6. Elastik Sabitlerin Hesaplanması.....	126
8.4. Teorik İletkenliğin Hesaplanması.....	128
8.5. Elde Edilebilir Maksimum Termal İletkenliğin Ters	
Difüzivite-Sıcaklık Grafiğinden Hesaplanması.....	133
8.5.1. Termal difüzivite ve iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı.....	133
8.6. Sonlu Elemanlar Analizi.....	137
8.6.1. Kullanılan element özellikleri.....	143
8.6.2. Sayısal hesaplama.....	144
8.6.3. Sayısal çözüm ile ilgili ayrıntılar.....	150
9. GENEL SONUÇLAR	156
10. ÖNERİLER	160
KAYNAKLAR	161

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Si_3N_4 'te AB ve CD tabakaları. Tabakaların dizilimi β modifikasyonunda ABAB....şeklinde, α modifikasyonunda ise ABCD.... şeklindedir.....	4
1.2. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün c ekseninden görünümü.....	4
1.3. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün c ekseninden görünümü.....	5
1.4. $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün c ekseninden görünümü.....	5
1.5. $\alpha\text{-SiAlON}$ 'da bazı modifiye edici katyonların çözünürlük x (m/val) ve iyon yarıçapı arasındaki bağıntı.....	7
1.6. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sisteminin 1700°C 'deki faz diagramı.....	7
1.7. Me-Si-Al-O-N sistemi gösteren Jänecke Prizması.....	8
1.8. İki tür atomdan oluşan lineer bir kristalde, farklı boylarda salınım dalgaları.....	16
1.9 (a) Salınım dalgalarını karşılaşması; (b) “Umklapp” prosesi; (c) “Umklapp” prosesi sonucu oluşan termal salınım dalgalarının yayılım yönünün değişimi.....	19
1.10. İki fazlı bir malzemede faz dağılım modelleri (a) Tabakalı model, (b) Sürekli fazın hacim kesrinin çok yüksek olduğu model, (c) Sürekli fazın daha küçük hacim fraksiyonuna sahip olduğu model.....	20
1.11. Çeşitli tek fazlı polikristalin malzemelerin sıcaklığa karşılık termal iletkenlik değişimleri.....	24
1.12. Termal iletkenliğin $1/T$ ile değişimi.....	25
1.13. Bazı seramik malzemelerin termal direnci ($1/k$).....	26
1.14. Bazı seramik malzemelerin çeşitli sıcaklıklardaki ortalama serbest yolu.....	27
1.15. Sıcaklığa karşılık ortalama serbest yolun tersi.....	28
1.16. Termal iletkenliğin radyasyon komponenti.....	29
1.17. %20 porozite içeren Zirkonya numunesinde çeşitli emissivitelere bağlı termal iletkenlik.....	30

1.18. SiC, AlN ve Si ₃ N ₄ seramiklerinde 1980-2000 dönemleri arasında termal iletkenliğinin gelişimi.....	35
1.19. Oksit dışı seramiklerde termal iletim modelleri.....	39
1.20. İletkenlik-Sıcaklık grafiğinde baskın saçılım mekanizmaları.....	42
2.1. Sertlik, tokluk ve termal iletkenlik davranışının kesici uç performansına olan etkileri.....	46
3.1. Bu çalışma için seçilen kompozisyonlar.....	49
3.2. Sinterleme sürecinin şematik gösterimi.....	52
3.3. Lazer flaş tekniği ile ölçüm prosedürü.....	56
3.4. Termal difüzivite ölçümünde sıcaklık artış eğrisi.....	57
3.5. 25A numunesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü.....	60
3.6. 50A numunesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü.....	60
3.7. 65A numunesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü.....	61
3.8. 70A numunesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü.....	61
3.9. 75A numunesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü.....	62
3.10. α/β -SiAlON kompozit sistemlerinde termal difüzivitenin sıcaklığa göre değişimi.....	63
3.11. Termal difüzivitelerinin sistemdeki α -SiAlON oranına bağlı olarak değişimi.....	64
4.1. AET ve BET için uygulanan ısıtma işlem prosedürü.....	67
4.2. 50A sisteminde tane sınır fazındaki azalma ile birlikte difüzivitenin değişimi.....	68
4.3. 65A sisteminde tane sınır fazındaki azalma ile birlikte difüzivitenin değişimi.....	69
4.4. 70A sisteminde tane sınır fazındaki azalma ile birlikte difüzivitenin değişimi.....	69
4.5. 75A sisteminde tane sınır fazındaki azalma ile birlikte difüzivitenin değişimi.....	70
4.6. (a) 75A ve (b) 75A/50 numunelerinin tane boyutundaki değişim.....	71
4.7. 50A numunesinin sinterlenmiş ve sinterleme sonrası ısıtma işlem uygulanmış halinin difraksiyon paternleri.....	72

4.8. 50A numunesinin termal difüzivite davranışının ısı işlem uygulaması sonucu değişimi.....	73
5.1. Bölüm 8, Şekil 8.16'daki mikroyapı görüntüsüne ait sıcaklık dağılımı.....	75
5.2. Bölüm 8, Şekil 8.16'daki mikroyapı görüntüsüne ait ısı akış gradyanı ve çubuksu tane içeren bir kesitteki ısı akısının vektörel gösterimi.....	76
5.3 SPS cihazının şematik gösterimi.....	79
5.4. 1550°C'de sinterlenmiş α -SiAlON numunesi.....	82
5.5. 1800°C'de sinterlenmiş α -SiAlON numunesi.....	84
5.6. Tane geometrisinin ve kırılma tokluğunun SPS ile yoğunlaştırılmış malzemelerde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi.....	85
5.7. SPS ile sinterlenmiş α -SiAlON numunelerinin termal difüzivitelerinin sıcaklığa göre değişimi.....	85
5.8. SPS ile sinterlenmiş α -SiAlON numunelerinin sıcaklığa karşılık ters difüzivite değişimi.....	86
5.7. SPS ile sinterlenmiş α -SiAlON numunelerinin sıcaklığa karşılık ters difüzivite değişimi-eğilim çizgileri.....	87
5.8. SPS ile sinterlenmiş α -SiAlON numunelerinin saçılım parametreleri.....	88
6.1. SPS ile sinterlenmiş β -SiAlON numunelerinin termal difüzivitelerinin sıcaklığa göre değişimi.....	93
6.2. z değerine karşılık termal difüzivitelerinin farklı sıcaklıklarda değişimi.....	93
6.3. SPS ile sinterlenmiş β -SiAlON numunelerinin sıcaklığa karşılık ters difüzivite değişimi.....	94
6.4. z değerine karşılık iç saçılım faktörünün değişimi.....	95
6.5. Farklı katyon içeren α -SiAlON numunelerinin termal difüzivitelerinin sıcaklığa göre değişimi.....	97
6.6. Farklı katyon içeren α -SiAlON numunelerine ait geri yansıyan elektron görüntüleri.....	97

7.1. Farklı oranlarda SiC ilave edilmiş α -SiAlON numunelerinin termal difüzyivitelevlerinin sıcaklığa göre değişimi.....	102
7.2. 298, 773 ve 1273 K’de α -SiAlON sisteminde SiC miktarında artışla birlikte difüzyivitenin değişimi.....	103
7.3. α -SiAlON sisteminde lineer regresyonu gösteren ters difüzyivite-sıcaklık diagramı.....	104
7.4. α -SiAlON sisteminde SiC miktarındaki artışa bağlı olarak i ve dış saçılım parametrelerinin değişimi.....	105
7.5. α -SiAlON syteminde SiC mikratındaki artışın i saçılıma etkisi.....	106
7.6. %25 SiC içeren α -SiAlON numunesine ait HR-TEM görüntüsü.....	106
7.7. (a) UF25 and (b) UF15 SiC takviyesi yapılmış β -SiAlON seramiklerde difüzyivite değişimi.....	107
7.8. %25 ince SiC içeren β -SiAlON numunesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü.....	109
7.9. %25 SiC içeren β -SiAlON numunesine ait HR-TEM görüntüsü.....	110
7.10. β -SiAlON’da dış saçılım faktörlerinin SiC türüne etkisi.....	110
7.11. UF15 içeren β -SiAlON sistemine ait ters difüzyivite (a^{-1}) - sıcaklık grafiği.....	111
7.12. UF25 içeren β -SiAlON sistemine ait ters difüzyivite (a^{-1}) - sıcaklık grafiği.....	112
7.13. (a) Perkülasyon yok, (b)Tane boyutu büyütülerek, (c)Miktar arttırılarak ve (d) İğnemsı taneler eklenerek perkülasyon sağlanmış durumlar.....	113
7.14. 25A ve % 25 SiC takviye edilmiş 25A numunelerinin termal difüzyivite davranışı.....	114
7.15. 25A ve % 25 SiC takviye edilmiş 25A numunelerinin yan kenar aşınma miktarları.....	114
8.1. Fenasit yapısına sahip bazı malzemelerin sıcaklığa karşılık hacimsel termal genleşmesi.....	121
8.2. Altı farklı fenasit yapısı için T/θ ’ya karşılık Grüneisen parametresinin değişimi.....	122
8.3. Bazı malzemelerin sıcaklığa karşılık ısı kapasitelerinin değişimi.....	126

8.4. Kompozisyona bağı olarak elastik modülün değişimi.....	129
8.5. Kompozisyona bağı olarak Debye Sıcaklığının değişimi.....	129
8.6. α -SiAlON'da ilave katyon türüne bağı olarak Debye sıcaklığının değişimi.....	130
8.7. YSm/ α -SiAlON numunesinde termal difüzivitenin sıcaklığa göre değişimi.....	137
8.8. YSm/ α -SiAlON numunesine ait a^{-1} -T grafiği.....	138
8.9. YSm/ α -SiAlON numunesinde ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi.....	139
8.10. YSm/ α -SiAlON numunesinde termal iletkenliğin sıcaklığa göre değişimi.....	139
8.11. Kimyasal dağlama uygulanmış YSm/ α -SiAlON numunesinde geri yansıyan elektron görüntüsü.....	141
8.12. Elektron mikroskobu görüntüsünden sayısal modelin elde edilmesi.....	142
8.13. Numuneden alınan bir bölgenin dönüştürülmesinden sonra elde edilen sayısal modelin bir bölümünün sonlu eleman yapısı.....	143
8.14. Sayısal çözümler için kullanılan sonlu eleman tipi.....	143
8.15. Fourier ısı iletim kanununa göre bir sistemde ısıнын akışı.....	144
8.16. YSm/ α -SiAlON umunesine ait ikincil elektron görüntüsü ve ANSYS'te alanlar.....	145
8.17. YSm/ α -SiAlON umunesinin farklı bir bölgesinden alınmış bir ikincil elektron görüntüsü ve ANSYS'te alanlar.....	146
8.18. Numunun farklı bir yerinden alınmış bir ikincil elektron görüntüsü, ANSYS'te alanlar ve sayısal çözüm düzlemi ağ yapısından büyütülmüş bir görüntü.....	147
8.19. Isı iletim katsayısı sonuçlarının karşılaştırılması.....	149
8.20. Ana faz özelliklerinin sabit olduğu durum için termal iletkenliğin düğüm sayılarına göre değişimi.....	152
8.21. Ana faz özelliklerinin değişken olduğu durum için termal iletkenliğin düğüm sayılarına göre değişimi.....	153

8.22. Tane ısı iletim katsayı oranlarına göre termal iletkenliğin değişimi.....	154
8.23. Fazlar arasında ısı akısının herhangi bir bölgeden büyütülmüş vektörel gösterimi.....	155

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. SiAlON seramiklerinin, bazı mühendislik seramikleriyle karşılaştırmalı özellikleri	9
1.2. Bazı tekli ve ikili malzemelerin oda sıcaklığı termal iletkenlik değerleri.....	35
1.3. Çeşitli yöntemlerle sinterlenmiş Si_3N_4 'lere ait termal oda Sıcaklığı iletkenlik değerleri.....	36
1.4. Farklı dopantlarla yoğunlaştırılmış Si_3N_4 'lere ait oda sıcaklığı termal iletkenlik değerleri.....	37
3.1. Hazırlanan kompozisyonlar ve kodları.....	50
3.2. Hammadde spesifikasyonları.....	50
3.3. Numunelerin faz oranları, yoğunluk ve % yoğunluk değerleri.....	59
4.1. Tane sınır fazı azaltma çalışmasına ait numuneler ve kodları.....	66
4.2. Numunelerin faz oranları, yoğunluk ve % teorik yoğunluk değerleri.....	68
5.1. SPS tekniği ile sinterlenmiş α -SiAlON numuneleri.....	79
5.2. SPS ile sinterlenmiş numunelerin faz oranları ve yoğunlukları.....	80
5.3. SPS ile sinterlenmiş α -SiAlON numunelerine ait a^{-1} -T grafiğinden elde edilen eğim ve kesişim değerleri.....	88
6.1. Fonon saçılım türleri.....	89
6.2. Farklı z değerine sahip β -SiAlON numuneleri.....	90
6.3. z değeri farklı β -SiAlON numunelerin faz oranları ve yoğunlukları.....	92
6.4. SPS ile sinterlenmiş β -SiAlON numunelerine ait a^{-1} -T grafiğinden elde edilen eğim ve kesişim değerleri.....	94
6.5. Elde edilen α -SiAlON seramiklerinin yoğunluk ve faz değerleri.....	96
7.1. Kompozisyon spesifikasyonları.....	100
7.2. α -SiAlON'da SiC miktarındaki artışa bağlı olarak göre yığınsal ve teorik yoğunlukların değişimi.....	101
7.3. β -SiAlON'da SiC miktarındaki artışa bağlı olarak göre yığınsal ve teorik yoğunlukların değişimi.....	101

7.4. α -SiAlON seramiklerinde 298 K’de SiC artışıyla birlikte difüzivite değerlerindeki artış oranları.....	102
7.5. SiC takviyeli α -SiAlON’larda ters difüzivite-sıcaklık grafiğine ait istatistiksel veriler.....	104
7.6. UF15 ve UF25 ilave edilmiş β -SiAlON’da oda sıcaklığındaki termal iletkenlik değişimi.....	108
7.7. β -SiAlON’da ters difüzivite (a^{-1}) - sıcaklık grafiği dataları.....	111
8.1. Çeşitli malzemelere ait teorik termal iletkenlik(κ), Debye sıcaklığı (θ_D), ortalama kütle (M), bir atomun kapladığı ortalama hacim (δ),Grüneisen parametresi (γ) değerleri.....	119
8.2. Bazı malzemelerin sıcaklığa karşılık hacimsel termal genleşme katsayısı.....	122
8.3. Bazı numunelerin Young’ s modülü ve Poisson oranları.....	128
8.4. Teorik termal iletkenlik değeri ve ilgili parametereler.....	131
8.5. YSm/ α -SiAlON numunesine ait eğim ve kesişim değerleri.....	138
8.6. YSm/ α -SiAlON numunesinden elde edilebilir maksimum termal iletkenlik değerleri ve bunu belirleyen veriler.....	140
8.7. YSm/ α -SiAlON malzemesinden oda sıcaklığında elde edilen sayısal analiz sonuçları.....	148
8.8. YSm/ α -SiAlON malzemesinden farklı sıcaklıklarda elde edilen ölçüm sonuçları.....	148
8.9. Deneysel ve sonlu elamanlar analizi çözüm sonuçlarının karşılaştırması.....	149
9.1. Sonuç: SiAlON’da termal iletkenliği etkileyen parametreler ve etki oranları.....	159

1. GİRİŞ

1.1. Si₃N₄ ve SiAlON Seramikleri

Silisyum Nitrür (Si₃N₄) ilk olarak 1857 yılında bulunmuş olmasına rağmen bu malzemenin pratikte kullanımı 1940'lı yıllarda başlamıştır [1]. Zamanın metalik alaşımlarıyla karşılaştırıldığında bu malzemenin sahip olduğu üstün özellikler kolaylıkla ayırt edilebilmiştir. Düşük yoğunluk ve sahip olduğu üstün mekanik özellikleri yüksek sıcaklıklarda koruyabilmesi, Si₃N₄'ün çeşitli kullanım alanlarında yer almasını sağlamıştır. Özellikle de 40 yılı aşkın bir süreden bu yana yüksek sıcaklık yapısal parçalarında kullanım potansiyeli bulmuştur.

SiAlON seramikleri ise 1970'li yılların başında keşfedilmiştir [2]. Bu seramikler Si₃N₄'de Si ve N ile O ve Al'un kısmi yer değiştirmesi sonucu oluşmaktadır ve bu yer değiştirme sonucu ilk olarak β -SiAlON (Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}) elde edilmiştir. 1978 yılında Hampshire ve arkadaşları yeni bir tür SiAlON tipi olan α -SiAlON'u bulmuşlardır [3]. α -SiAlON özellikle tane sınır fazı miktarında azalma sağlaması nedeniyle yüksek sıcaklık uygulamalarında büyük avantaj sağlamıştır. Bu iki polimorfik formdan β -SiAlON'un en önemli avantajı yüksek tokluk sağlaması ve kolay yoğunlaşma özelliğidir. α -SiAlON ise daha yüksek sertliğe sahip olması ve sinterleme ilavesinin yapıya girerek daha az miktarda tane sınır fazı oluşumuna olanak vermesi nedeniyle ön plana çıkmaktadır.

α/β kompozit malzemeler, her iki yapının da avantajını kombine etmeleri açısından önem taşımaktadırlar. Bu seramikler yüksek sertlik, yüksek kırılma tokluğu, yüksek mukavemet, yüksek kimyasal direnç ve yüksek aşınma direnci göstermektedirler [4,5].

SiAlON seramiklerinin Si₃N₄'e göre avantajları ise şu şekilde sıralanabilir:

1. Üretimdeki kolaylık (düşük sinterleme sıcaklığı vb)
2. Daha yüksek kimyasal direnç
3. Daha yüksek oksidasyon direnci

Bu özellikler göz önünde bulundurulduğunda, SiAlON malzemelerinin mevcut olarak uygulanan ve uygulama potansiyeli olan kullanım alanları şu şekilde açıklanabilir [5,6]:

Makine Parçaları: Japon firmaları, dizel motorlar için yanma öncesi çemberlerin ve bujilerin üretimini SiAlON seramiklerinden yapmaya başlamışlardır. Silisyum nitrür turbochargerlar, yakıt enjeksiyon bağlantıları ve eksoz gazı kontrol valfleri ise otomotiv endüstrisindeki yerlerini hali hazırda almışlardır [5]. Araba endüstrisi seramik malzemelerdeki gelişmelerle yakından ilgilenmektedir. Çünkü seramik malzemeler her şeyden önce yakıt tasarrufu sağlamaktadırlar. İngiliz ve Avrupa motor üreticileri de şu sıralar çeşitli SiAlON motor parçalarını test etmekte ve bu malzeme üzerindeki ilgilerini yoğunlaştırmaktadırlar.

Gaz Türbin Motorları: SiAlON seramikleri yüksek sıcaklık mekanik özellikleri ve kompleks şekil alabilme özelliğinin bir sonucu olarak bu kullanım alanı için oldukça uygun bir malzemedir. Yüksek işlem sıcaklıklarında türbinlerde yakıt tasarrufu sağlaması öncelikli avantajıdır. Potansiyel uygulama alanları havacılık ve otomotiv türbinleridir. SiAlON seramiklerinin ticari otomotiv türbin motorlarında kullanım potansiyellerinin incelenmesi için uzun süreli araştırma programları başlamıştır.

Metal İşleme: SiAlON seramikleri çelik ve süper alaşımların işlenmesinde kobalt bağlı tungsten karbür ve alumina uçlara göre daha yüksek performans sergilemektedirler ve sert alaşımların yerini almaktadırlar. Seramiklerin alaşımlara nazaran daha çok tercih edilme nedeni de ağırlık/hacim oranlarının düşük olması ve yüksek işleme sıcaklıklarındaki dayanıklılıktır.

Aşınma Parçaları ve Ekstrüzyon Kalıplarında: SiAlON seramiklerinin, metalik parçalarla temas halindeyken yağlayıcısız kullanılabilmesi ve yüksek sıcaklıklardaki dayanıklılığı, bu malzemeyi imalat endüstrisinde aşındırıcı ortamlarda vazgeçilmez kılmaktadır.

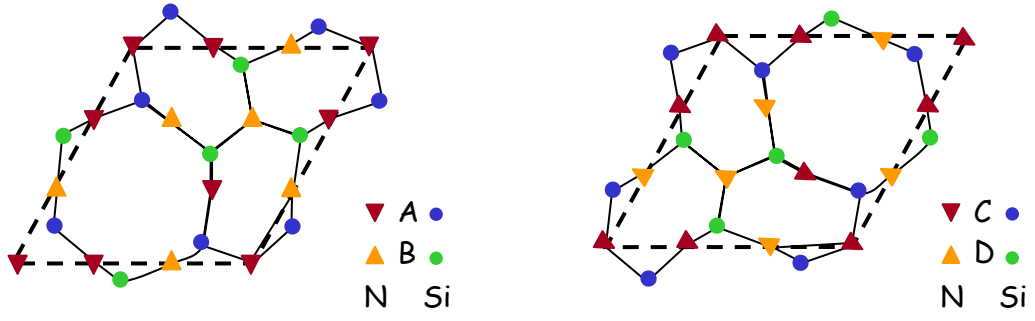
1.1.1. Si₃N₄ ve SiAlON seramiklerinin yapısı ve kristal kimyası

Kristal yapı, bir malzemenin termal iletkenliğini etkileyen çok önemli bir faktördür. Diğer bütün faktörlerin eşit olduğu kabul edildiği bir durumda, kompleks yapı düşük termal iletkenlik elde edilmesine neden olur [7]. Sistemde birden çok atom türünün olması iletkenliği daha da düşürmektedir. Dolayısıyla iletkenlik bakımından ideal bir malzemenin hücre başına 1 atom içeren basit küp yapısında olması beklenmektedir.

Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı bir malzemenin iletkenliğini incelemeden önce sahip olduğu kristal yapı hakkında bilgi sahibi olmak gerekmektedir.

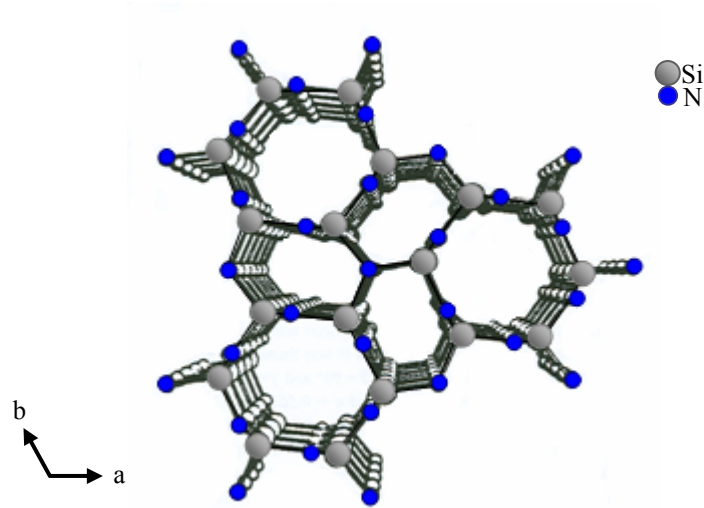
Si₃N₄ α , β ve γ olmak üzere üç ayrı kristal yapı modifikasyonuna sahiptir (Şekil 1.2, 1.3 ve 1.4). Bunlardan α ve β normal azot basıncı altında oluşurken, γ yüksek basınç ve sıcaklık gerektirmektedir [8]. Üretimindeki güçlük nedeniyle ticari olarak kullanımı yaygın değildir. Bu nedenle yaygın olarak bilinen modifikasyonlar α ve β 'dir.

Si₃N₄'ün birden çok kristalografik formda olabilmesi nedeniyle bu malzemenin kristal kimyası üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Si₃N₄'ün x-ışınları difraksiyonu ile yapısının tespit edilmesi 1957 yılında gerçekleştirilmiştir ve hem α hem de β silisyum nitrürün hekzagonal yapıda olduğu bulunmuştur ($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$ ve $\gamma=120^\circ$) [9]. α -Si₃N₄ için belirtilen $a=0.7749$ - 0.7757 nm ve $c=0.5616$ - 0.5622 nm ve P31c boşluk grubudur (yani trigonal boşluk, ayrıntılı bilgi <http://www.embl-hamburg.de/~pinotsis/spacegroup.html#159>'den alınabilir) [5]. β -Si₃N₄ için ise $a=0.7605$ - 0.7608 nm ve $c=0.2907$ - 0.2911 nm ve P63/m boşluk grubudur (yani hekzagonal boşluk, ayrıntılı bilgi <http://www.embl-hamburg.de/~pinotsis/spacegroup.html#176>'den alınabilir) [10]. Son yıllarda bulunmuş olan c -Si₃N₄ ise kübik spinel yapıdadır [8]. α ve β kristal yapılarında, SiN₄ tetrahedral ünitelerinin bağlanmasından oluşan bir ağ yapısı vardır ancak bu ünitelerin dizilimi farklıdır.



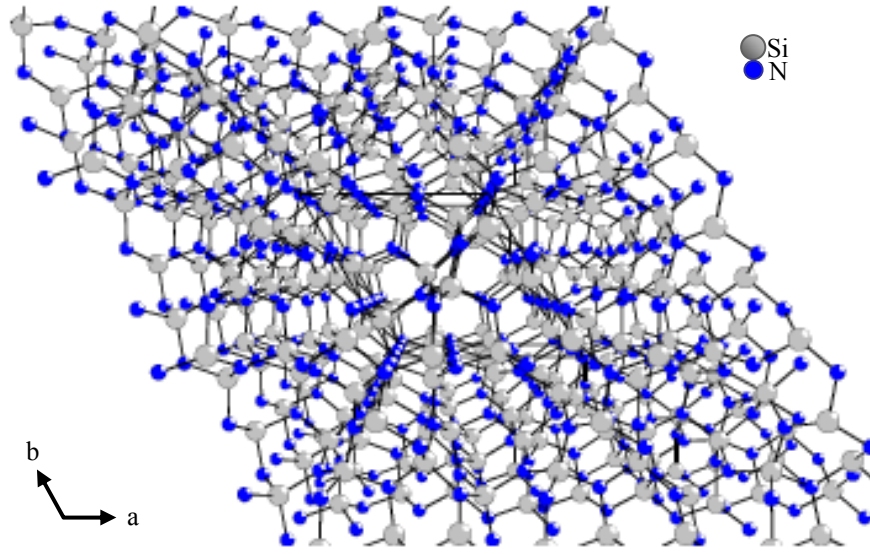
Şekil 1.1. Si_3N_4 'te AB ve CD tabakaları. Tabakaların dizilimi β modifikasyonunda ABAB....şeklinde, α modifikasyonunda ise ABCD.... şeklindedir [3].

Şekil 1.1, silisyum nitrürde AB ve CD'de Si-N tabakalarını göstermektedir. β yapısı, bu tabakaların ABAB....şeklinde diziliminden oluşmaktadır. Bu yapıda c yönüne paralel yönde sürekli kanallar vardır (Şekil 1.2)

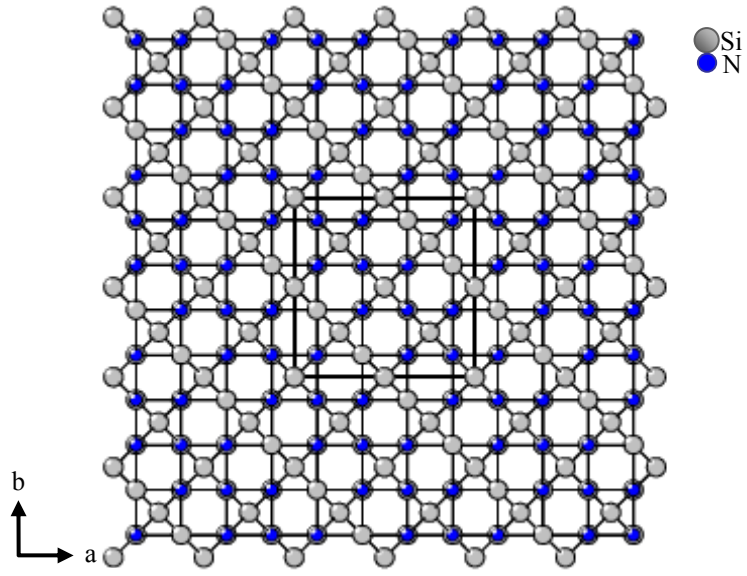


Şekil 1.2. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün c ekseninden görünümü [11]

α yapısı ise düzlemlerin ABCDABCD... şeklinde diziliminden oluşmaktadır (Şekil 1.3). Bu dizilim, üstteki AB tabakasının yapıdan çıkıp 180° derece dönüp tekrar üst tabaka olarak yerleşmesi şeklindedir. AB tabakasının, CD tabakasından kayarak yerleşmesiyle kanallar kapanır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. α - Si_3N_4 'ün c ekseninden görünümü [12]



Şekil 1.4. γ - Si_3N_4 'ün c ekseninden görünümü [12]

SiAlON da Si_3N_4 kristal yapısı üzerine kurulmuş bir malzemedir. Si_3N_4 'ün en iyi bilinen α ve β modifikasyonları SiAlON malzemelerinde de aynı isimde anılır.

Silisyum nitrürün kübik formu olan γ ise çok yakın bir dönemde bulunmuştur [8]. Bu malzeme 15 GPa'n üzerindeki basınçlarda ve yaklaşık 2000 K sıcaklığında oluşmaktadır. Normal atmosfer şartlarında 700 K'e kadar kararlı

kalmaktadır. Bu polimorf yüzey merkezli kübik yapıya sahip olup 0.780 ± 0.008 nm latis parametreye sahiptir. Malzemenin 3.93 ± 0.12 g/cm³ yoğunluğa sahip olduğu hesaplanmıştır ki bu değer α yada β formlarından %20 daha yüksektir. α ve β sırasıyla yaklaşık 229 ve 250 GPa bulk modüle sahip olurken, bu değer γ 'da 300 GPa civarındadır. Aynı zamanda yüksek kayma modülüne sahip olması nedeniyle elmas ve kübik bor nitrürden sonra üçüncü en sert malzeme olarak bilinmektedir.

β -SiAlON'un genel formülü:



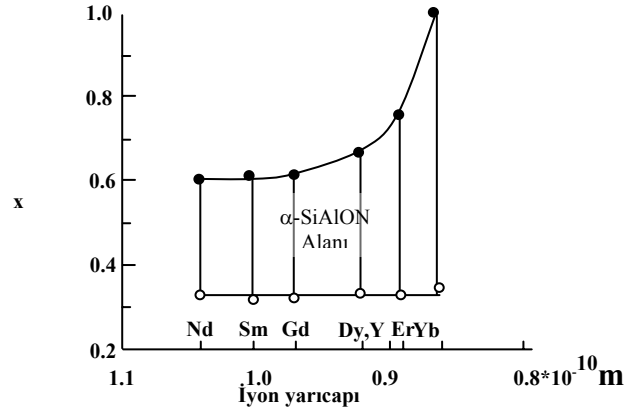
şeklindedir. Burada z, Al ve O'in yer değiştirme miktarlarını göstermektedir. z değeri 0-4.2 arasında değişmektedir [13]. α -SiAlON ise şu formülle ifade edilir:



Burada Me; Li, Na, Mg, Ca, Sr, Y yada bir lantanit iyonu olabilir ki bu iyon α -SiAlON yapısını kararlı kılmalıdır. m ve n ise yer değiştirme katsayılarıdır. Genel kompozisyonda m (Si-N), m(Al-N) ile yer değiştirir ve n(Si-N), n(Al-O) ile yer değiştirir [3]. Si^{4+} 'nin Al^{3+} ile ve N^{3-} 'nin O^{2-} ile kısmi yer değişimi söz konusudur. Burada yük dengesinin korunabilmesi için ilave bir metal iyonu yapıya girebilmektedir.

$\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ birim hücresinde sonuç olarak ortaya çıkan iki büyük ara boşluk yapının korunması için stabilize edici katyonlar içerir. Bu boşlukların boyutu (0.13 nm), yapıyı stabilize edecek katyonlara bir sınırlama getirmektedir. Yani yapıya girebilecek iyon boyutu önemlidir (Şekil 1.5) [14]. α -SiAlON yapısında tespit edilmiş olan ilk iyonlar Li ve Mg'dur [15,16]. Daha sonra Na, Ca ve Y denenmiş ve lantanitlerin çoğunun da latise girebilecek özellikte olduğu saptanmıştır. Şekil 1.5'e göre, La, Ce, Pr ve Eu bu stabilize edici katyonların dışındadır çünkü iyon boyutları ara boşluklara göre çok büyüktür. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalar daha küçük bir iyon boyutuna sahip bir stabilize iyonlarla beraber kullanılmaları durumunda bunların da yapıya girebildiğini

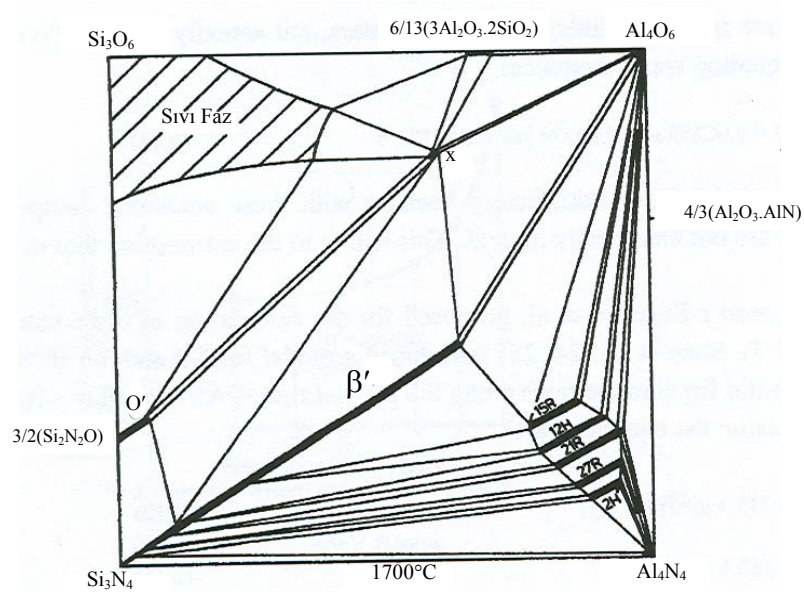
göstermektedir [17-21]. Her ne kadar Tb de yapıya girebilecek boyutta olsa da literatürde buna ait bir bilgiye rastlanmamaktadır.



Şekil 1.5. α -SiAlON'da bazı modifiye edici katyonların çözünürlük x (m/val) ve iyon yarıçapı arasındaki bağıntı [15].

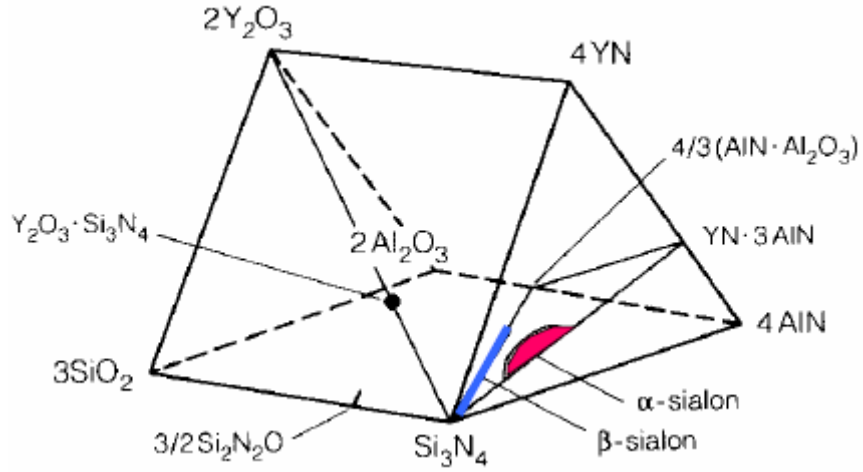
1.1.2. α ve β -SiAlON seramiklerin faz diagramı

SiAlON seramikler üzerine literatürde görülen çalışmaların büyük çoğunluğu Si-Al-O-N sistemindeki fazların incelenmesine dayanmaktadır. Şekil 1.6, Si_3N_4 -AlN-SiO₂-Al₂O₃ sistemine ait faz diyagramıdır ve β -SiAlON'un kararlılık alanı da burada çizgi şeklinde görülmektedir.



Şekil 1.6. Si_3N_4 -AlN-SiO₂-Al₂O₃ sisteminin 1700°C'deki faz diagramı [17]

α -SiAlON sistemlerindeki faz ilişkileri ise daha karmaşıktır ve Jänecke Prizması ile açıklanabilir (Şekil 1.7). Prizmadaki taban düzlem, β -SiAlON'un açıklandığı Şekil 1.6'daki kesittir.



Şekil 1.7. Me-Si-Al-O-N sistemi gösteren Jänecke Prizması [21]

1.1.3. α 'dan β -SiAlON'a ve diğer fazlara dönüşüm ve tersi

Literatür incelendiğinde Si_3N_4 'de α 'dan β 'ya dönüşüm pek çok çalışmada ayrıntılı olarak incelenmiştir [22, 23]. Bu dönüşüm, bağların kopması ve yeniden oluşması şeklinde gerçekleşmektedir. Yapıdaki bu yeniden düzenlenme kinetiği oldukça yavaştır ve dönüşümün kolaylaşması için genelde bir çözücüye ihtiyaç vardır. Literatürdeki bilgiler, bazı α -SiAlON sistemlerin 1200-1500°C aralığında kararsız olduğunu ve β -SiAlON'a dönüştüğünü göstermiştir. Bu olay özellikle yüksek sıcaklıkta kullanılacak olan SiAlON seramiklerinde büyük önem taşımaktadır. Çünkü sıcaklık değişimiyle beraber dönüşüm de meydana geliyorsa, malzemenin kimyasal ve mekanik özellikleri de değişecektir.

1.1.4. SiAlON malzemelerin özellikleri

Çizelge 1.1, yaygın olarak kullanılan bazı mühendislik seramiklerine karşılık, silisyum nitrür esaslı malzemelerin özelliklerini göstermektedir.

Bu tabloda görülen değerler, SiAlON seramiklerinin özelliklerini, diğer mühendislik seramikleriyle karşılaştırmak amacıyla verilmiştir. Tablodan anlaşılacağı gibi, SiAlON seramiklerinin, özellikle de β -SiAlON, özellikleri Si_3N_4 ile büyük benzerlik taşımaktadır. Literatürde SiAlON seramiklerinin termal iletkenliği üzerine çok sınırlı sayıda çalışma mevcuttur ancak yapılmış olan çalışmalardan elde edilen sonuçlar da en önemli farklılığın termal iletkenlik ve dolayısıyla da termal sok direnci olduğunu göstermektedir. Bu durum α -SiAlON seramiklerinin bazı mühendislik amaçlı kullanımını sınırlayan bir çok önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çizelge 1.1. SiAlON seramiklerinin, bazı mühendislik seramikleriyle karşılaştırmalı özellikleri [24]

	Al_2O_3	ZrO_2	SiC	AlN	Si_3N_4	α -SiAlON	β -SiAlON
H_v (GPa)	19.5	12.5-14.5	25-33	12	16-22	16-21	14-20
K_{Ic} (MPam ^{1/2})	4-5	4-10	4-12	2.7	3.4-8.2	3.7-7	2.5-10
E (GPa)	393-396	138-191	410-440	315	300-330	300	227-240
ν (-)	0.240			0.245	0.267		
α (K ⁻¹) (*10 ⁻⁶)	7.8	9-11	4-4.7	4.8	2.5	3.3	3-5.5
κ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	30	2.5	45-150	200	10-162	7-9	7-25
ΔT_c (K)	200	300	250	250	>900	480	900

Bu nedenle de bu doktora çalışmasında temel olarak α -SiAlON seramiklerin termal iletkenliğini etkileyen parametrelerin incelenmesi amaçlanmıştır. Buna yönelik olarak, kullanım potansiyelini arttıracak olan bu özelliğin iyileştirilmesi için SiAlON seramiklerindeki bilimsel açıdan henüz tamamı ile açıklanmamış olan termal iletkenlik mekanizmasının anlaşılması gerektiği düşünülmüştür. Bu amaçla genel olarak SiAlON'un termal iletkenliği incelenerek, termal iletkenlik ve termal şok direncinin arttırılması konularındaki eksiklikler giderilecektir. Elde edilebilecek maksimum termal iletkenliğin

belirlenmesi ve modelleme çalışmasının gerçekleştirilmesiyle, elde edilen sayısal çözüm sonuçlarının, deneysel sonuçlarla uyumluluğu incelenecektir. Böylece termal iletkenliğin kritik parametre olduğu farklı kullanım alanlarına yönelik malzeme dizaynının yapılırken sayısal çözümün değerlendirilecektir.

1.2. Termal İletkenlik

1.2.1. Önemi

Termal iletkenlik, bir katı malzemedeki en önemli ve temel fiziksel parametrelerden biridir. Bu tez çalışmasında latis termal iletkenliği ile, latis iyonlarının bir katıdaki titreşimleriyle gerçekleştirdikleri ısı iletimi betimlenmiştir.

Latis termal iletkenliğinde hata ve safsızlıkların etkisi Klemens tarafından açıklanmıştır [25]. Berman'a ait klasik diyagram; metalik, polimerik ve amorf malzemelerin de dahil olduğu katılarda termal iletkenliğin tüm yönlerini tartışmaktadır [26]. Yüksek termal iletkenliğe sahip malzemeler üzerine daha yakın bir zamanda yapılmış olan son dönem çalışmalar ise Watari ve arkadaşları tarafından literatüre kazandırılmıştır [27].

1.2.2. Genel bakış [28]

Kristalin sistemlerde termal iletkenliğin ayrıntılı olarak incelenmesinden önce genel olarak termal iletkenlik kavramına değinmekte fayda vardır. Isı akış oranı ve sıcaklık gradyanına ilk açık değerlendirme 1822 yılında Fourier tarafından “Theorie Analytique de la Chaleur” (Isınmanın Analitik Teorisi) ile yapılmıştır.

Isı akışı bir malzemedeki Δx kalınlığı boyunca ΔT 'ye bağlı olarak değişir. İzotermal yüzeylerde içe ve dışa doğru ısı akışının ölçümü mümkündür. Normal şartlarda (izolasyonun sağlanması durumunda) bir yüzeye kararlı halde ısı akış oranı Φ , diğer yüzeye aynıdır. Belirli bir tabakada:

$$\Phi \propto \Delta T$$

Yani ısı akış oranı, sıcaklık farkının artışıyla birlikte artmaktadır. Eğer tabakanın kalınlığını değiştirmek istersek:

$$\Phi \propto \frac{\Delta T}{\Delta X}$$

olur. Tabakanın alanını (A) değiştirdiğimizde ise:

$$\Phi \propto A \frac{\Delta T}{\Delta X}$$

Bu ilişki termal iletkenliğin (κ) tanımlanmasında oldukça önemlidir:

$$\Phi = - \kappa A \frac{\Delta T}{\Delta X} \quad (3)$$

Buradaki (-) işareti, ısıнын daima yüksek sıcaklıktan, düşük sıcaklığa akması nedeniyle, pozitif değer elde etmek için kullanılmaktadır. Bu eşitlik *Fourier Kanunu* olarak bilinmektedir.

Bir malzemede ısı taşınımını anlamak için iç enerjinin hangi formda bulunduğu düşünülmesi gerekir. Taşınım genellikle atom yada iyonların sıcaklık artışıyla hareketlenmesi ile meydana gelen latis titreşimleri şeklindedir. Isı taşınımı, *1.2.8. Isı Taşınım Mekanizmaları ve ortalama serbest yol* başlıklı kısımda ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

1.2.3. Kristalin sistemlerde termal iletkenlik

Bir kristalde sıcaklık artışı, atomların salınım şiddetini de artırır. Sonuç olarak sıcaklık artışıyla beraber kristalin yapıda iç enerjideki artış, atomların salınım enerjileri ile tespit edilebilir. Dolayısıyla kristalin bir yapının termal özelliklerinin analizi için salınım enerjisinin bilinmesi önemlidir. Tek bir atom salınımının enerjisi, kinetik ve potansiyel enerjilerin toplamına eşittir. Bir atomun

lineer hareketi olması durumunda kinetik enerji hıza bağılı olarak şu şekilde ifade edilebilir:

$$T_{kin} = \frac{1}{2} m v_x^2 \quad (4)$$

Burada v_x , x yönündeki hızı ifade etmektedir. Potansiyel enerjiyi düşündüğümüzde ise; bir atom denge pozisyonundan hareket etmişse, $\vec{F}$ kuvveti atom üzerinde etkili olur ve onu tekrar denge pozisyonuna getirmeye çalışır. Bu kuvvet tek bir yönde, x , hareket için şu şekilde ifade edilebilir:

$$F_x = -k x \quad (5)$$

Burada k , atomlar arası bağı ifade eden bir kuvvet sabitidir, x ise atomun denge pozisyonundan yer değiştirme miktarıdır. Buradaki eksi (-) işareti, F_x kuvvetinin, atomun yer değiştirme yönünden ters yönde olduğunu ifade etmektedir.

$F_x = -\frac{dV(x)}{dx}$ olduğu kabul edilirse, şu denklik elde edilebilir:

$$dV(x) = k x dx \quad (6)$$

Burada $V(x)$ potansiyel enerjiyi ifade etmektedir. 6 nolu denklemin integralini alırsak:

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2 \quad (7)$$

Bundan dolayı, x yönünde hareket eden bir atomun salınımının enerjisi:

$$E_x = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} k x^2 \quad (8)$$

olacaktır.

Bu yaklaşımda atomlar arasında karşılıklı etkileşimin olmadığı, böylece de, atom hareketinin, kristal yapı içindeki pozisyonundan bağımsız olduğu kabul edilmektedir. Enerjinin eş-bölüşümü prensibi osilasyona uygulanabilir. Bu prensibe uygun olarak, T sıcaklığında denge halinde olan bir sistem için her bir bağımsız kare, $\frac{1}{2} k T$ enerji değerine sahip olacaktır (k Boltzmann sabitidir). Burada x yönünde titreşim yaptığı kabul edilen salınım için enerjinin eş-bölüşümü prensibinin uygulaması, 8 nolu denkleğe göre osilasyon ortalama enerjisini verir.

$$\overline{E}_x = \frac{1}{2} k T + \frac{1}{2} k T = k T \quad (9)$$

Üç boyutlu uzayda salınım yapan her atomun 3 yönlü serbestliği vardır. Çünkü atomların osilasyon hareketi x, y ve z yönlerinde tanımlanabilir. 9 nolu denkleğe göre, salınım yapan bir atomun enerjisi için bu nedenle, $3 k T$ 'ye eşit olduğu yaklaşımı yapılabilmektedir.

1.2.4. Kristal yapıların spesifik ısı

Bir malzemenin sıcaklığını 1 derece arttırmak için gerekli olan ısı miktarına ısı kapasitesi denir. Sabit bir hacimde ısı kapasitesi, sıcaklığa göre iç enerjinin (u) kısmi türevine eşittir [29].

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (10)$$

Birim kütlenin ısı kapasitesi için spesifik ısı kavramı kullanılabilir. Spesifik ısı için, deneysel çalışmalarda genelde sabit basınçtan (c_p) konuşulurken, teorik yaklaşımlarda sabit hacim (c_v) ilgi çekmektedir. Bu iki spesifik ısının birbiri ile bağlantısı ise:

$$c_p - c_v = \alpha^2 \frac{V_0 T}{\chi} \quad (11)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada α termal genleşme katsayısı, χ ise sıkıştırılabilirliktir.

Orta ve yüksek sıcaklık durumları için kristal yapıların spesifik ısısı, klasik atom salınım modellerine bağlı olarak açıklanabilir. N tane atomdan oluşan ve yapı içinde harekete edecek serbest elektronun olmadığı bir kristal yapı düşünüldüğünde, bu N tane atom 3N kadar salınım yapacaktır. Enerjinin eş-bölüşümü prensibi, kristaldeki salınımlara uygulandığında kristaldeki salınımların ortalama enerjisi:

$$\overline{E}_{cr} = (3N - 3) k T + 3 \cdot \frac{1}{2} k T \quad (12)$$

$N \gg 3$ (ve $\gg 3/2$) olduğu için:

$$\overline{E}_{cr} \approx 3 N k T \approx 3 R T \quad (13)$$

olarak kabul edilebilir. Burada R gaz sabitidir.

13 nolu denkleminin sıcaklığa göre diferansiyeli, sabit hacimde atom ısınısını verir. (sabit hacimde gram molekül başına düşen ısı kapasitesi):

$$C_a = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial \overline{E}_{cr}}{\partial T} \right)_v = 3R \quad (14)$$

14 nolu denklem aynı zamanda Dulong-Petit Yasası olarak da bilinir. Bu denklem oda sıcaklığı ve daha yüksek sıcaklıklarda izolasyon özelliği olan katılara uygulanmaktadır, ancak daha düşük sıcaklıklar için uygun değildir. Sıcaklık 0 K'e düştüğünde atom ısısı sıfıra yaklaşır.

1.2.5. Fonon iletkenliği

Isı transferi üç yolla gerçekleşir; konveksiyon, radyasyon ve konduksiyon. Konveksiyonda ısı transferi, sistemin bir taraftan diğeri ne kütle transferine bağıdır. Bu mekanizma özellikle sıvı ve gazlarda önemlidir. Isı transferinin diğeri bir yolu da radyasyondur. Bu durumda, enerji, katı malzemenin birbirinden uzak noktaları arasında radyasyon ve absorpsiyon yoluyla iletilir. Bu tür bir ısı transferi sadece yüksek sıcaklıklarda ve gözenekli malzemelerde önem kazanır. Bu çalışmada, üçüncü ısı transfer mekanizması olan konduksiyon üzerinde yoğunlaşılacaktır.

Isının konduksiyon ile taşınımı, bir sıcaklık gradyanı olması durumunda olur ve sistemin farklı bölgelerinde enerji dönüşümü ile gerçekleştiği bir önceki kısımda açıklanmış ve ısı akışı 3 nolu denklem ile ifade edilmişti. Bu denklemden de anlaşıldığı gibi ısı akışı, bir sıcaklık gradyanı olması durumunda gerçekleşir. Eşitlik sabiti, κ , termal iletkenlik sabiti yada daha basit bir ifadeyle termal iletkenliktir. Termal iletkenlik sabiti, malzemenin kompozisyonu ve yapısına bağı bir malzeme sabitidir. Isının sabit akmadığı şartlar altında, süreye bağı olarak diğeri malzeme sabitleri devreye girer:

$$a = \kappa / c\rho \quad (15)$$

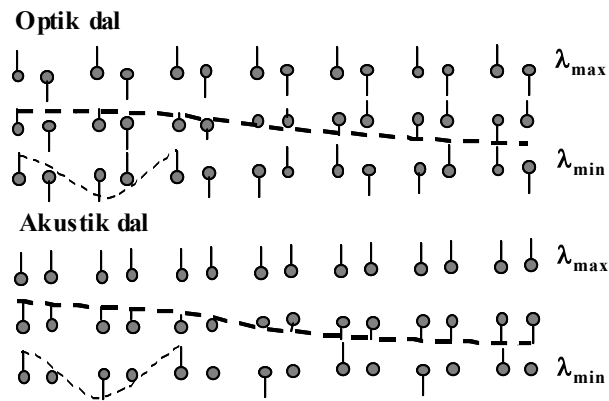
Burada a termal difüziviteyi, c spesifik ısıyı ve ρ bünyenin yoğunluğunu göstermektedir. Termal difüzivite, sıcaklık dağılımının bir kristalde, bir noktadan diğeri bir noktaya transferini ifade eden bir hız ölçütüdür.

Termal iletkenliğin atomik boyutta açıklanması basit değıldir. Örneğinin mükemmel gazda ısı, gaz moleküllerinin birbirine çarpması sonucu iletilir ve çarpışma sonucu rasgele hareket ederler. Başlangıç olarak termal iletkenliği, mükemmel bir gazda düşünmek daha faydalı olacaktır. Gazların kinetik teorisinden mükemmel bir gaz için aşağıdaki tanımlamayı çıkartmak mümkündür:

$$k_p = \frac{1}{3} c v l \quad (16)$$

Burada c birim hacimdeki ısı kapasitesi (spesifik ısı), v çarpışmalar arasında gaz moleküllerinin sahip olduğu ortalama hız ve l de çarpışmalar arasında gaz moleküllerinin aldığı ortalama yoldur.

Seramik sistemlerinde ısı enerjisi, salınım yapan atomlar ile iletilir. Atomlar arasında mevcut olan kuvvetli bağlar nedeniyle atomların salınımları, bağlı oldukları diğer atomları da etkiler. Örnek olarak, farklı dalga boyuna sahip bazı salınım dalgaları Şekil 1.8'deki gibi düşünülebilir.



Şekil 1.8 İki tür atomdan oluşan lineer bir kristalde, farklı boylarda salınım dalgaları [29]

Bu şekle göre, oluşabilecek en kısa dalgalar kristalin basit kristal hücrenin 2 katına sahip olurken, salınım yapan en uzun dalga boyunun da tüm kristalin boyutuna eşit olduğu görülmektedir. Bu dalgalar aynı zamanda, diğer tanelerle çarpışma ve enerji ve momentumlarını onlara iletme eğiliminde olan taneler gibi davranırlar. Atomların titreşim hareketinin enerjisi ölçülebildiğinden, çarpışmalarda, salınımların enerji kuantası (yani fonon) iletilir. Fonon terimi bazen salınım dalgalarını tarif etmede de kullanılır (ki bu isim ilk olarak Peierls tarafından ısı enerjisinin titreşen kuantalarına verilmiştir) .

Latis vibrasyonlarının ısıyı taşıyan hareketli dalgalar olduğu ilk olarak Debye tarafından açıklanmıştır. Buna göre 16 nolu denklemin kristalin malzemeler için de aynı şekilde yazılabileceği görülmüştür:

$$k = \frac{1}{3} c v l \quad (17)$$

Burada da v fononların ortalama hızını (ki burada salınım dalgalarının hızı olarak da kabul edilebilir), l fononların ortalama serbest yolunu, c ise kristalin birim hacminin ısı kapasitesini göstermektedir. Bazı amaçlar için termal direnç kavramının kullanılması daha yaygındır:

$$R = \frac{1}{k_p} = \frac{3}{c v l} \quad (18)$$

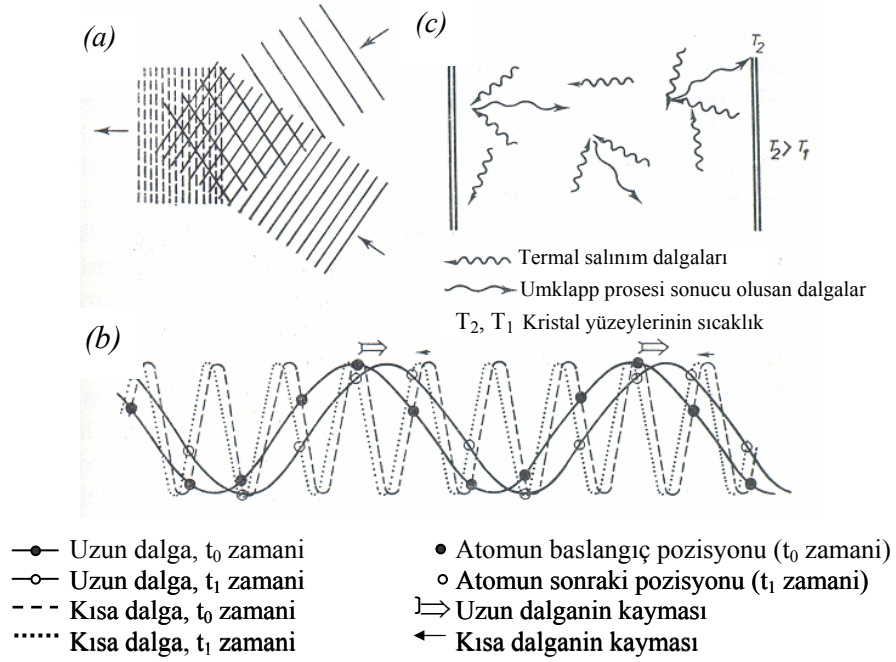
Ortalama serbest yolun tersi, $1/l$, aynı zamanda fonon-fonon saçılma faktörü olarak da bilinmektedir.

17 ve 18 nolu denklemlerinin kullanılmasında fononların dağılımı ve gazlardaki serbest çarpışma arasındaki farkın hesaba katılması önemlidir. Eğer kristallerdeki salınımlar harmonik olsaydı, bir fononun diğer bir fononla çarpışması mümkün olmayacaktı. Çünkü harmonik salınımlar dinamik olarak bağımsızdır. Ancak salınımlar harmonik değil ise etkileşim meydana gelecektir ki gerçek sistemlerde durum böyledir. Böylece devam eden iki salınım dalgası birbirine engel olabilir. Yüksek frekansa sahip iki dalganın karşılaşması, Şekil 1.8'de görülmektedir. Eğer bu iki dalganın etkileşimiyle, bunların kombinasyonundan yeni bir dalga meydana geliyorsa, bu, daha yüksek bir frekansa ve böylece orijinal dalgadan daha küçük dalga boyuna sahip olacaktır. Oysa bu durum, Şekil 1.9'a göre olanaksızdır çünkü dalga boyu birim hücrenin boyutundan daha küçük olamaz. Bu durum ancak, çarpışma sonucu oluşan dalgadan daha büyük bir dalga boyuna sahip ve tam ters yönde hareket eden bir alternatif dalga ile açıklanabilir (1.9/b). Bu tür bir prosese Umklapp Prosesi denir ve bu proses fononların yolunu uzatarak ısı enerjisinin kristal boyunca efektif yayılma süresini artırır. Gazların kinetik teorisine göre, enerjinin yayılma süresinin artması, çarpışma sayısını arttırarak, birim sürede tanelerin saçılımına neden olur ve de böylece ortalama serbest yol uzunluğu düşer. Bu durumda Umklapp prosesinin, fononların ortalama serbest yolunu azalttığı söylenebilir.

Katılarda direnç oluşturan diğer bir neden de yapıdaki hatalardır. Fononların hareketi, yapıya giren empürite atomlardan da etkilenir. Bu empürite atomlar, kristalin kendi doğasında mevcut olan atomlardan farklı ağırlığa sahip olduklarından, salınım dalgalarında bozukluğa yol açarlar. Çizgisel ve noktasal hataların etkisi, özellikle hatanın boyutu, fonon dalga boyu ile karşılaştırılabilir ölçüde büyük olduğu durumda kendini gösterir. Umklapp prosesi ve yapıdaki hatalarla çarpışmaya bağlı olarak meydana gelen ortalama serbest yoldaki azalma, pratikte daha kısa dalga boyuna (yada yüksek frekansa) sahip fononlarda kendisini gösterir.

Düşük sıcaklıklarda, termal enerji, uzun dalga boyuna sahip fononlarla iletilir. Yüksek dalga boyuna sahip fononlar pratikte hatalara bağlı olarak önemli bir saçılma uğramadığından, düşük sıcaklıklarda ortalama serbest yolları da uzundur, numune boyunca devam edebilir. 17 ve 18 nolu denklemlere bağlı olarak bu, yüksek iletkenlik veya çok küçük direnç demektir. Sıcaklık artışıyla birlikte yüksek frekansa ve düşük dalga boyuna sahip fononlar termal enerjinin taşınımında daha büyük rol oynamaya başlarlar. Böylece fononların ortalama serbest yolunu azaltan Umklapp prosesi ve hatalar sonucu saçılma miktarı artar.

Önemli olan diğer bir nokta da kristalin yapının anizotropisidir. Anizotropik yapıya sahip kristallerde termal iletkenliğin farklı kristalografik yönlerde değişiklik göstereceği açıktır. Termal genleşmeye bağlı olarak yapının anizotropisi genelde sıcaklıkla beraber azalır böylece termal iletkenliğin de anizotropisi sıcaklık artışıyla beraber azalır (zayıflar). Anizotropik yapının iletkenliğe etkisi 1.2.13. nolu kısımda daha ayrıntılı olarak ele alınacaktır. Cam gibi amorf katılarda düzenli bir yapının olmaması nedeniyle, empürite atomlar ve diğer hatalar sonucu meydana gelen saçılma, Umklapp prosesine göre daha baskındır. Empürite atomların yoğunluğu sıcaklığa bağlı olarak değişmediği için, bu tür katılarda fononların aldığı serbest yol da sıcaklığa bağlı değildir.



Şekil 1.9 (a) Salınım dalgalarını karşılaştıması; (b) “Umklapp” prosesi; (c) “Umklapp” prosesi sonucu oluşan termal salınım dalgalarının yayılım yönünün değişimi [37].

1.2.6. Foton iletkenliği

Isı transferinin bir başka yolu da bir önceki kısımda da değinildiği gibi, radyasyondur. Katı malzemelerde titreşim (vibrational) enerjisine ilaveten ve buna kıyasla çok az kabul edilebilecek oranda bir enerji türü daha vardır ki bu yüksek frekans elektromanyetik radyasyon enerjisidir. Toplam enerji ile karşılaştırıldığında çok küçük bir oranı oluşturduğu için ısı kapasitesi ve termal iletkenliğin tartışıldığı durumlarda genellikle ihmal edilir. Ancak, sıcaklığın 4üncü kuvveti ile doğru orantılı olduğundan yüksek sıcaklıklara çıkıldığında önem kazanır. T sıcaklığındaki bu enerji:

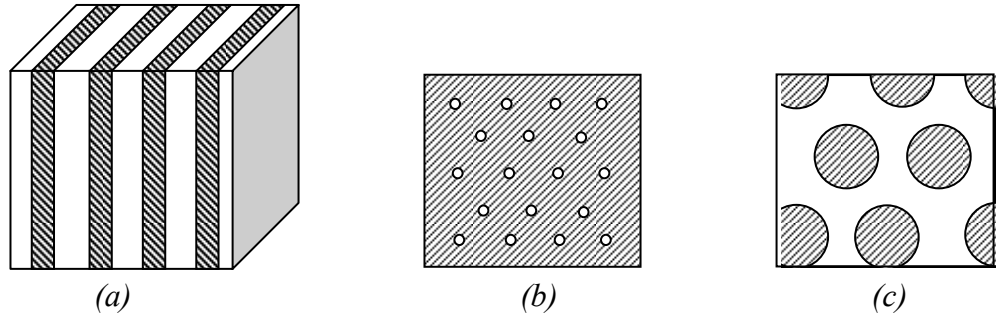
$$E_T = \frac{4 \sigma n^3 T^4}{c} \quad (19)$$

şeklinde tanımlanabilir.

1.2.7. Polikristallerin ve çok fazlı malzemelerin termal iletkenliği

Taneler ve fazlar arası sınırlarda fononlar önemli ölçüde saçılıma uğrarlar. Bu nedenle tek kristal malzemelerle karşılaştırıldıklarında polikristalin malzemelerin termal direncinin çok daha yüksek olması açıktır.

Çok fazlı malzemelerde ise durum daha da karmaşıktır. Şekil 1.10 farklı sistemleri göstermektedir.



Şekil 1.10. İki fazlı bir malzemede faz dağılım modelleri(a) Tabakalı model, (b) Sürekli fazın hacim kesrinin çok yüksek olduğu model, (c) Sürekli fazın daha küçük hacim fraksiyonuna sahip olduğu model [29,30].

İki farklı fazın paralel tabakalarından oluşan bir modelin (Şekil 1.10/a) termal iletkenliği, her bir fazın termal iletkenliğine ve ısı akışının yönüne bağlıdır. Eğer ısı akışı tabakalara paralel şekilde olursa ve sıcaklık gradyanı her iki fazda aynı olursa, bu paralel sistemlerin termal direncinin tersi, sistemdeki bileşenlerin termal direncinin tersinin toplamına eşittir.

$$\frac{1}{1/k_m} = \sum_{i=1} \frac{1}{1/k_i} \quad (20)$$

Burada $1/k_m$, toplam sistemin termal direnci, $1/k_i$ ise her bir tabakanın termal direncidir. İki bileşenli bir sistem için 20 nolu denklem şu şekilde yazılabilir:

$$k_m = V_1 k_1 + V_2 k_2 \quad (21)$$

Burada V_1 ve V_2 , 1 ve 2 fazlarının hacim kesirleridir. İki fazın iletkenliği birbirinden çok farklı ise ve ısı iletimi büyük oranda iletkenliği yüksek olan faz tarafından iletiliyorsa (2 nolu faz), bu durumda $k_m \approx V_2 k_2$ 'dir.

Eğer ısı akısı bu düzlemlere paralel değil, dik ise, bu durumda ısı akış yoğunluğu her bir tabaka boyunca aynı, fakat sıcaklık gradyanı her fazda farklı olacaktır. Sistemin (seri bağlı) toplam direnci ise:

$$\frac{1}{k_m} = \frac{V_1}{k_1} + \frac{V_2}{k_2} \quad (22)$$

olacaktır. Böylece sistemin termal iletkenliği:

$$k_m = \frac{k_1 \cdot k_2}{V_1 k_2 + V_2 k_1} \quad (23)$$

olacaktır. Bu durumda sistemin termal iletkenliği ağırlıklı olarak iletkenliği düşük olan faza bağlıdır; k_2 büyükse k_1 'e bağlıdır. Böylece $k_m = k_1 / V_1$ olur.

Şekil 1.10'da gösterilen modelde ikinci faz sistemde hacim kesri olarak %10'un altında görünmektedir. Eğer bu ikinci faz küresel şekle ve k_1 gibi bir termal iletkenliğe sahipse ve sürekli faz da k_2 iletkenliğine sahipse, iki fazlı böyle bir sistemin termal iletkenliği:

$$k_m = k_2 \frac{1 + 2V_1 \frac{1 - (k_2 / k_1)}{(2k_2 / k_1) + 1}}{1 - V_1 \frac{1 - (k_2 / k_1)}{(k_2 / k_1) + 1}} \quad (24)$$

olacaktır. Burada da V_1 , ilave fazın hacim kesrini göstermektedir. k_2 'nin, k_1 'den çok büyük olduğu durumlarda $\frac{k_2}{k_1} \gg 1$ ve

$$k_m \approx k_2 \frac{1-V_1}{1+(V_1/2)} \quad (25)$$

olacaktır. Tam tersi durumda ise $\frac{k_2}{k_1} \ll 1$ ve

$$k_m \approx k_2 \frac{1+2V_1}{1-V_1} \quad (26)$$

olacaktır. İki fazlı seramik sistemlerine tipik bir örnek gözenek içeren sistemlerdir. Düşük sıcaklıklarda gözenek içinde kalan gazın termal iletkenliği (k_1), katı fazdan (k_2) çok daha düşüktür. Eğer gözenekler ikinci (ilave) faz gibi düşünülecek olursa, bu durumda böyle bir sistemin termal iletkenliği 25 nolu denklemde verildiği gibi olur.

1.2.8. Isı Taşınım mekanizmaları ve ortalama serbest yol

Bir katıda ısı taşınımı iki ayrı mekanizma ile gerçekleşir:

- a) Elektriksel olarak yalıtkan malzemelerde ve yarı-iletkenlerde ısı taşınımı latis vibrasyonlarıyla gerçekleşir,
- b) Metallerde de ise ısı latis vibrasyonları dışında serbest haldeki elektronlarla iletilir. Her ne kadar makroskobik bir elektrik akımı olmasa da elektronlar katı içinde hareket eder ve ısıyı sıcaktan soğuğa taşırlar.

Metallerde her iki mekanizma da gerçekleşir ama baskın mekanizma ikincisidir (serbest elektronlarla taşınım).

Bünyenin termal iletkenliği fononların inelastik çarpışma ve saçılmaları (scattering) yada, kinetik teorisine benzer şekilde, fononların ilerleyebildiği ortalama serbest yola bağlı olarak belirlenir. Dielektrik katılardaki termal iletkenliğin mutlak sıcaklıkla ters orantılı olarak değiştiği ilk defa 1911 yılında Eucken tarafından gösterilmiştir [31]:

$$k \propto \frac{1}{T}$$

Latis vibrasyonlarının ısıyı taşıyan hareketli dalgalar olduğu Debye tarafından açıklanmıştır (Bkz. Bölüm 1.2.5). Latisin tamamen harmonik vibrasyon yapması durumunda fononların akışında hiçbir engel olmayacak ve böyle bir bünyede ortalama serbest yol ve termal iletkenlik sonsuz olacaktır. Gerçek bir bünyede ise, fononların ortalama serbest yolunu sınırlayan bazı saçılma mekanizmaları devreye girmektedir. Birden çok mekanizma olması durumunda, birkaç prosese bağlı olarak toplam ortalama serbest yol şu şekilde gösterilebilir [32-33] :

$$\frac{1}{l_t} = \frac{1}{l_1} + \frac{1}{l_2} + \dots \quad (27)$$

Burada l_t toplam ortalama serbest yolu ve l_x bağımsız proseslerin ortalama serbest yolunu göstermektedir.

Bütün gerçek latislerde harmoni bozukluğu gerçekleşir. Debye sıcaklığı (θ_D) üzerinde, harmonik olmayan vibrasyondan kaynaklanan saçılmaya bağlı ortalama serbest yolun, mutlak sıcaklıkla ters orantılı olduğu görülmüştür:

$$l \propto \frac{1}{T}$$

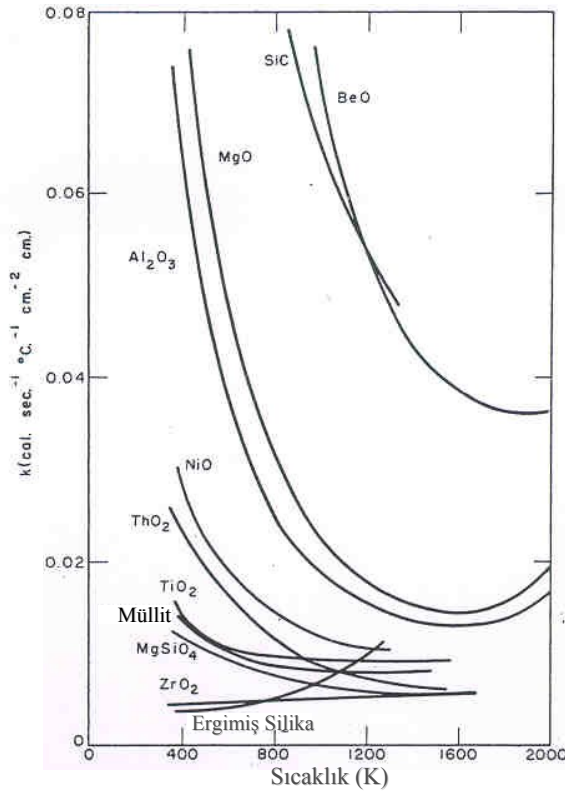
Bu sıcaklık aralığında kristalin malzemelerin spesifik ısı ve dalga hızı yaklaşık sabittir ve mükemmel bir kristalin malzemenin termal iletkenliği mutlak sıcaklıkla ters orantılı olacaktır. Böylece fonon-fonon saçılımına bağlı olarak, bir malzemenin termal iletkenliği o malzemenin bir temel özelliği olarak kabul edilebilir ve bu, latis iletkenliği olarak adlandırılmaktadır. Bir bünyede hatalar ve homojenite bozuklukları fononların saçılma merkezleri durumundadırlar ve böylece ortalama serbest yolu azaltmaktadırlar. Bu tür hataların toplam iletkenliğe etkisi, rölatif fonon-fonon saçılımına bağlı ortalama serbest yola dayanmaktadır. Empürite ve dislokasyon gibi atomik boyuttaki hataları, kristal sınırları ve porlar gibi daha büyük boyutlu hatalardan ayırmak gerekir.

1.2.9. Sıcaklık – Termal iletkenlik ilişkisi

Debye sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda ısı kapasitesi ve dalga hızı yaklaşık olarak sabittir ve fiziksel teorilere göre, kristalin dielektrik malzemelerde, ortalama serbest yolun, $1/T$ ile orantılı olduğu bilinmektedir. Böylece iletkenlik $1/T$ ile yada termal direnç, $r=1/k$, mutlak sıcaklıkla orantılıdır. Çok düşük sıcaklıklarda, uygun teorik hesaplamalar yapmak da mümkündür ancak Debye sıcaklığının altındaki orta sıcaklıklarda basit yaklaşımlar uygulanamaz ve iletkenliğin sıcaklığa bağlılığını teorik olarak açıklamak çok zordur.

Kristalin dielektrik malzemelerin aksine cam malzemeler rasgele latise sahiptir ve bu, ortalama serbest yolu, yaklaşık olarak ağ yapısı boyutları ile sınırlamaktadır. Sonuç olarak camların termal iletkenliği çok geniş bir sıcaklık aralığında ısı kapasitesine bağlıdır.

Bazı seramik malzemelerin termal iletkenlik değerlerinin sıcaklık ile değişimi Şekil 2.4'te verilmiştir.

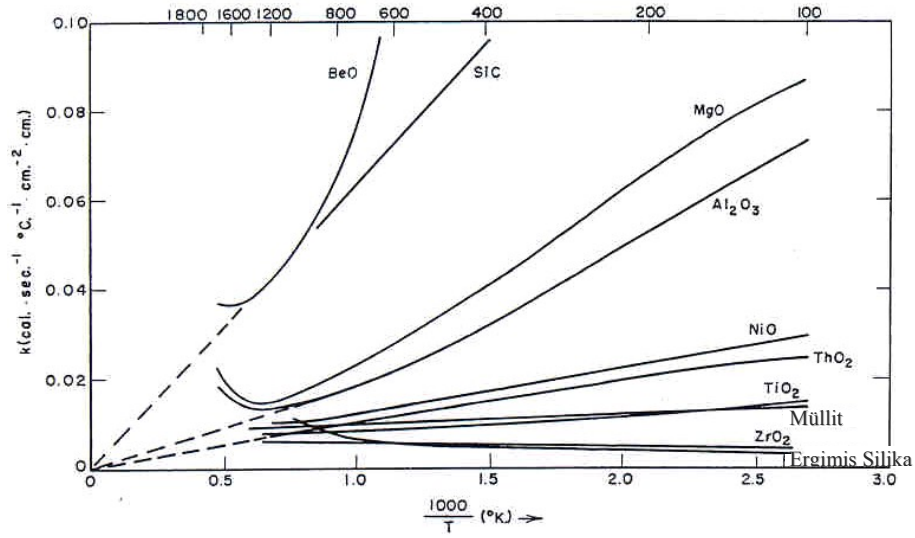


Şekil 1.11. Çeşitli tek fazlı polikristalin malzemelerin sıcaklığa karşılık termal iletkenlik değişimleri [33]

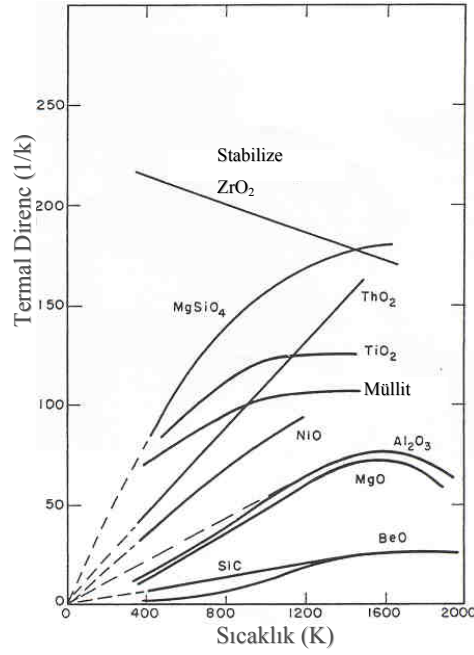
Daha iyi bir karşılaştırma $1/T$ 'ye karşılık k 'nin değişimini gösteren Şekil 1.12'de yapılmıştır ve lineer latisin sadece yaklaşık olarak mevcut olduğu açıktır. Sıcaklık-thermal direnç grafiği ise Şekil 1.13'de verilmiştir. Teoriye göre bu eğriler orijinden düz çizgiler halinde geçmelidir. Her ne kadar bu ilişki takip edilse de yada bazı malzemelerde yaklaşım yapılsa da, ergimiş silika, Al_2O_3 , MgO , BeO , TiO_2 , ZrO_2 , müllit ve $MgSiO_4$ için önemli sapmalar mevcuttur.

Bu malzemelerde ortalama serbest yolun büyüklüğünü (l) tahmin etmek için, 17 nolu denkleme göre sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplama yapılabilir. Isı kapasitesi değerleri literatürden bulunabilir. Yaklaşık dalga hızı değerleri de elastik modül ilişkisinden belirlenebilir:

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (28)$$



Şekil 1.12. Thermal iletkenliğin $1/T$ ile değişimi [33]



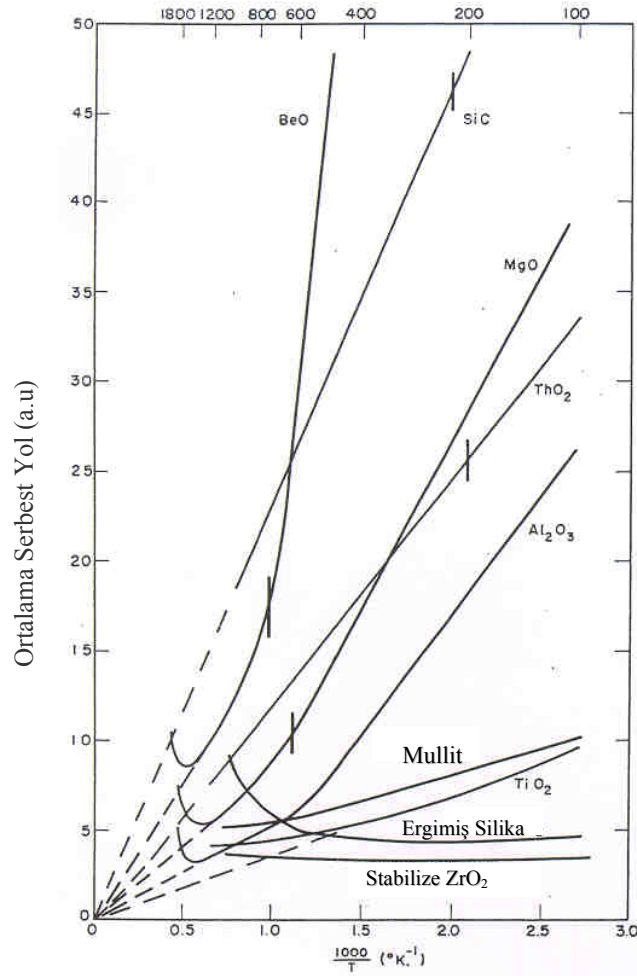
Şekil 1.13. Bazı seramik malzemelerin termal direnci (1/k) [33]

Polikristalin oksit malzemelerin statik ölçümleri, E'de 700-1000°C aralığında hızlı bir artış olduğunu göstermektedir. Kingery, metaller ve sodyum klorür tek kristal malzemeleri üzerine yapılmış olan önceki çalışmaları ışığında statik ölçümlerde yüksek sıcaklıklarda E'deki ani artışın tane sınırı gevşemesine ve sürünmeye bağlı olduğunu kabul etmiştir.

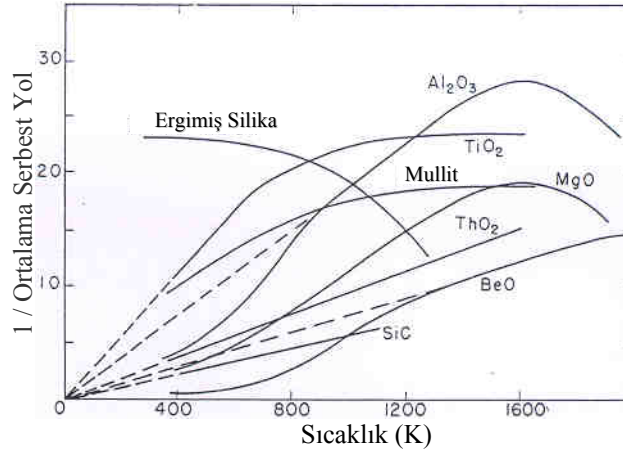
Kingery tarafından çeşitli sıcaklıklarda ortalama serbest yol için bulunan değerler Şekil 1.14'te verilmiştir. Ortalama serbest yolun tersi ise Şekil 1.15'dedir. Teorik yaklaşımlara göre bu ilişkiler lineer olabilir yada eğriler orijinden geçmelidir. Hesaplanan ortalama serbest yolun büyüklüğü için bulunan değerler, çok kesin olmamakla birlikte, 200-4 a.u aralığında değişmektedir.

Şekil 1.14'te görüldüğü gibi stabilize zirkonya ve ergimiş silikanın 400°C'ye kadar ortalama serbest yolu hemen hemen sabittir ve bulunan değer atomlar arası (interatomik) boşluk büyüklüğündedir. Her ne kadar stabilize zirkonya kübik latise sahip olsa da, stabilize edici iyonlar bu kübik yapıyı oldukça bozmaktadır. Yapıdaki bu karışıklık ilave bir termal direnç verecek kadar etkili (sıcaklıktan bağımsız olarak) olmalıdır ve baskın olan mekanizma budur. Yüksek termal iletkenliğe sahip oksit malzemeler (BeO, MgO, Al₂O₃) lineer 1/T ilişkisinden önemli ölçüde sapma gösterirler (Şekil 1.14). Debye sıcaklığının

yaklaşık değerleri Şekil 1.14'te dikey çizgiler olarak verilmiştir. Ortalama serbest yolun $1/T$ ile orantılı olduğu teorisi, Debye sıcaklığının üzerindeki sınırlı bir sıcaklık aralığında, doğruluğunu kanıtlamaktadır. Şekil 1.15'te görüldüğü gibi, Debye sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda ortalama serbest yolun tersi, sıcaklıkla orantılıdır ve teorik olarak beklendiği gibi orijinden geçmektedir. Daha düşük sıcaklıklarda bu ilişkiden sapma, iletkenliği artırma yönündedir.



Şekil 1.14. Bazı seramik malzemelerin çeşitli sıcaklıklardaki ortalama serbest yolu [33]



Şekil 1.15 Sıcaklığa karşılık ortalama serbest yolun tersi [33]

1/T'ye karşılık ortalama serbest yolda lineer azalmadan diğer bir sapma müllit ve TiO₂'te görülmektedir (Şekil 1.14). Burada ortalama serbest yol yüksek sıcaklıklarda neredeyse sabit hale gelmektedir. Bu sıcaklıklarda ortalama serbest yol 5 a.u'e kadar düşmüştür. Eğer lineer azalma devam etseydi, ergime sıcaklığının çok altında bir sıcaklık olan 1600°C'de 2 a.u'e ulaşabilirdi. Bu değer latisteki atom boşluğundan oldukça küçüktür ve bu da fiziksel olarak mümkün değildir.

Lineerlikten diğer bir önemli sapma da ergimiş silika, Al₂O₃, MgO ve BeO'te yeterince yüksek sıcaklıklarda termal iletkenlikteki artışta görülmüştür. Bu artış, belli miktarda enerjinin radyasyon ve numunenin re-radyasyonu ile iletildiği radyant ısı transferine dayandırılır. Etkili “radyasyon” iletimi sıcaklığın küpü ile orantılı olacaktır ve şu şekilde ifade edilebilir:

$$k_{\text{radyasyon}} = \frac{8 \sigma T^3}{a + 2 s} \quad (29)$$

Burada σ , radyasyon sabiti; T, mutlak sıcaklık; a, absorpsiyon ve s malzemenin birim kalınlığının saçılmasını göstermektedir.

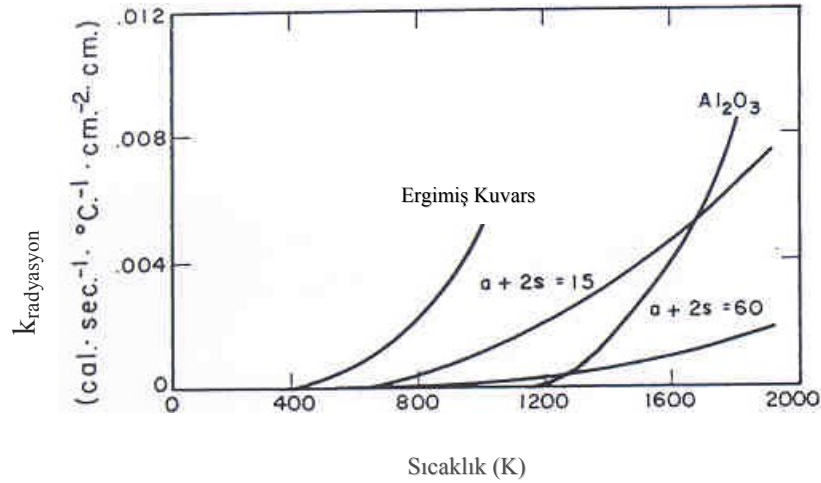
Şekil 1.16'daki eğriler ergimiş silika ve Al₂O₃'nin ölçülen ve eşitlikten hesaplanan radyasyon iletimini göstermektedir.

Genel olarak hesaba katılması gereken sıcaklığa bağlı bir diğer değişken de gözeneklerin etkisidir. Oldukça küçük boyuttaki gözeneklerde, sıcaklığa

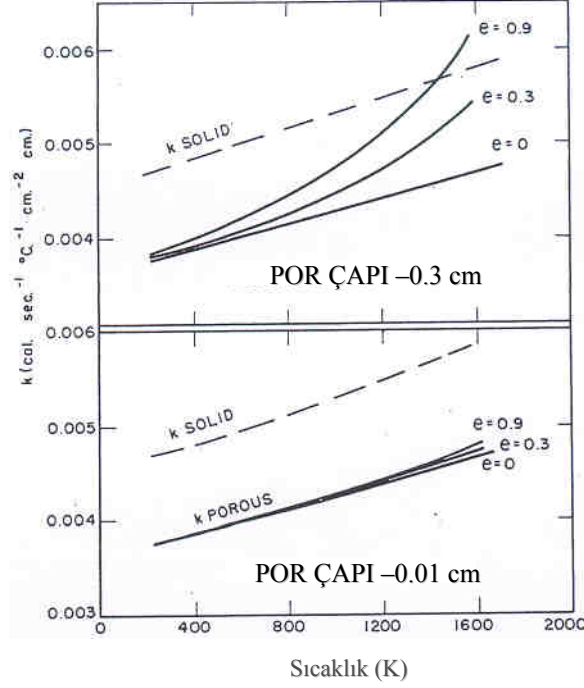
bağılılığı gözenek boyunca radyasyon ile tespit edilmiştir. Küresel gözeneklere sahip malzemelerin iletkenliği için daha önce geliştirilmiş olan ilişkiye göre:

$$k_{poroz} = k(1 - p) + \frac{p}{1 - p + \frac{3kp}{8e\sigma dT^3}} \quad (30)$$

Burada e , emissivite; σ , radyasyon sabiti; p , por fraksiyonu d ise por yarıçapını simgelemektedir. Şekil 1.17, 0.01 cm ve daha küçük boyutlu porlar için radyasyonun etkisinin çok az olduğunu göstermektedir. Ancak 0.3 cm çapındaki gözenekler için bu önem kazanmaktadır çünkü emissivitenin artışıyla beraber önemli bir artış olduğu görülmektedir.



Şekil 1.16. Termal iletkeniğin radyasyon komponenti [33]



Şekil 1.17. %20 porozite içeren ZrO_2 numunesinde çeşitli emissivitelere bağlı termal iletkenlik [33]

Hangi koşulda olursa olsun, ısı akısına bağlı bütün genel sıcaklık çalışmalarında radiant enerji transferinin hesaba katılması gerektiği açıktır.

Yüksek sıcaklıklarda öneminin arttığı düşünülen bir diğer faktör de yüksek elektriksel iletkenliğe bağlı olan elektronik termal iletimin etkisidir. Bu konuda çok az sayıda olan literatür datası da Wiedemann-Franz Kanununun yarı iletkenlerin elektronik iletimine dayanmaktadır:

$$\frac{k_e}{\sigma T} = 0.536 * 10^{-8} \quad (31)$$

Burada da σ , elektrik iletkenliğini ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$); t ise mutlak sıcaklığı göstermektedir.

Kingery'nin yürütmüş olduğu çalışmalar, termal iletkenliğin sıcaklığa bağlılığını etkileyen parametrelerin şunlar olduğunu göstermiştir [33]:

- Radyant enerji yayını (transmission)
- Latis boyutlarına bağlı olarak ortalama serbest yolun büyüklüğü

- Debye sıcaklığı
- Porozite
- Emissivite
- ve bazı durumlarda elektriksel iletkenlik

Sonuç olarak, termal iletkenlik değerlerinin yüksek sıcaklıklara ekstrapolasyonunun güvenilir olmadığı deneysel olarak ispatlanmıştır.

1.2.10. Termal iletkenlik ölçüm metodları

Bir malzemenin termal iletkenliği beş farklı metod ile ölçülebilir[34]:

1. Radyal ısı akış metodu
2. Kalorimetre metodu
3. Sıcak tel metodu
4. Koruyucu hot-plate metodu
5. Flash metodu

Bir malzemenin termal iletkenliğinin, κ , kararlı hal metodları kullanılarak, bir sıcaklık gradyanına (∇T) bağlı olarak ısı akısının (ϕ) incelenmesiyle belirlendiğine Bölüm 1.2.2’de değinilmiştir. Kararlı hal metodları dışında dinamik ölçüm metodları da mevcuttur. Bu tür ölçümler için numune boyunca sıcaklık dağılımı süreye bağlı olarak değişir.

Radyal ısı akış metodu ile termal iletkenlik ölçümünde eksenel ısı akısının elimine edilmesi dikkat edilmesi gereken bir husustur. Bu akış , numunenin altına ve üstüne koruyucu ısıtıcılar konulması ile minimize edilir.

Kalorimetre metodu radyal ısı akış metoduna göre daha eski bir tekniktir ve termal iletkenlik ölçümü için ASTM standart testlerindendir (C201). Bu metodun güvenilirliği çok yüksektir ancak kararlı hal şartlarını sağlamak için uzun saatler hatta günler gerektiğinden, T ’ye karşılık κ ’yı ölçmek haftalarca sürebilmektedir.

Sıcak tel metodunda ince bir refrakter tel (platin yada nikrom) aynı iki refrakter plaka arasına yerleştirilerek ölçüm yapılır. Sabit bir elektrik gücü, tel vasıtasıyla onu çevreleyen refraktere iletilir ve telin sıcaklığı takip edilir. Eğer refrakter yüksek termal iletkenliğe sahipse, tel sıcaklığı daha düşük olurken, yalıtkanlığı yüksek bir malzeme olması durumunda tel sıcaklığı daha yüksek olacaktır.

Koruyucu hot-plate metodu, disk şeklindeki numunelerin termal iletkenliğinin, kararlı hal eksenel ısı akışı ölçümü esasına dayanır. En doğru termal iletkenlik ölçümü tekniklerinden biri olarak kabul edilir. (ASTM standardı, C177).

Termal iletkenliğin Flash metoduyla ölçülmesi, spesifik ısı ve yoğunluğun bilindiği malzemelerde termal yayılmanın (difüzyonun) ölçülmesi prensibine dayanır. Flash metodu, disk şeklindeki numunenin ön yüzü tarafından absorbe edilen yüksek şiddette enerjiye sahip kısa sinyaller gerektirmektedir. Bu parlak enerji kaynağı (xenon) flash lambası, lazer yada elektron olabilir. Ön yüzey tarafından absorbe edilen enerji arka yüzeye (kondüksiyon ve daha yüksek sıcaklıklarda radyasyon ile) iletilir.

Foto/lazer flaş metodunda termal dengede olan bir kısmı ısıtılır. Isı sinyali numune boyunca hareket edecek ve numunenin arka kısmına ulaşacaktır. Buradaki sıcaklık artışı, zamanın bir fonksiyonu olarak görüntülenir. Sinyalin yada flaşın numuneye penetre olmayan ani ve homojen dağılımı için th kalınlığına sahip arka yüzeyin sıcaklık değişimi, maksimum sıcaklığa (T_{max}) bağlı olarak şu şekilde açıklanmaktadır:

$$\frac{T(th,t)}{T_{max}(th,t)} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp - \left[\frac{n^2 \pi^2 a t}{th^2} \right] \quad (32)$$

Eğer arka yüzeyin maksimum sıcaklığının yarısına erişme süresi, $t_{1/2}$, iki sinyal arasındaki bekleme süresinden (τ) daha uzunsa, termal yayılabilirlik şu denklige eşittir:

$$a = 1.37 \frac{th^2}{\tau^2 t_{1/2}} \quad (33)$$

Bu formül, foto/flash cihazıyla termal yayılabilirliğin ölçümünde kullanılan temel formüldür. Daha kesin sonuçların eldesi için ise, sonlu sinyal zamanı ve ısı kaybı düzeltmeleri uygulanmaktadır.

ASTM standartlarında katıların termal yayılabilirliğinin flash metodu ile ölçümünde standart test metodu E1461-01 kodu ile açıklanmıştır. Bu metot ile homojen malzemelerin 75-2800K arası sıcaklıkta, 10^{-7} - 10^{-3} m²/s aralığında termal yayılabilirlikleri yüksek güvenilirlikte ölçülebilmektedir. Özellikle % 100 yoğun malzemelerin ölçümünde uygulanır ancak bazı durumlarda gözenekli numunelerle de kabul edilebilir sonuçlar elde edilebilmektedir. Gözenegin büyüklüğü, şekli ve dağılımı termal yayılabilirliği etkileyeceğinden, böyle malzemelerin ölçümünde daha hassas davranılması gerekmektedir. Ayrıca bu metot, referans malzeme kullanımını gerektirmediği için mutlak ölçüm metodudur. Ancak kullanılan cihazın performansının değerlendirilmesi için, referans malzemelerin de denenmesi tavsiye edilmektedir [35].

1.2.11. Oksit dışı sistemlerde termal iletkenlik

Termal iletkenlik özellikle teknik seramiklerde pek çok kullanım alanı için çok önemli bir malzeme özelliğidir. Örneğin elektronik cihazlarda altlık olarak kullanılan malzemelerde düşük elektrik iletkenliğiyle yüksek termal iletkenlik kombinasyonunun yapılması gerekmektedir. Al₂O₃, termal iletkenliği 25 Wm⁻¹K⁻¹ olan standart bir seramik altlık malzemesidir [36]. Daha yüksek termal iletkenlik istenen uygulamalarda termal iletkenliği 250 Wm⁻¹K⁻¹ olan BeO kullanılmaktadır [36]. Ancak BeO'nin toksik olması ve termal iletkenlik 50 ile 280 Wm⁻¹K⁻¹ arasındaki AlN ile yerinin doldurulması gündeme geldiğinden, bu malzemeye olan ihtiyaç azalmaktadır [36]. Kovalent bağ karakterinin artması ve yapı düzenliliği arasında doğrudan bir bağlantı olduğundan, kovalent bağlı oksit dışı seramiklerin termal iletkenlik amaçlı kullanımları gün geçtikçe ilgi kazanmaktadır.

Yüksek fonon iletimine sahip bir malzemenin şu özelliklere sahip olması beklenir[37]:

- Basit yapı
- Düşük atom ağırlığı
- Kuvvetli kovalent bağ
- Düşük anharmoniklik
- Yüksek saflık

Genellikle elmas benzeri basit kristal yapılar, yüksek fonon termal iletimi gösterirler. Çizelge 1.2, elmas ve benzeri yapıdaki bazı malzemelerin termal iletkenlik değerini (κ) [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$] göstermektedir.

Yüksek latis iletkenliğinin elde edilmesi için yukarıda belirtilmiş olan gereksinimler göz önünde bulundurulduğunda basit elmas yapısına sahip olan karbonun (12) düşük atom ağırlığı ve kuvvetli kovalent bağa sahip olması nedeniyle en yüksek termal iletkenliği göstermesi şaşırtıcı değildir. Elmas yapısına sahip olan Si ve Ge gibi diğer IV. grup elementlerinde atom ağırlığının artması ve kovalent bağ mukavemetinin azalmasıyla termal iletkenlik azalmaktadır. Aynı şekilde, ikili sistemler de (IV-IV, III-V, II-IV, IV-V) kristal yapıdaki karmaşıklığın artması, bağların kovalent karakterinin azalması ve çoğu zaman ortalama atom ağırlığının azalmasının bir sonucu olarak elmasa göre daha düşük termal iletkenlik değerine sahip olsalar da yine de oldukça yüksek kabul edilebilecek termal iletkenlik göstermektedirler (Çizelge 1.2).

1.2.12. Si_3N_4 Seramiklerinin Termal İletkenliği

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün oda sıcaklığındaki termal iletkenliği 10-180 W/m.K arasındadır. Bu malzemenin termal iletkenlik özelliğinin gelişmesi incelendiğinde şu sebepler ön plana çıkmıştır [38]:

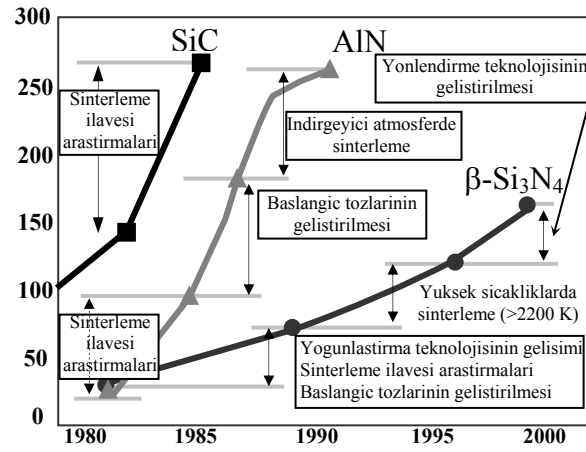
1. Yoğunlaşma teknolojisindeki gelişme, etkili sinterleme ilavelerinin araştırılması ve başlangıç tozlarının özelliklerinin iyileştirilmesi,
2. Yüksek sıcaklıklarda sinterleme ($>2200\text{ K}$),
3. Yönlendirme tekniklerinin geliştirilmesi.

Çizelge 1.2. Bazı tekli ve ikili malzemelerin oda sıcaklığı termal iletkenlik değerleri [37]

Tekli Sistem		κ [Wm ⁻¹ K ⁻¹]	İkili Sistem		κ [Wm ⁻¹ K ⁻¹]
IV	C (elmas)	2000	IV-IV	SiC	490
	Si	160	III-V	BN	1300
	Ge	60		(kübik)	350
				BP	285
				AlN	130
				AlP	130
				GaN	100
			II-VI	GaP	370
				BeO	

Şekil 1.18, Si₃N₄'ün termal iletkenliğinin, 1980-2000 yılları arasındaki gelişimini SiC ve AlN ile karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Buna göre ilk aşamada yoğunlaşma tekniklerindeki gelişimin ön plana çıktığı görülmektedir. Çünkü Si ve N arasındaki kuvvetli kovalent bağ nedeniyle yoğun malzeme eldesi kolay değildir. Reaksiyon bağlama, basınçsız sinterleme, yüksek basınçta sinterleme, kapsüllü HIP ve GPS gibi sinterleme teknikleri geliştirilmiş ve Si₃N₄'ün yoğunluğunun artırılması çalışmaları yapılmıştır. RBSN dışındaki tekniklerle yoğun malzeme eldesi mümkündür. Buna göre farklı sinterleme teknikleri uygulanmış Si₃N₄'lere ait termal iletkenlik değerleri Çizelge 1.3'te verilmiştir.

1980'li yılların başından itibaren çeşitli toz sentezi metotlarının geliştirilmesiyle, yüksek saflıkta (> %99) ve yüksek yüzey alanına sahip tozların başarılı bir şekilde üretimi gerçekleşmektedir. Böylece yüksek yoğunluklara daha düşük sinterleme sıcaklıklarında ulaşması ve iletkenliğin artması gündeme gelmiştir.



Şekil 1.18. SiC, AlN ve Si₃N₄ seramiklerinde 1980-2000 dönemleri arasında termal iletkenliğinin gelişimi [38]

Çizelge 1.3. Çeşitli yöntemlerle sinterlenmiş Si₃N₄'lere ait termal oda sıcaklığı iletkenlik değerleri [38]

Sinterleme Tekniği	Termal İletkenlik (W/m.K)
RBSN	17
HPSN	30
Kapsüllü-HIP	72
GPS	80

Uygun sinterleme ilavelerinin tespit edilmesinde başlangıçta çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucu Al₂O₃, Y₂O₃ veya nadir toprak oksitlerinin, Si₃N₄'ün yoğunlaşmasında etkili olduğu bulunmuştur. Birinci kısmında da belirtildiği gibi, yapılan bu ilaveler Si₃N₄'ün yüzeyindeki SiO₂ tabakasıyla reaksiyona girerek sıvı faz oluşturarak yoğunlaşmayı sağlamaktadırlar. Ancak yapılan bu ilavenin türü, farklı termal iletkenliklere neden olmaktadır. Bunun nedeni, sinterleme ilavelerinin, α'dan β'ya dönüşümü ve kristal hataların (ss) oluşumunu etkilemesidir. Farklı ilavelerle yoğunlaştırılmış çeşitli Si₃N₄ seramiklerine ait oda sıcaklığı termal iletkenlik değerleri Çizelge 1.4'te görülmektedir. Bu sonuçlara göre Y₂O₃ ideal bir ilavedir. Bunun nedeni de α→β dönüşümünü ivmelendirmesi ve katı çözelti oluşturmamasıdır.

Çizelge 1.4. Farklı dopantlarla yoğunlaştırılmış Si_3N_4 'lere ait oda sıcaklığı termal iletkenlik değerleri [39]

Sinterleme İlavesi	Termal İletkenlik (W/m.K)
Al_2O_3	16
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$	27
Y_2O_3	72
Dopant yok	30

Şekil 1.18'e göre ikinci aşamadaki iletkenlik artışı yüksek sıcaklık sinterlemesine bağlıdır (>2200 K). GPS'te uygulanan yüksek N_2 basıncı, Si_3N_4 'de dekompozisyonu engeller ve böylece yüksek sıcaklıklara çıkmaya imkan verir. Ayrıca pişme sıcaklığının artmasıyla beraber ince matriks yapı içinde büyük çubuksu tanelerin oluşumu da sağlanır. Bunun sonucunda da termal iletkenlik artar. Hirosaki ve arkadaşları, 2273 K'de GPS uygulaması ile 120 W/m.K iletkenlik değerine sahip $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ üretmişlerdir [39].

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin oriyantasyonunun da iletkenliği önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür ve bu, Şekil 1.18'de, iletkenliğin artmasında üçüncü basamak olarak tanımlanmıştır. Hirao ve arkadaşları $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ çekirdekler kullanarak şerit döküm tekniği ile yönlendirilmiş $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ üreterek, 2123 K'de 66 saat sinterlemeye tabi tutmuşlar ve sonuç olarak döküm yönüne paralel yönde 120 , dik yönde ise 60 W/m.K termal iletkenlik değerlerine ulaşmışlardır [40]. Daha yüksek anizotropiye sahip malzemeler ise şerit döküm ve 2773 K'de HIP uygulaması ve visker ile ekstrüzyon ve GPS uygulamaları ile elde edilmiş ve böylece paralel yönde 162 , dik yönde ise 85 W/m.K termal iletkenlik gözlenmiştir [41]. Oda sıcaklığındaki iletkenlik ve sıcaklığa bağlı olarak iletkenliğin değişimi; sinterleme ilavesi türü, şekillendirme tekniği ve sinterleme tekniği gibi üretim parametrelerine önemli ölçüde bağlıdır. Buna göre bir değerlendirme yapacak olursak, en yüksek iletkenliğe, Y_2O_3 ilavesi ve tanelerin yönlendirilmesi ile ulaşılabilceği bilinmektedir.

1.2.13. Si₃N₄ seramiklerinde termal iletkenliği etkileyen parametreler

Silikon nitrürün termal iletkenliği geniş bir aralıkta değişim gösterdiğine bir önceki kısımda değinilmiştir. Bu değişime neden olan faktörler şu şekilde sıralanabilir:

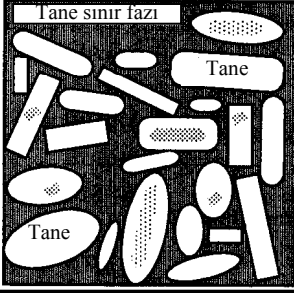
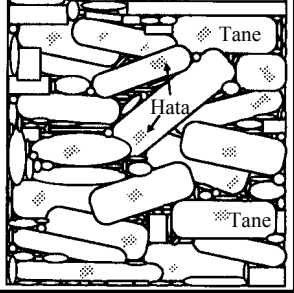
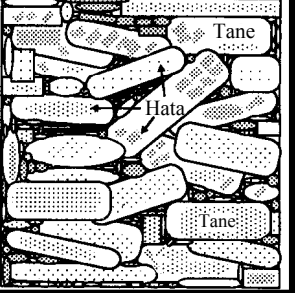
a. Kristal hataların etkisi

Termal iletkenlik mekanizmasının anlaşılabilmesi için farklı aşamalarda iletkenliği kontrol eden faktörlerin tartışılması gerekir. Si₃N₄ seramiklerinde, tıpkı SiC ve AlN’de olduğu gibi ısı transferindeki baskın mekanizma fonon transferidir. Şekil 1.19, oksit dışı seramiklerdeki termal iletim modellerini göstermektedir. Burada, düşük iletkenliğe sahip tane sınır fazının ve tane içindeki hataların değişimine bağlı olarak meydana gelen değişimler açıklanmaktadır.

Tane sınır fazının yapıda çok olması durumunda termal iletkenlik bu faza bağlı olarak değeriendirilir (Şekil 1.19, I nolu durum), çünkü sinterlenmiş olan oksit dışı seramiklerde tane sınır fazının termal iletkenliği oldukça düşüktür. Tane sınır fazı miktarı az olan ve düşük oranda kristal hata içeren tanelerden oluşan bir seramik sisteminde iletkenliği kontrol eden mekanizma tane boyutudur (tane-tane temas sayısı). Bu, II nolu durumdur. Diğer taraftan, az miktarda tane sınır fazı ancak yüksek oranda hata içeren tanelerden oluşan bir sistemde, iletkenlik büyük oranda kristal hataların miktarına bağlıdır (III nolu durum). Oksit dışı seramiklerde genel olarak tane sınır fazı miktarı hacimce % 10’un altında olduğundan, II ve III nolu termal iletim modelleri Si₃N₄ ve diğer oksit dışı seramiklerdeki muhtemel termal iletim modelleridir. Ancak oksit dışı sistemlerde kristal hatalara yoğun olarak rastlandığından III. model en yaygın kabul gören modeldir.

Noktasal, çizgisel ve düzlemsel hatalar yapı içindeki kristal hatalar olarak bilinmektedir. Si₃N₄’de O ve Al çözünmesi noktasal hata, dislokasyonlar çizgisel hata ve katı çözeltili oluşumu da düzlemsel hata olarak bilinmektedir. Watari [38], noktasal hataların sayıca çok daha fazla olmaları nedeniyle Si₃N₄ seramiklerinde termal iletkenliği etkileyen en önemli faktörün noktasal hatalar olduğunu açıklamıştır. Dolayısıyla, Watari ve arkadaşları tarafından Si₃N₄’ün termal

iletkenliğinin artırılması için yapılmış olan çalışmalarda noktasal hataların giderilmesine yönelik çalışmalar ağırlık kazanmıştır.

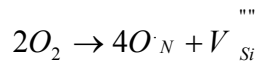
Durum	I	II	III
Tane Sınır Fazı Miktarı	Çok	Az	Az
Tanedeki Kristal Hatalarının Yoğunluğu	—	Çok Az	Çok
Mikroyapı			
Kontrol Eden Faktör	Tane Sınır Fazı Miktarı	Tane Boyutu (tane-tane temas sayısı)	Tane İçindeki kristal hatalarının türü ve sayısı

Şekil 1.19. Oksit dışı seramiklerde termal iletim modelleri [38]

Sistemdeki Al_2O_3 artışıyla birlikte termal difüzivitenin azaldığı ilk olarak Lange ve arkadaşları tarafından tespit edilmiştir [42]. Bu çalışmada molce %25.5-57.8 oranında Al_2O_3 ilavesinin, termal difüziviteyi 0.078'den 0.002 cm^2/s 'ye düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin SiAlON katı çözeltisi oluşumundan kaynaklandığı bilinmektedir.

Kuriyama ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmalarda Al_2O_3 ve AlN ilave edilerek yüksek oranda Al içeren sistem, hiç Al içermeyen, sadece MgO ile yoğunlaştırılmış silikon nitrür sistemiyle karşılaştırılmıştır [43]. Al içeren sistemin Mg içeren sistemden daha düşük difüziviteye

Latis oksijeninin iletkenlik üzerine etkisi ise Kitayama ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [44-45]. Oksijenin yapıya girişi, Si boşlukları oluşturmaktadır:



Yük dengesine göre:

$$\left[V_{Si}^{''''} \right] = \frac{1}{4} [O_N] \quad (34)$$

Termal dengedeki bir Si₃N₄ latisinde Si ve N boşlukları oluşmaktadır:

$$null \longrightarrow 3 \left[V_{Si}^{''''} \right] + 4 \left[V_N^{''''} \right]$$

bu eşitliklerin birleştirilmesiyle:

$$\left[V_N^{''''} \right] = \left\{ \frac{K}{(1/4 [O_N])^3} \right\}^{1/4} \quad (35)$$

K burada 3 nolu denklem için sabittir. Bu denklem latis içinde oksijen miktarının artmasının azot boşluklarını azalttığını ifade etmektedir ve bu durum Kitayama ve arkadaşları tarafından deneysel olarak desteklenmiştir. Azot boşlukları bu çalışmada elektron spin rezonansı ile ve latis oksijen içeriği de sıcak gaz çıkışı ile tespit edilmiştir.

b. Anizotropinin etkisi

Yönlenmiş Si₃N₄ seramiklerinde önemli ölçüde termal anizotropi görülmektedir. Yapılan çalışmalar, a yönünde 85, c yönünde ise 162 W/m.K iletkenliğe sahip, yani termal anizotropi oranı (c/a) yaklaşık 2 olan Si₃N₄ üretilbildiğini göstermiştir. Dolayısıyla Si₃N₄ tanelerinin düzenli dizilimi ile yüksek anizotropik iletkenliğe sahip malzeme üretilbilmiştir [40, 41]. Sonuç olarak, Si₃N₄ seramiklerinin termal iletkenlik davranışının iyileştirilmesi için, kristal hataların uzaklaştırılmasının dışında, yüksek oryantasyona sahip tanelerden oluşan sistemlerin üretilmesi önemlidir.

Büyük taneler, küçüklerden daha büyük “çökelme-büyümesi” alanına sahiptir ve böylece daha az hata konsantrasyonuna sahip olarak daha yüksek difüzivite değeri gösterirler. Pek çok silisyum nitrür tanesinin çekirdek bölgesinde

doğal olarak yüksek dislokasyon yoğunluğu vardır. Sıvı faz sinterlemesi süresince, iç kısma çökelen malzeme karşılaştırıldığında daha az dislokasyona ve daha yüksek iletkenliğe sahiptir.

c. İkinci fazın etkisi

Ziegler ve arkadaşları [46] toplam tane sınır fazı miktarının difüziviteye etkisini incelemiştir. Yoğunlaştırma amacıyla kullanılan MgO'in miktarının ağırlıkça % 1 ile 10 arasında değişmesiyle meydana gelen değişim takip edilmiştir. Buna göre difüzivitenin % 3 MgO ilavesine kadar arttığı ancak bu değerden sonra kararlı bir şekilde azaldığı görülmüştür. Başlangıçta görülen artış yazarlar tarafından yoğunlaşmaya bağlı olarak açıklanmıştır. Difüzivitede daha sonra meydana gelen azalma ise düşük difüziviteye sahip olan camsı tane sınır fazı miktarındaki artış sonucu meydana gelmiştir.

Tane sınır fazının etkisi daha sonra 1981 yılında Tsukuma ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [47]. Çeşitli sinterleme ilaveleri (MgO, Al₂O₃ ve Y₂O₃) içeren ve hiç ilave oksit ilave edilmemiş ve sıcak presleme ile yoğunlaştırılmış numunelerin difüzivite ve iletkenlikleri incelenmiştir. Sonuçlar, 0.06 cm²/s difüzivite ve 14 W/m.K iletkenlik değeri ile en kötü sonuçların Al₂O₃ içeren sistemlerde elde edildiğini göstermiştir. Ve yine elde edilen sonuçlar, Al₂O₃ kullanılmaması durumunda, tane sınır fazının termal iletim özelliğini önemli ölçüde etkilemediğini göstermiştir.

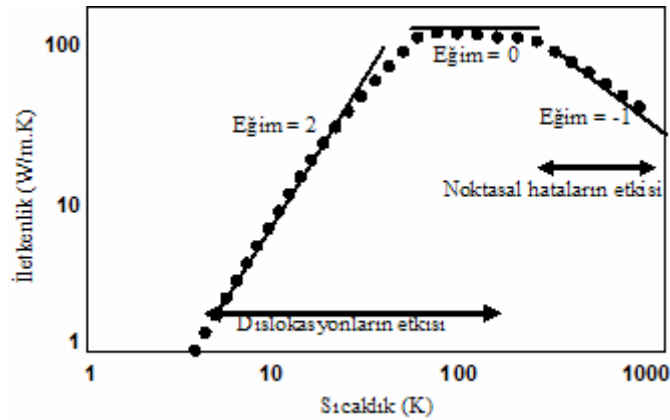
Termal iletkenliği arttırmak için tane sınır fazı kristalin hale getirilebilir [48]. z=0.4 olan bir β-SiAlON malzemesinde ağırlıkça %10 civarındaki amorf tane sınır fazının kristalleştirilmesi, termal difüzivite değerini %10 arttırmıştır.

Diğer bir çalışmada ise, yüksek termal iletkenliğe sahip Y₂O₃-Nd₂O₃ ilaveli silikon nitrür üretmek için gaz basınçlı sinterleme yapılmıştır. Yüksek sıcaklıkta ısıl işlem sonucunda tane büyümesi gerçekleşerek ikili tane birleşme bölgelerinde azalma meydana gelmiş ve bu durum da termal iletkenlikte artış meydana gelmiştir. İkili tane birleşme bölgelerinde azalma, morfolojik etkinin sürekli filminden daha az olduğu üçlü bölgelerde daha büyük hacimde malzeme oluşumuna neden olmaktadır [49].

d. Sıcaklığın etkisi

Hirai'nin çalışmasında CVD ile üretilmiş Si_3N_4 'lerin difüzivite, sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir [50]. Amorf malzemelerin, yüksek düzensizliğe sahip malzemeler olarak, sıcaklığa daha az bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Difüzivite değerleri ve 1.2.5. *Fonon iletkenliği* kısmında verilmiş olan 17 nolu eşitlikten yararlanarak fononların ortalama serbest yolunu tespit etmişlerdir. Fonon hızı olarak $9.2 \cdot 10^5$ cm/s kabul edilerek, amorf malzemeler için $\sim 3\text{\AA}$ ortalama serbest yol değerine ulaşmışlardır.

Watari ve arkadaşlarının daha yakın bir zamanda yaptığı bir çalışmada, termal iletkenliğin sıcaklığa bağlı olarak değişimi incelenerek, Si_3N_4 'de hataların rolü irdelenmiştir [51]. Bu çalışma daha önce Klemens tarafından sunulan iletkenlik-log sıcaklık temeline dayanmaktadır [52]. İletkenlik-log sıcaklık grafiğindeki değişen eğim, birincil saçılım mekanizması hakkında bilgi vermektedir. Noktasal hatalar yaklaşık -1 eğim değeri verirken, diğer saçılım mekanizmalarından 0 dislokasyon merkezlerini, 1 dizilim hatalarını, 2 dislokasyonların etrafında oluşan gerilme bölgelerini ve 3 ise tane sınırını ifade etmektedir. Numunelere HIP uygulanarak tane büyümesi sağlanmış ve tane sınırı saçılımının mevcut olmadığı bu çalışmada tespit edilmiştir. Baskın olan fonon saçılım mekanizmasının sıcaklığa bağlı olarak değiştiği görülmüştür (Şekil 1.20). Buna göre saçılıma neden olan faktörler 40 K'in altındaki sıcaklıklarda dislokasyonların gerilme bölgeleri, 80-180 K arasında dislokasyon merkez saçılımı ve 300-1000K arasında ise noktasal hatalardır.



Şekil 1.20. İletkenlik-Sıcaklık grafiğinde baskın saçılım mekanizmaları [51]

e. Mikroyapının Etkisi

Silisyum nitrürün termal iletkenliği, çubuksu β taneleriyle çekirdeklendirilerek arttırılabilmektedir. Çubuksu tanelerin yönlendirilmesiyle ise, hem mekanik hem de termal özellikler iyileştirilmektedir [40, 49, 53]. Silisyum nitrür, anizotropik termal özelliğe sahiptir; c-yönünde, a-yönünden daha yüksek iletkenlik/difüzivite göstermektedir. Genelde çubuksu β çekirdekleri yada viskerleri ağırlıkça %10'dan daha düşük bir oranda başlangıç kompozisyonuna ilave edilmektedirler. Şerit döküm yada ekstrüzyon esnasında çekirdekler döküm yönünde yönlendirilerek yüksek oranda yönlendirilmiş mikroyapı oluştururlar [40, 49, 53]. Elde edilen şeritler birleştirilerek sıcak preslendiğinde döküm yönünde 120 W/mK, döküme dik yönde ise 60 W/mK iletkenlik değeri elde edilebilmiştir [40].

Tane boyutunun iletkenlik üzerine etkisi de incelenmiştir [54]. Yüksek sıcaklıkta (2400°C) HIP'e maruz bırakılarak tane büyümesi sağlanan numunelerde 10 μ m çapında ve 50 μ m uzunluğunda taneler üretilebilmiştir. Bu çalışmada tane sınırı fazı içeriğinin aynı tutulmasına özen gösterilmiştir ve sinterleme ilavesi olarak Y_2O_3 kullanılmıştır. Sonuç olarak iletkenliğin oda sıcaklığında tane boyutundan bağımsız olduğu görülmüştür. Bu sonuç da Kitayama'nın daha önce değinilmiş olan teorik çalışmalarıyla uyumludur. Sıcak presleme yönüne dik olan yönde preslenmiş numunelerde 93 W/mK, ısıtma işlem görmüş numunelerde ise 102 W/mK'lik iletkenlik değerlerine ulaşılmıştır. Sıcak presleme yönüne paralel yönde de benzer bir etki görülmüş ve ısıtma işlem görmüş ve görmemiş numunelerde sırasıyla 78 ve 80 W/mK'lik iletkenlik değerlerine ulaşılmıştır. Hesaplanan ortalama serbest yol 20 nm'dir ki bu değer sıcak izostatik preslenmiş malzemedeki tane boyutundan da küçüktür. Tane sınır fazının baskın saçılma mekanizması olması durumunda serbest yolun, tane boyutuna benzer çıkması gerekirdi. Elde edilen bu 20 nm'lik saçılma mesafesinin bu durumda sistemde mevcut olan safsızlık ve yüksek dislokasyon yoğunluğuna bağlı olduğu düşünülmüştür [55]. Tane boyutundaki artışın diğer malzemelerde de iletkenliği arttırdığı tespit edilmiştir [56]. Hirosaki ve arkadaşları ise tane büyümesi, iletkenliği arttırmak için uygun bir mekanizma olarak açıklamışlardır [49].

Yaptıkları çalışmada şerit döküm yapılarak yönlendirilmiş çekirdekler içeren bünynenin 106 W/mK olan iletkenliği 2000°C’de 4 saat ısıtıl işlem sonrasında 120 W/mK’e çıkartılmıştır. Benzer şekilde Watari ve arkadaşları şerit döküm ile yönlendirilmiş bünyede oda sıcaklığı iletkenliği döküm yönünde 70’den 155 W/mK’e arttırılmıştır. Orijinal malzeme 2073 K’de sıcak preslenmiş ve daha sonra 2773 K’de 2 saat ısıtıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem görmüş bu numunede 10 µm genişliğe ve 200 µm uzunluğa varan büyüklükte taneler elde edilmiştir.

Araştırmalardaki farklılıklar tane boyutunun kendi başına iletkenliği çok büyük ölçüde direkt olarak etkilemediği şeklinde açıklanabilir. Yani tane sınırı, sistemdeki en baskın saçılım mekanizması değildir.

1.2.14. SiAlON seramiklerinin termal iletkenliği

Termal iletkenlik çalışmaları yıllardır çeşitli malzemelerde yapılmış ve bu çalışmalarda genel olarak termal iletkenlik mekanizmasının kontrolüyle ya çok yüksek (mükemmel iletkenlik) yada çok düşük (yalıtkanlık) termal iletkenlik elde edilmesi amaçlanmıştır. SiAlON seramiklerinin termal iletkenliği üzerine ise şimdiye kadar oldukça az sayıda çalışma yapılmıştır [42, 57-58]. Bu durum, katı çözelti olmaları nedeniyle oldukça karmaşık bir yapıya sahip olmaları ve kısmen düşük termal iletkenlik göstermelerinden kaynaklanmaktadır.

Lui ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmaya göre farklı kompozisyona sahip dört SiAlON sisteminin sıcaklığa bağlı olarak termal difüzivite değerlerindeki değişim incelenmiştir. β-SiAlON’un oda sıcaklığındaki termal difüzivite değeri $0.07 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ olarak ölçülmüştür [57].

Sistemdeki Al_2O_3 artışıyla birlikte termal difüzivite değişiminin incelendiği çalışmada Lange ve arkadaşları değişen oranlarda Al_2O_3 ilavesi yapılmıştır [42]. Buna bağlı olarak da termal difüzivite 0.078’den $0.002 \text{ cm}^2/\text{s}$ ’ye düşmüştür. Bunun nedeninin SiAlON katı çözeltisi oluşumundan kaynaklandığı bilinmektedir. Meydana gelen atomlar arası yer değişimi, kristal yapıyı önemli ölçüde değiştirmektedir ve yer değiştiren bu atomların kütle ve bağlarındaki

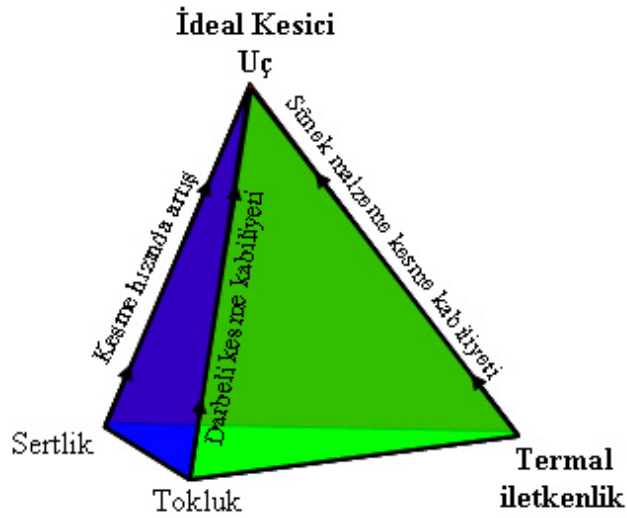
değişim bu malzemenin termal iletkenliğini/difüzivitesini önemli ölçüde azaltmaktadır.

Kuriyama ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmalarda Al_2O_3 ve AlN ilave edilerek yüksek oranda Al içeren sistem, hiç Al içermeyen, sadece MgO ile yoğunlaştırılmış silikon nitrür sistemiyle karşılaştırılmıştır [43]. Al içeren sistemin Mg içeren sistemden daha düşük difüziviteye ancak biraz daha yüksek spesifik ısı değerine sahip olduğu görülmüştür. Bu çalışmada da, Lange'nın katı çözelti oluşumunun termal difüziviteyi düşürdüğü yaklaşımı kabul görmüştür.

2. AMAÇ ve ÖNEM

Bu doktora tezinin temel amacı, SiAlON seramiklerinin mühendislik amaçlı uygulamaları için önem teşkil eden termal iletkenlik davranışının incelenmesidir.

Bu uygulama alanlarından birisi ve en yaygını olan kesici uçlarda işleme performansını belirleyen, malzemelerin sahip olduğu mekanik ve termal özelliklerdir. Şekil 2.1’de de görüldüğü gibi bu uçların sahip olduğu sıcak sertlik, işleme esnasında kesme hızında artış sağlamakta ve besleme oranını arttırmaktadır. Toklukta meydana gelen iyileşme ile, sürekli kesme dışında, darbeli kesme operasyonu da gerçekleştirilebilmektedir. Ancak işlenen parçanın profilinin değişmesi, örneğin kırılğan bir parça yerine sünek bir parçanın işlenmesi için malzeme dizaynında dikkat edilecek en önemli parametre, termal iletkenliğin iyileştirilmesidir. Bu özelliğin iyileştirilmesi aynı zamanda uç ve işlenen parça arasındaki kimyasal etkileşimi azaltarak, işleme performansını ve uç ömrünü arttırmaktadır.



Şekil 2.1. Sertlik, tokluk ve termal iletkenlik davranışının kesici uç performansına olan etkileri

α ve β - SiAlON seramikleri üstün mekanik ve kimyasal özelliklere sahip oldukları bilinmekle birlikte bu iki polimorf birbirleri ile karşılaştırıldığında özellikleri farklılık göstermektedir. Başlangıç karışımında bulunan metal oksitin yapıya girerek minimum tane sınır fazı oluşumu sağlaması ve kristal yapısı

nedeniyle sahip olduğu yüksek sertlik α -SiAlON seramiklerinin en büyük avantajıdır. β -SiAlON ise kolay yoğunlaşabilmesi ve çubuksu tane gelişimine bağlı olarak yüksek sertlik göstermesi ile ön plana çıkmaktadır.

Literatürde Si_3N_4 seramiklerinin termal iletkenliği üzerine çok sayıda çalışma yapılmış ve iletkenliği etkileyen parametreler incelenmiştir. Ancak SiAlON seramiklerinin termal iletkenlik davranışının ayrıntılı olarak incelendiği literatür çalışmalarına rastlanmamaktadır. Sınırlı sayıdaki mevcut çalışmada katı çözelti oluşturması nedeniyle Al_2O_3 'nın, Si_3N_4 seramiklerinin iletkenliğini düşürücü rolü vurgulanmıştır. Bu nedenle SiAlON seramiklerinin kullanım alanları açısından önem arz eden termal iletkenlik davranışının incelendiği sistematik bir çalışmanın yapılmasına ihtiyaç duyulmuştur. Böylece literatürde SiAlON malzemelerinin termal iletkenlik mekanizmasının işleyişi ve termal iletkenlik ve termal şok direncinin artırılması konularındaki eksikliklerin giderilmesi hedeflenmiştir. Buna bağlı olarak aşağıda verilmiş olan alanlarda incelemeler yapılmıştır:

- Kompozisyon değişiminin (farklı $\alpha:\beta$ oranları) termal difüziviteye etkisi
- Tane sınır fazının termal difüziviteye etkisi
- Mikroyapının termal difüziviteye etkisi
- β -SiAlON'da z değerinin, α -SiAlON'da sinterleme ilavesi türünün termal difüziviteye etkisi
- Takviye faz olarak SiC ilavesinin termal difüziviteye etkisi

Ancak çalışmanın ilerleyen aşamalarında gerçek mikroyapı görüntüleri kullanılarak modelleme çalışması yapılmıştır. Sonlu elemanlar yöntemi ile elde edilen sonuçlarla deneysel sonuçlar karşılaştırılarak modelleme sonucunun güvenilirliği araştırılmıştır. Böylece sonraki çalışmalarda bir SiAlON seramiğinden elde edilebilecek iletkenlik değerinin, mikroyapı analizi sonucunda tasarımı gerçekleştirilebilecektir. Bu durumun malzeme dizaynında önem arz edeceği düşünülmektedir.

3. KOMPOZİSYONUN TERMAL İLETKENLİĞE ETKİSİ

3.1. Giriş

α/β -SiAlON kompozitler üzerine yapılmış olan çalışmalarda bu malzemelerin sahip oldukları yüksek tokluk ve sertlik değerlerinin kombinasyonu sağlanmış ve böylece çeşitli mühendislik uygulamalarında kullanım potansiyelini arttırmıştır [59]. Kesici uç uygulamaları da bu alanların başında gelmektedir ve bu malzemeler özellikle dökme demirin işlenmesi uygulamalarında sanayideki yerini almıştır. Son yıllarda özellikle tornalama operasyonlarındaki performansları incelenmiştir [60]. Bu incelemeler, α/β -SiAlON kompozitlerin kesici uç kullanımında uç aşınmasını azalttığını ve böylece uçların ömrünü arttırdığını göstermiştir [60].

SiAlON kompozit sistemlerinde arzu edilen mikroyapı ve/veya fazların elde edilmesi, α -SiAlON $\rightarrow\beta$ -SiAlON dönüşümü nedeniyle zor olabilmektedir [61]. Bu dönüşüm, uygun bir sinterleme ilavesi yapılmasıyla engellenebilmektedir ve bu aynı zamanda mikroyapısal gelişimi de etkilemektedir. Dolayısıyla çoklu katyon ilavesiyle, arzu edilen kompozisyon ve mikroyapının elde edilmesi mümkün olabilmektedir [62]. Böylece belirli kullanım alanlarına göre, arzu edilen mekanik özelliklere sahip malzemeler elde edilebilmektedir. Ancak malzemelerin kullanım potansiyelini belirleyen en kritik özelliklerden biri olan termal iletkenlik, SiAlON seramiklerinde bu zamana kadar ayrıntılı olarak çalışılmamıştır.

3.2. Amaç

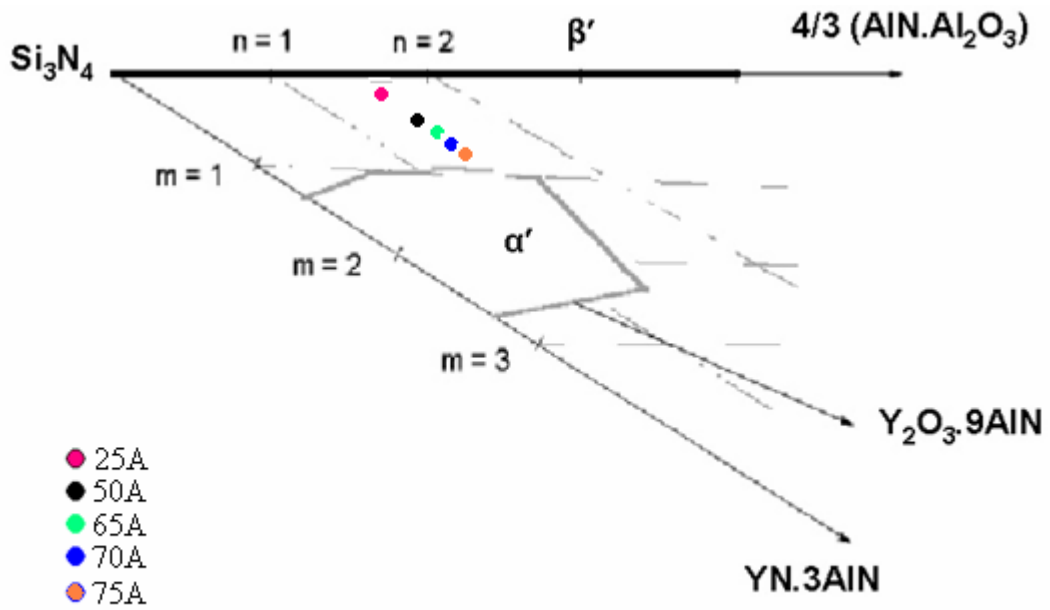
SiAlON seramikleri sahip olduğu üstün mekanik özellikler nedeniyle pekçok alanda kendine kullanım potansiyeli bulmaktadır. Bu amaçla genel olarak α/β -SiAlON kompozit sistemleri geliştirilmekte birlikte, kullanım alanına bağlı olarak sistemdeki α -SiAlON : β -SiAlON oranları değişim göstermektedir. Ancak sahip oldukları kompleks yapı nedeniyle bu malzemelerin termal iletim davranışı üzerine ayrıntılı bir çalışma yapılmamıştır. Bu nedenle, bu bölümde α/β faz

oranındaki değişimin termal iletkenliğe etkisi ayrıntılı olarak incelenerek, literatürdeki bu açığı kapatılması amaçlanmıştır.

3.3. Kompozisyonların Hazırlanması

3.3.1. Kompozisyonların seçimi

Bu çalışmada seçilen kompozisyonlar Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Noktalarla gösterilmiş olan kompozisyonlar α -SiAlON bölgesi ve β -çizgisi arasında değişim göstermektedir. Kompozisyonun faz diyagramında AlN köşesine kaydırılması α -SiAlON miktarının artmasını sağlamıştır. Kompozisyonların tasarımında katyon türü ve tane sınır fazı miktarının sabit tutulmasına dikkat edilmiş, sadece kompozisyon değişiminin etkisinin incelenmesi sağlanmıştır. Bu çalışma için dizayn edilmiş kompozisyonlar ve kodları Çizelge 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Bu çalışma için seçilen kompozisyonlar

Çizelge 3.1. Hazırlanan kompozisyonlar ve kodları

Numune Kodu	α Oranı (%)	β Oranı (%)	İlave Katyon Türü
25A	25	75	Y, Sm, Ca
50A	50	50	Y, Sm, Ca
65A	65	35	Y, Sm, Ca
70A	70	30	Y, Sm, Ca
75A	75	25	Y, Sm, Ca
100A	100	-	Y, Sm

3.3.2. Toz spesifikasyonları

Bu tez çalışması süresince kullanılmış olan tozların genel spesifikasyonları Çizelge 3.2’de görülmektedir.

Çizelge 3.2. Hammadde spesifikasyonları

Toz	Ticari İsim ve Kaynak	İçerdikleri Safsızlıklar ve Yüzey Oksitleri	İçerdikleri Fazlar
Si ₃ N ₄	UBE(E10)	Ağırlıkça % 1.4 O	% 95 α - Si ₃ N ₄ % 5 β - Si ₃ N ₄
AlN	H.C.Starck-Berlin (Grade C)	Ağırlıkça % 1.6 O	% 100
Al ₂ O ₃	Alcoa (A17)	Ağırlıkça % 0.08 Na ₂ O Ağırlıkça % 0.03 SiO ₂ Ağırlıkça % 0.03 CaO	% 100
CaCO ₃	Merck	Ağırlıkça % 1 Mg ve metal alkaliler	% 100CaCO ₃
Y ₂ O ₃	Aldrich Chemical Co.	% 99.9 saflıkta	
Ln ₂ O ₃ (Ln=Lantanit)	Aldrich Chemical Co.	% 99.9 saflıkta	

Hesaplamalar yapılırken Si₃N₄ (^w/ 2.6 yüzey SiO₂) ve AlN (^w/ 3.4 yüzey Al₂O₃) üzerindeki oksit tabakaları da dikkate alınmıştır. Kompozisyon değişiminin termal iletkenliğe etkisinin incelendiği bu çalışmada yoğunlaşma probleminin ve α -SiAlON→ β -SiAlON dönüşümünün engellenmesi ve optimum

sertlik ve tokluk değerlerine ulaşmak için, CaO, Y₂O₃ ve Sm₂O₃'den oluşan üçlü sinterleme ilavesi tercih edilmiştir. CaO dönüşümün engellenmesi, Y₂O₃ α-SiAlON'un karalılığın ve sertliğin arttırılması ve Sm₂O₃ çubuksu β-SiAlON gelişiminin sağlanarak kırılma tokluğunun arttırılmasında önem kazanmaktadır [63].

3.3.3. Toz hazırlama

Genel olarak 30'ar gramlık toz karışımları hazırlanmıştır. Karışımlar yaş öğütme tekniğiyle, izopropil alkol ortamında, Si₃N₄ değirmende ve Si₃N₄ bilyalarla yapılmıştır. Öğütme için Fritsch firmasına ait Pulverisette 5 model eksenel değirmen kullanılmıştır. 30'ar gr hazırlanan toz karışımlarına hacimce 1/1.5 toz/alkol oranında izopropil alkol ilave edilmiş ve ağırlıkça 1/1.5 toz/bilya oranında bilya kullanılmıştır. Öğütme işlemi 1.5 saat sürmüştür.

Hazırlanan çamur, aglomerasyona engel olarak alkolden arındırmak amacıyla, sıcaklık ve dönme hızı kontrol edilerek, Heidolph firmasına ait WB2000 model döner kurutucuda kurutulmuşlardır. Dönme hızı 30 dev/dk ve su sıcaklığı 55 °C tutulmuştur. Döner kurutucuda kurutularak toz haline getirilen karışımlar, 300 µ'luk elekten geçirilerek şekillendirmeye hazır hale getirilmişlerdir.

3.3. Şekillendirme

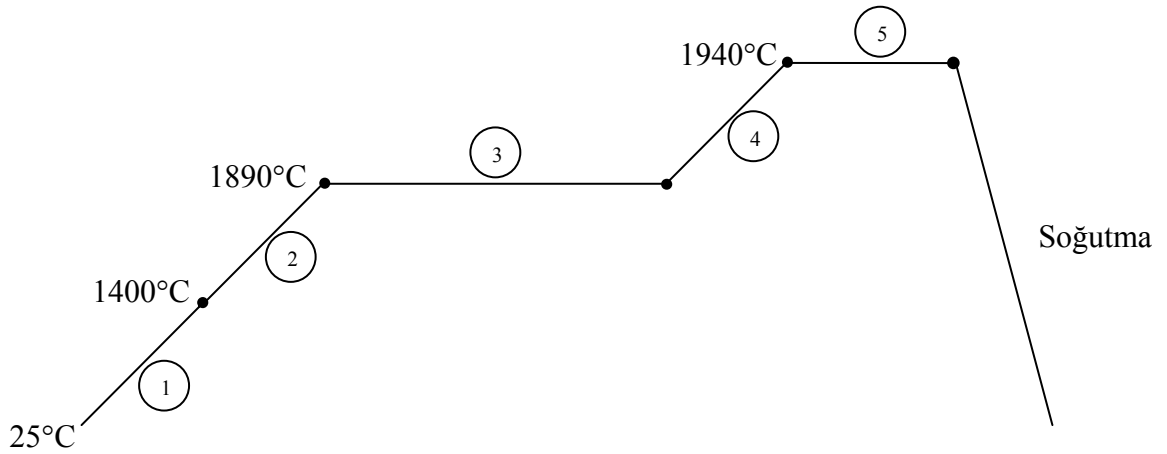
Termal difüzyon ölçümü, uygun numune hazırlamasını gerektirmektedir. İdeal numune boyutları 13-18 mm çap ve numune özelliğine göre de 0.5-3 mm kalınlık aralığında silindirik numunelerdir. Numuneler önce tek yönlü preste yaklaşık 25 MPa basınç altında şekillendirilmiştir. Preslemenin ilk kademesinde granüller birbiri üzerinde kayar ve yeniden düzenlenir, ikinci kademedede granüller deforme olur ve bunun sonucu büyük granüller arasındaki gözeneklerin hacmi azalır, son kademedede ise partiküller yeniden düzenlenir. Bu süreçte düşük presleme basıncının uygulanmasının nedeni; farklı basınç bölgelerinin, dolayısıyla

da bu heterojen yoğunlaşma bölgelerinin neden olduğu laminasyon ve çatlamların önlenmesidir.

Peletlerin, tek yönlü presle şekillendirilmesinden sonra, yaş yoğunluğu arttırmak ve homojen bir basınç dağılımı sağlamak için soğuk izostatik pres (CIP) ile numuneye 300 MPa basınç uygulanmıştır. Stansted Fluid Power firmasına ait FPG2568/2569 kodlu cihaz kullanılmıştır. Buradaki sıvının basınç iletim sistemi, Pascal kanununa göre çalışmaktadır ve buna göre sıvı, uygulanan basıncı numuneye aynen ve homojen olarak iletmektedir.

3.5. Sinterleme

Şekillendirilmiş olan numuneler BN sprej ile kaplanarak BN pota içine yerleştirilmiştir. Sinterleme süreci Şekil 3.2’de şematik olarak gösterilmiştir. Sinterleme 1940°C’de 22 bar azot gazı altında Gaz Basıncılı Sinterleme (GPS) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Sinterleme esnasında öncelikle 1890°C’de gözeneklerin kapanması 1 saat bekleme basamağı uygulanmış ve bu basamağı takiben gaz basıncı artırılmıştır.



Şekil 3.2. Sinterleme sürecinin şematik gösterimi

1 numara ile ifade edilen oda sıcaklığından 1400°C’ye çıkış basamağında sistemin gaz basıncı 1 bar’dır. 1400°C’den 1750°C’ye çıkarken (2 numara ile ifade edilmiştir) gaz basıncı 1 bardan 5 bara çıkmaktadır. 3 gözeneklerin kapanma

sürecidir ve bu basamak 1 saat sürmektedir. Son sıcaklık artış basamağı 4 ile gösterilmiştir ve basınç da bu aşamada 5'den 22 bar'a çıkmaktadır. Son sinterleme basamağı 1 saat sürmektedir ve 6 numara ile gösterilmiştir. Tüm sıcaklık artış basamaklarında ısıtma hızı 10°C/dk tutulmuştur. Soğutma kontrolsüz olarak maksimum hızda gerçekleştirilmiştir.

3.6. Sinterlenmiş Malzemelerin Karakterizasyonu

3.6.1. Yoğunluk ölçümü

Malzemenin mekanik özelliklerini ve termal iletkenliğini porozite miktarı belirlemektedir. Dolayısıyla farklı malzemelerin iletkenliklerinin karşılaştırılabilmesi için hazırlanan numunelerin tam yoğun olmaları gerekmektedir. Bu amaçla sinterlenen numunelerin yığinsal yoğunluk ölçümü Arşimet, su ile yer değiştirme, prensibine göre yapılmıştır. Bir maddenin bir sıvı içindeki ağırlığının, o maddenin kuru ağırlığı ile batmaya karşı gösterdiği direnç kuvvetinin farkına (yada yer değiştiren sıvı miktarına) eşit olduğu prensibine dayanan olan bu yöntem, ASTM standartlarında C373 olarak geçmektedir. Bunun için üç ayrı ağırlık tartılmaktadır; kuru ağırlık, yaş ağırlık ve askıda ağırlık. Hesaplama da şu şekilde yapılmaktadır:

$$Yığinsal\ Yoğunluk = \frac{Numune\ Kütlesi}{Yığinsal\ Hacim} = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \quad (36)$$

Burada, W_1 = Kuru numune ağırlığı

W_2 = Sıvı içinde asılı haldeki ağırlık

W_3 = sıvı sızdırılmış haldeki ağırlıktır.

3.6.2. Faz karakterizasyonu

Rigaku Rint 2000 marka X-ışınları difraktometresi yardımıyla yapılan faz analizinde $CuK_{\alpha 1}$ ışıması kullanılmıştır ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Bragg kanununa

göre işleyen bu sistemde, açı sapmalarına ve dolayısıyla hatalı sonuçlara engel olmak için numune yüzeyinin düzgün olmasına dikkat edilmiştir, bunun için numuneler manuel kaba parlatmaya tabi tutulmuşlardır. 2θ açıları 5-80 arasında tutulmuş ve elde edilen paternler JCPDS indeksindekilerle karşılaştırılarak faz analizi yapılmıştır. SiAlON sistemine ait dört temel tip 32-38 2θ açılarında oluşmaktadır. Ancak tarama açısının geniş tutulmasıyla politip oluşumunun kontrolü sağlanmıştır. α ve β-SiAlON fazlarının yaklaşık oranı pik şiddetlerinden hesaplanmıştır [64]. α-SiAlON'un (102) ve (210) düzlemlerinden ve β-SiAlON'un (101) ve (210) düzlemlerinden gelen yansımalar bütünleştirilmiş şiddetleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\frac{I_{\beta}}{I_{\alpha} + I_{\beta}} = \frac{1}{1 + K \left[(1/W_{\beta}) - 1 \right]} \quad (37)$$

I_{α} ve I_{β} sırasıyla elde edilmiş olan α ve β-SiAlON piklerinin şiddetlerini göstermektedir. W_{β} , β-SiAlON'un sistemdeki ağırlıkça oranını ifade etmektedir. K, β (101) - α (102) yansımaları için 0.518, β (210) - α (210) yansımaları için ise 0.544 değerinde eşitlik sabitleridir. XRD çekimlerinde yönlenmenin etkisini azaltmak ve piklerinin kayma oranlarını belirlemek amacıyla numuneler halkalı değirmende kırılarak toz haline getirilmiş ve % 20 oranında metalik Si ilave edilmiş ve bu karışım agat havanda homojenleştirilerek ölçüm yapılmıştır.

3.6.3. Mikroyapısal karakterizasyon

Numunelerin kırık yüzeyleri parlatma işlemine tabi tutulduktan sonra altın kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Bunu yapmadaki amaç, iletken olmayan seramik malzemenin yüzey iletkenliğini sağlamak ve böylece elektronların yüzeye şarj olmasını engellemektir.

Camscan S4 serisi ve Zeiss Supra VP50 taramalı elektron mikroskoplarıyla, mikroyapı analizi yapılmıştır. Mikroyapı görüntüleri için ikincil

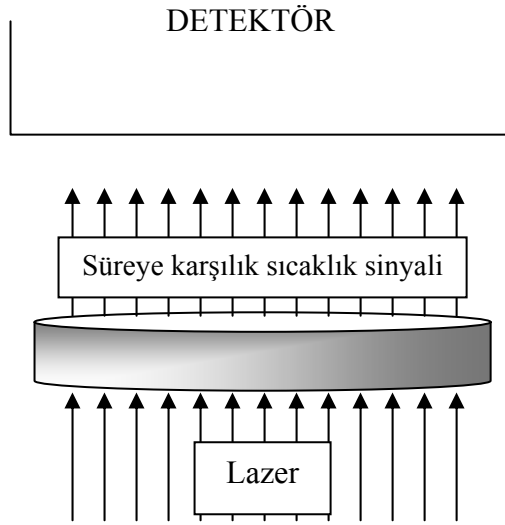
elektronlarla (SEI) ve atom ağırlığına bağlı olarak faz ayrımını sağlayan geri yansıyan elektronlarla (BEI) görüntü alınmıştır.

3.7. Termal Difüzivite Ölçümü

Termal difüzivite, daha önce de değinilmiş olduğu gibi bir malzemede kararlı olmayan şartlar altındaki ısı akış hızının ölçümüdür. Ölçümün tekrarlanabilirliği, hassasiyeti, hızlı olması, basit geometriye sahip numunelerle çalışmaya olanak sağlaması gibi nedenlerden dolayı termal iletkenliğin ölçümünde diğer metotlardan öne çıkmaktadır. Bu nedenle termal difüzivite ölçümleri Netzsch marka LFA-457 lazer-flaş cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Lazer enerjisi numunenin sıcaklığını arttırmaktadır (Şekil 3.3). Çalışmanın ilk aşamasında ölçümler Eindhoven Teknik Üniversitesi Katı Hal Kimyası Bölümünde ksenon flaş lambası kullanılarak, oda sıcaklığı-380°C aralığında gerçekleştirilmiştir. Malzemenin daha yüksek sıcaklıklardaki termal iletkenlik davranışının incelenmesi için ise 1.064 µm dalga boyuna sahip Nd-cam lazer ısı akı kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu teknikte (hem ksenon lambası hem de lazer kullanılması durumunda) numunenin ön yüzeyini ısıtmak için uygulanan sinyalde, düşük enerjinin de yüksek gelmesi durumunda filtreleme uygulanarak gelen sinyalin enerjisi daha da düşürülebilir. Ölçüm esnasında düşük sıcaklıklarda daha yüksek enerjinin uygulanması gerekirken sıcaklık artışıyla birlikte enerji azaltılmaktadır. Lazer de-iyonize su ile soğutulmaktadır.

Numunenin arka yüzeyinde meydana gelen sıcaklık artışı InSb (indiyum-antimuan) detektör ile kaydedilmektedir. Soğutma sıvı azot ile yapılmaktadır. Detektör Sistemin sıcaklığı ise ısıl çift kullanılarak kontrol edilmiştir.



Şekil 3.3. Lazer flaş tekniği ile ölçüm prosedürü

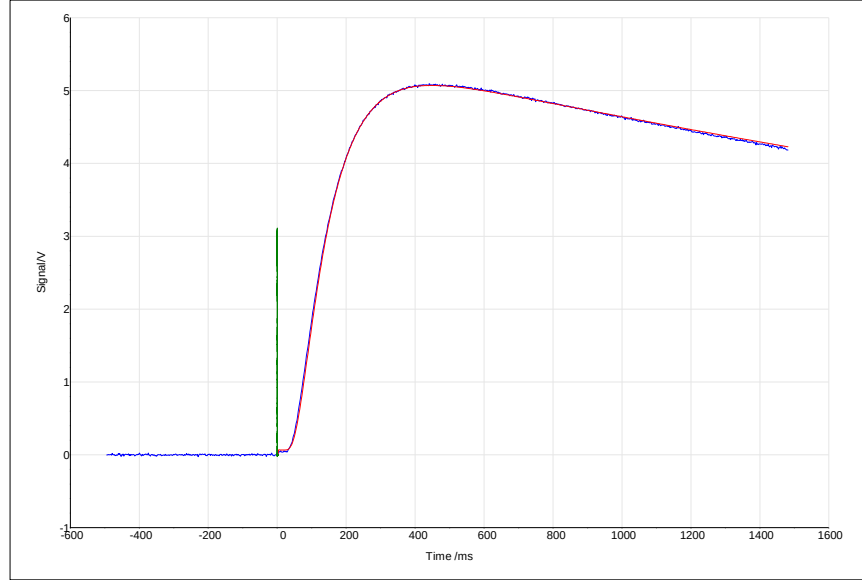
Numuneye gönderilen sinyal sonrasında elde edilmesi beklenen ideal bir ham data eğrisi Şekil 3.4’te verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi ölçüm süresine karşılık detektör çıkış sinyali takip edilmektedir. Detektörden yeterli voltaj görülmemesi durumunda birkaç farklı yöntem uygulanmıştır:

- yükselticinin (amplifier) değerinin artırılması
- lazer voltajının artırılması
- numunenin inceltilmesi

Numune inceltme genellikle ilk iki tekniğin yeterli olmaması durumunda uygulanmıştır. Cihaza ait yazılım elde edilen dataların analizini yapmaktadır. Öncelikle 38 nolu eşitliğe göre hesaplama yaparak bir başlangıç termal difüzyivite değeri belirlenmektedir. Burada a difüzyivite, t_h numune kalınlığı, $t_{1/2}$ ise ısı transfer yarı süresidir.

$$a = \frac{1.37 \cdot t_h^2}{\pi^2 \cdot t_{1/2}} \quad (38)$$

Toplam ölçüm periyodu, sıcaklık zaman eğrisi altında kalan alandan okunan $t_{1/2}$ değerinin yaklaşık 15 katı olacak şekilde ayarlanmaktadır.



Şekil 3.4. Termal difüzyivite ölçümünde sıcaklık artış eğrisi

Ölçümler oda sıcaklığı-1000°C aralığında yapılmıştır. Numunelerin benzer kalınlıklara ve düşük miktarda pürüzlülüğe sahip olmasına dikkat edilmiştir. Farklı mikroyapı, tane sınırı fazı, değişik oranlarda ikinci faz ilavesi ve kompozisyon içeren numuneler incelenmiştir. Ölçümler her bir sıcaklıkta en az üç kez yapılarak ortalama değerler alınmıştır. Bazı numunelerin her iki yüzeyi de ölçüm öncesinde ince bir tabaka altın ile kaplanmıştır. Bu ince altın tabakası lazer ışınının direkt geçmesini önler, ki bu durum sinyalle beraber aynı anda sıcaklığın da artışından görülebilir ve numuneye enerji transferine yardımcı olur. Karbon ise ön yüzeyde absorpsiyunu, arka yüzeyde ise emissiviteyi arttırmak için kullanılır. Yapılan çalışmalar, karbon kaplama uygulanması durumunda, her iki yüzeyin de kaplanmasının önemini göstermiştir [36]. Altın kaplama yapılması durumunda bunu takiben mutlaka karbon kaplama yapılmıştır. Çünkü altın kaplama lazer flaşı yansıtmaktadır.

İncelenen malzemelerin genel olarak yüksek difüzyiviteye sahip olmaması nedeniyle ölçümlerde zaman zaman uygun sıcaklık artışına ulaşmakta zorluk çekildiğinden, başlangıçta 3-4 mm olarak kullanılan numuneler, inceltme yoluna gidilmiştir. Optimum numune kalınlığının, numune çapının yaklaşık beşte biri

olduğu görülmüştür. Karşılaştırmalarda hassasiyetin korunması amacıyla benzer çap ve kalınlıkta numuneler hazırlanmıştır. Grafiklerde verilmiş olan herbir nokta ortalama değeri göstermektedir ve hata aralığı $\pm \% 0.1$ 'dir.

Yüksek sıcaklıklarda ölçüm esnasında malzemelerin oksitlenmesinin önlemek amacıyla ölçümler N_2 ortamında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca numunelerde radyal ısı kayıplarını göz önünde bulunduran programlar kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Geliştirilmiş Cape-Lehman modeli, şimdiye kadar geliştirilmiş olan bütün modelleri kapsadığından, özellikle düşük sıcaklıklardaki ölçümlerde en uygun modeldir. Ancak bazı yüksek sıcaklık ölçümlerinde radyasyon düzeltmesi yapılmıştır. Termal iletkenlik hesaplaması için yoğunluk ve ısı kapasitesi değerleri daha önceki çalışma ve literatür verilerinden belirlenmiştir.

3.8. Sonuçlar ve Tartışma

α/β -SiAlON kompozitlerinin performansı üzerine daha önce yapılmış olan çalışmalarda bu malzemelerin mekanik özelliklerindeki değişimi incelenmiş[3], performans-termal iletkenlik ilişkisi irdelenmemiştir.

Bu kısımda kompozisyon değişiminin termal iletkenliğe etkisi incelenmiş, sonuçlar performans testleriyle ilişkilendirilmiştir.

3.8.1. Yoğunluk ve faz karakterizasyonu sonuçları

Sinterlenen malzemelerin XRD ile faz analizi yapılarak, tasarlanan kompozisyonlara olan uyumları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.3'te verilmiştir. Bu çizelgeden de görüldüğü gibi, arzu edilen faz değerlerine ve %100 teorik yoğunluğa ulaşılabilmektedir.

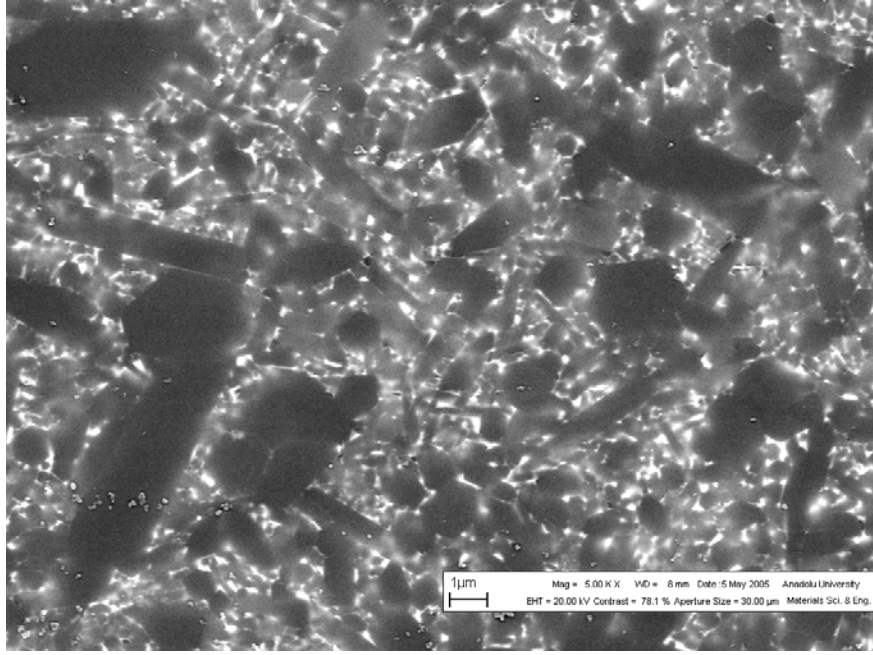
Çizelge 3.3. Numunelerin faz oranları, yoğunluk ve % yoğunluk değerleri

	25A	50A	65A	70A	75A	100A
Yoğunluk	3.24	3.25	3.26	3.26	3.25	3.37
% TD	100	100	100	100	~99	100
XRD	%79 β %21 α	%53 β %47 α	%36 β %64 α	%29 β %71 α	%21 β %79 α	%100 α

3.8.2. Mikroyapısal Karakterizasyon

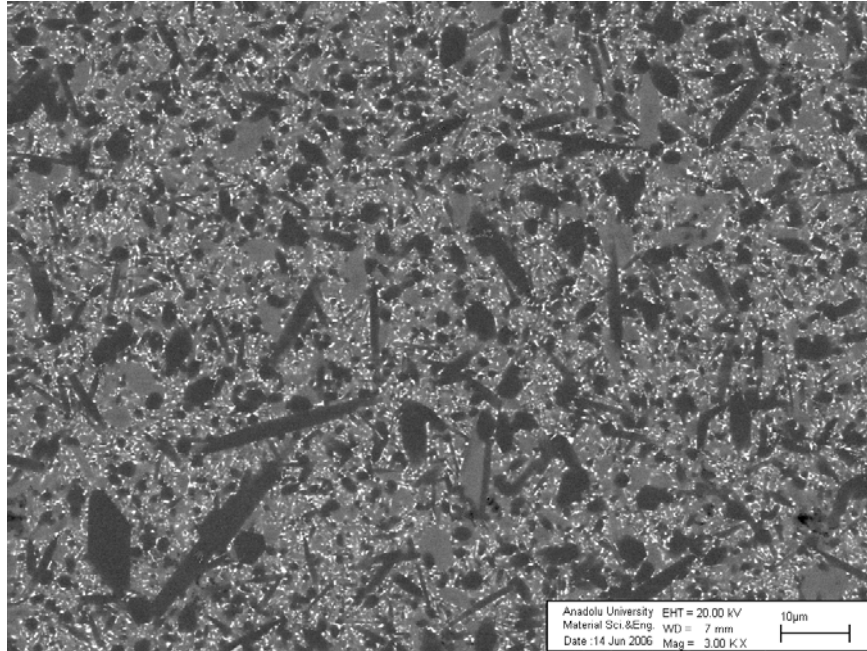
25A numunesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü Şekil 3.5'te verilmiştir. Atom numarasına göre kontrast veren bu görüntü alma tekniğe göre yüksek atom ağırlığına sahip olan faz daha açık renkte görülmektedir. Bu görüntüde yüksek oranda metal katyonu içeren dolayısıyla daha yüksek atom ağırlığına sahip sıvı faz beyaz görünürken ortalama atom ağırlığı daha düşük olan α -SiAlON taneleri gri renkli, β -SiAlON taneleri ise siyah renkte görünmektedir. Bu görüntüden de anlaşıldığı gibi α -SiAlON taneleri genelde eş eksenli bir yapıya sahipken β -SiAlON'lar ağırlıklı olarak çubuksu tanelerden oluşmaktadır.

Şekil 3.6, 50A numunesine ait geri yansıyan elektron görüntüsüdür. Bu görüntü de Şekil 3.5'te olduğu gibi numunenin tam olarak yoğunlaştığını doğrulamaktadır. Bu iki şekil karşılaştırıldığında α -SiAlON miktarının 50A numunesinde arttığını göstermektedir. Ancak her iki yapıda da β -SiAlON taneleri çubuksu morfolojilerini korumaktadır.



Şekil 3.5. 25A numunesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü

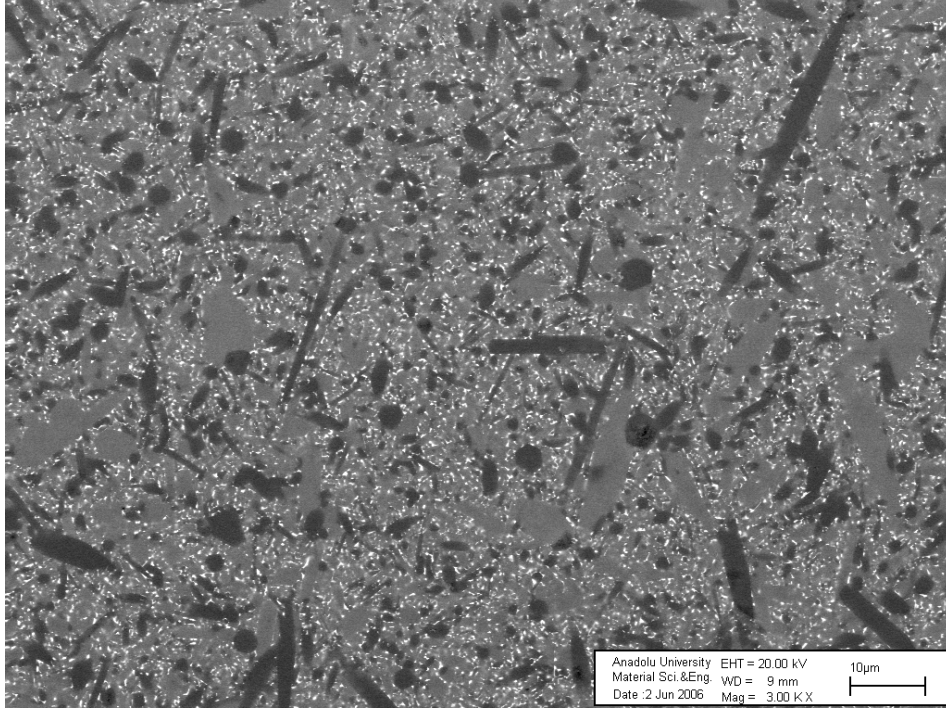
Şekil 3.6, 50A numunesine ait geri yansıyan elektron görüntüsüdür. Bu görüntü de Şekil 3.5'te olduğu gibi numunenin tam olarak yoğunlaştığını doğrulamaktadır.



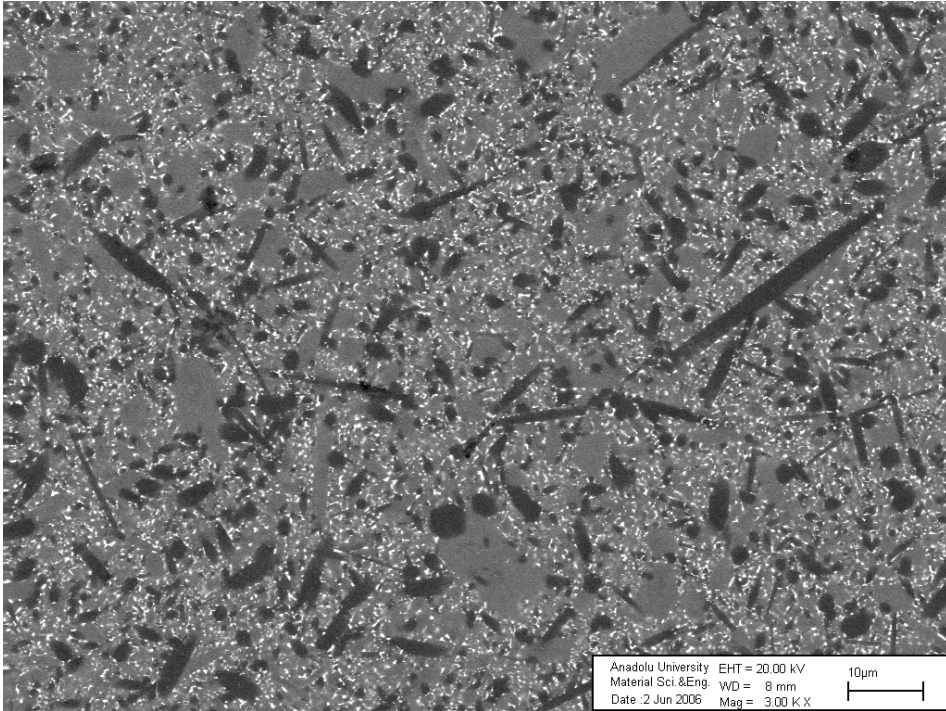
Şekil 3.6. 50A numunesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü

Şekil 3.5 ve 3.6 karşılaştırıldığında α -SiAlON miktarının 50A numunesinde arttığını göstermektedir. Ancak her iki yapıda da β -SiAlON taneleri çubuksu morfolojilerini korumaktadır.

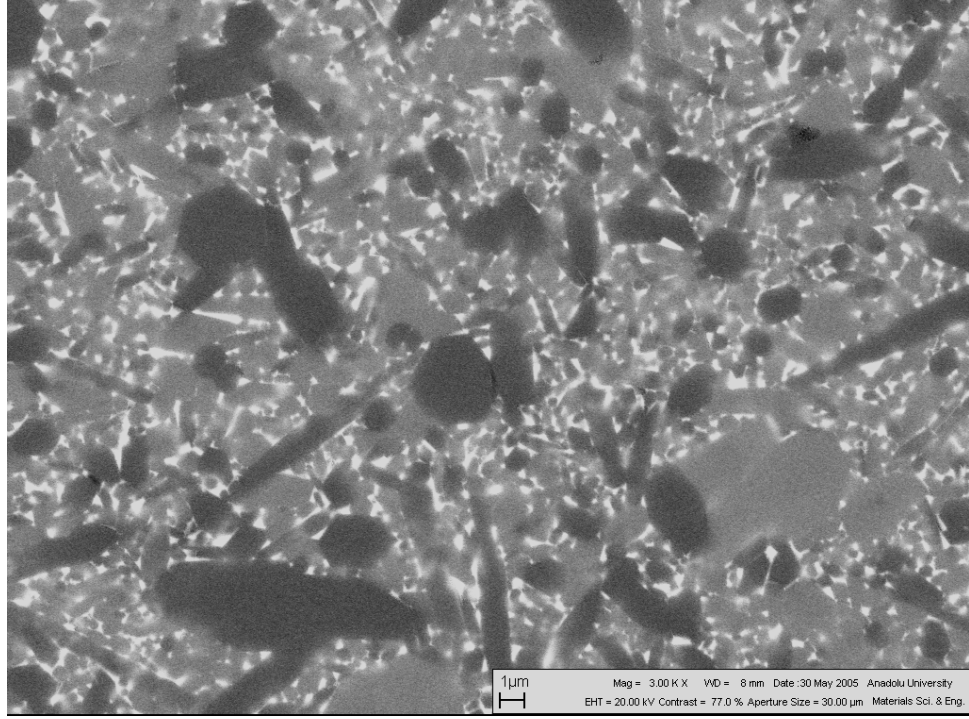
Şekil 3.7, 3.8 ve 3.9 ise sırasıyla A65, A70 ve A75 numunelerine ait geri yansıyan elektron görüntüleridir.



Şekil 3.7. 65A numunesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü



Şekil 3.8. 70A numunesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü



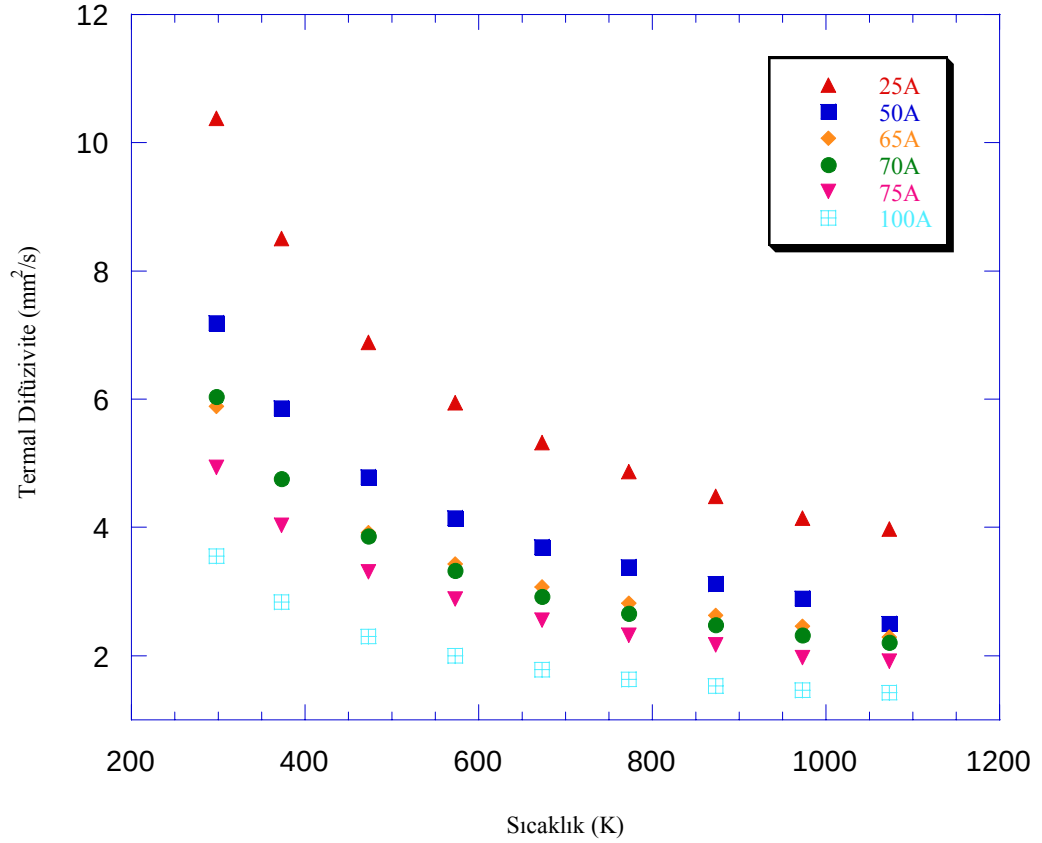
Şekil 3.9. 75A numunesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü

3.8.3. Termal difüzivite sonuçları

Faz analizleri ve yoğunlukları tasarlanan değerlerde olduğu tespit edilen farklı kompozisyona sahip numunelerin termal difüzivite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerin sonuçları Şekil 3.10’da verilmiştir.

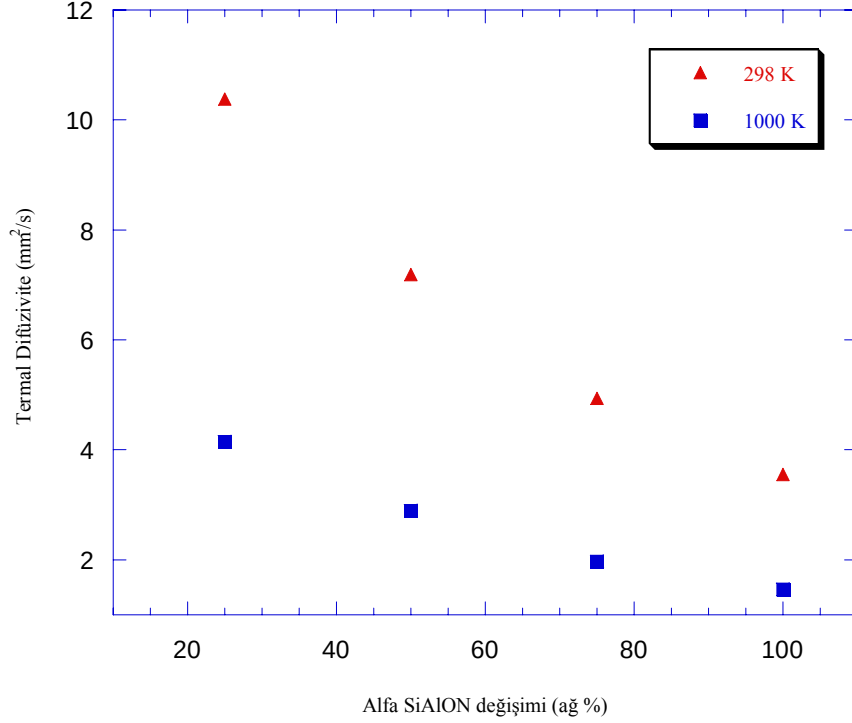
Oda sıcaklığında, referans olarak kabul edilen % 50 α -SiAlON - % 50 β -SiAlON kompozisyonuna sahip olan AB5050 sisteminin oda sıcaklığındaki difüzivitesi $0.07142 \text{ cm}^2/\text{s}$ ve % 75 α -SiAlON içeren AB7525 numunesinin difüzivitesi $0.5252 \text{ cm}^2/\text{s}$ iken aynı sıcaklıkta % 25 α -SiAlON içeren AB2575 numunesinin $0.08947 \text{ cm}^2/\text{s}$ difüzivite değerine sahip olduğu, dolayısıyla da sistemdeki α -SiAlON miktarının artışıyla birlikte difüzivitenin azaldığı açıkça görülmektedir. α -SiAlON miktarındaki artışla beraber difüzivitenin azalması kristal yapının bir sonucudur. Giriş bölümünde de belirtildiği gibi, β -SiAlON P6_3 boşluk grubuna sahip olan hekzagonal simetri yapısı gösterirken, α -SiAlON P31c boşluk grubu içeren trigonal simetrik yapı göstermektedir ve yapısında ekstra bir metal katyonu bulundurmaktadır. Asimetrisinin artması ve latisin yapısının daha kompleks olması α -SiAlON’da fonon ortalama serbest yolunu kısaltmakta ve

böylece difüzivitede azalmaya neden olmaktadır. Sıcaklık artışıyla birlikte kompozisyonların difüzivite değerlerindeki sapma azalması % 100 alfa ve beta içeren sistemlerin sonuçlarında ayrıntılı bir şekilde açıklandığı üzere yüksek sıcaklıkta sadece fonon-fonon saçılımının etkili olmasındandır.



Şekil 3.10. α/β -SiAlON kompozit sistemlerinde termal difüzivitenin sıcaklığa göre değişimi

Şekil 3.11 ise oda sıcaklığı ve 1000K sıcaklıklarda, sistemdeki ağırlıkça α -SiAlON oranındaki değişime bağlı olarak termal difüzyivitenin değişimini göstermektedir.



Şekil 3.11. Termal difüzyivite ve termal iletkenliklerinin sistemdeki α -SiAlON oranına bağlı olarak değişimi

Bu çalışmada ilgi çeken kısım, elde edilen sonuçların, literatürde SiAlON seramiklerinin termal difüzyivite/iletkenlik davranışı üzerine literatürde rastlanan tek çalışma olan Liu ve arkadaşları [59] tarafından yürütülmüş olan çalışma ile karşılaştırıldığında, çok daha yüksek değerlere ulaşılmış olmasıdır. Yürütmüş olduğumuz bu çalışmada sinterleme ilavesi olarak 3 ayrı sinterleme ilavesi kullanılmıştır, dolayısıyla da farklı yarıçapa sahip iyonların sisteme girmesiyle harmoninin önemli ölçüde azaldığı düşünülmektedir. Karşılaştırma yaptığımız sistemde ise yapıya ilave edilen tek iyon Y'dur. Bu önemli farklılığa rağmen aynı $\alpha/\alpha+\beta$ oranlarında elde ettiğimiz sonuçların literatürdeki bu çalışmadan % 15 daha yüksek olduğu görülmüştür (katyon türünün difüzyivite davranışına etkisi bölüm 4'te incelenecektir). Bu farklılığın, sistemdeki sıvı faz miktarı yada sinterleme yöntemindeki farklılığın bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

4. TANE SINIR FAZININ TERMAL İLETKENLİĞE ETKİSİ

4.1. Giriş

Sinterleme esnasında yüzeyden latis difüzyonu ve tane sınırı difüzyonu, yoğunlaşmayı sağlarken, diğer taşınım mekanizmaları yoğunlaşma olmaksızın, birleşme ve tane büyümesi ile sonuçlanır. Silisyum nitrür esaslı malzemeler, yüksek kovalentliğe ve düşük difüzyon katsayısına sahiptirler. İtici bir kuvvet olabilecek sıcaklık ise, difüzyona imkan sağlayabilecek kadar yükseldiğinde, silisyum nitrür aynı zamanda da bozunmaya başladığından, SiAlON seramikleri ancak sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaştırılabilmektedir. Yoğunlaşma mekanizmasına yardımcı olan taneler arası sıvı faz, minimum oranda kullanılmaması yada sonradan bir ısıtım işlemi yada uzaklaştırma çalışması yapılmaması durumunda amorf olarak yapıda kalmakta ve yüksek sıcaklık mekanik özelliklerinin düşük olmasına neden olmaktadır. Tane sınır fazının mekanik özelliklere etkisinin incelendiği pekçok çalışma bulunmaktadır. Bu durumun SiAlON seramiklerinde aynı zamanda termal iletkenlik davranışını etkileyeceği düşünülmektedir.

4.2. Amaç

Yukarıda belirtilen nedenlerden yola çıkılarak mevcut çalışmada, sabit α/β -SiAlON faz oranında, tane sınır fazı miktarının azaltılmasıyla iletkenlikteki değişimin incelenmesi amaçlanmıştır. Kompozisyonun etkisi ile karşılaştırma yapmak amacıyla, 3. bölümde seçilmiş olan bazı sistemler üzerinde çalışılarak, faz oranları değişmeyecek şekilde tane sınır fazı miktarları, azaltılmıştır. Ayrıca tane sınır fazının ısıtım işlemi sonucu kristalin hale getirilmesiyle tane sınır fazının amorf yada kristalin olmasının termal difüzyon davranışına etkisinin incelenmesi de amaçlanmıştır.

4.3. Deneysel Çalışma

4.3.1. Kompozisyonların seçimi

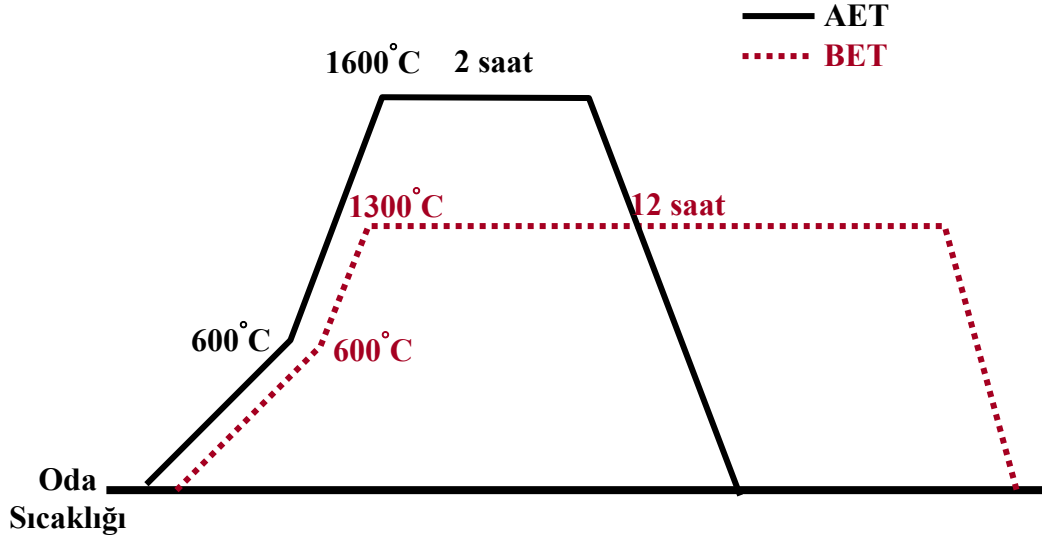
Bu çalışmada, 3 nolu kısımda seçilmiş olan 50A, 65A, 70A ve 75A numuneleri referans olarak kabul edilmiştir. Çizelge 4.1.'de, bu çalışmaya ait kompozisyonlar ve kodları görülmektedir.

Çizelge 4.1. Tane sınır fazı azaltma çalışmasına ait numuneler ve kodları

Numune Kodu	$\alpha:\beta$	Toplam tane Sınır Fazı Miktarındaki Azalma (%)
50A/20	50:50	20
65A/20	65:35	20
70A/20	70:30	20
75A/25	75:25	25
75A/50	75:25	50

Toz hazırlama, şekillendirme süreçleri 3 nolu bölümde belirtildiği şekilde gerçekleşmiştir. Tane sınırı fazının azalması ile birlikte yoğunlaşmanın güçleşmesi nedeniyle, 75A/50 numunesinde gözenek kapanma ve sinterleme sıcaklıkları 50'şer derece artırılarak sırasıyla 1890 ve 1940°C olarak gerçekleştirilmiştir.

Tane sınır fazının kristalin hale getirilmesi çalışması 3. bölümde hazırlanmış olan 50A kompozisyonuna uygulanmıştır. Bu amaçla, sinterleme sonrası iki ayrı ısıtma işlemi uygulanmıştır. Bu tekniklerden Ötektik Altı Isıl İşlem (BET) 1300°C'de 12 saat uygulanmıştır. Ötektik üstü ısıtma işlemi için ise proses sıcaklığı 1600°C tutulmuş ve işlem, sıcaklığın yüksek olması nedeniyle sadece 2 saat uygulanmıştır. Bu iki ayrı ısıtma işlemi prosesine ait şema Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. AET ve BET için uygulanan ısıtım prosedürü

4.4. Sonuçlar ve Tartışma

4.4.1. Yoğunluk ve faz karakterizasyonu sonuçları

Yoğunluk sonuçları incelendiğinde, uygun sinterleme sıcaklarının uygulanmasıyla, tüm numunelerin % 99'un üzerinde yoğunluğa sahip olduğu ve XRD çalışmaları ile de, tane sınır fazı miktarının azalmasına rağmen, tasarlanarak edilen faz oranlarının korunduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.2). Ayrıca faz analizi sonuçlarına göre α ve β -SiAlON'dan başka bir faz oluşumu görülmemiştir. Bu durum tane sınırı fazının amorf olduğunu vurgulamaktadır. SiAlON seramiklerinde soğuma sonrasında sistemdeki tane sınırı amorf olmakta, ekstra ısıtım işlem uygulanmasıyla ise amorf yapı kristalin hale gelebilmektedir.

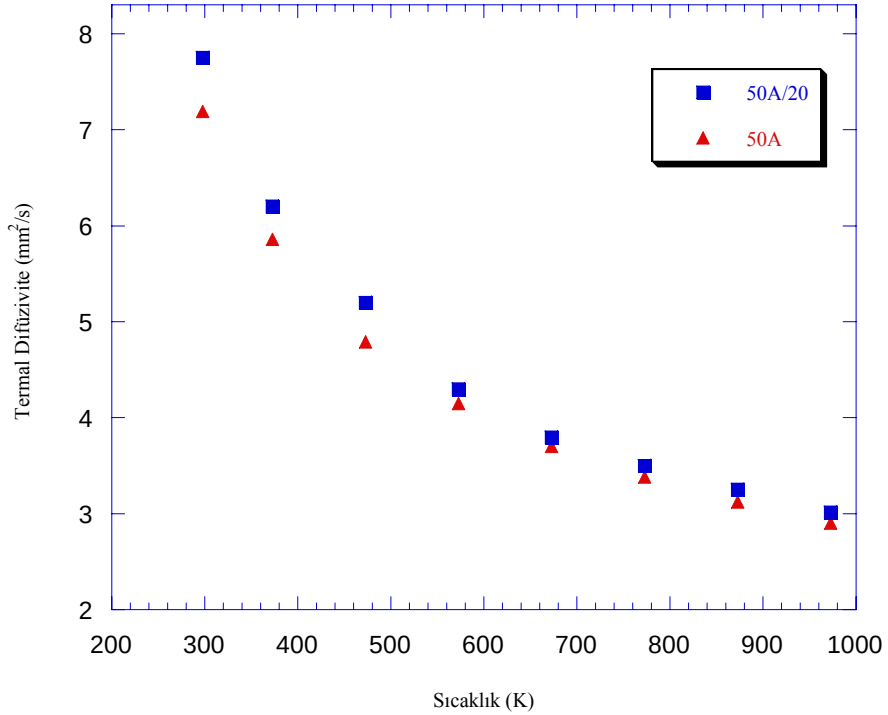
4.4.2. Termal difüzyivite sonuçları

Difüzyivite değerlerinin tespit edilmesinde herbir sistemin ölçümü için iki ayrı numune hazırlanarak denemeler yapılmıştır ve sonuçların tutarlılıkları tespit edilerek, ortalama difüzyivite değerlerinden, Şekil 4.2, 4.3, 4.3 ve 4.5'te görülen sıcaklık-termal difüzyivite grafikleri çizilmiştir.

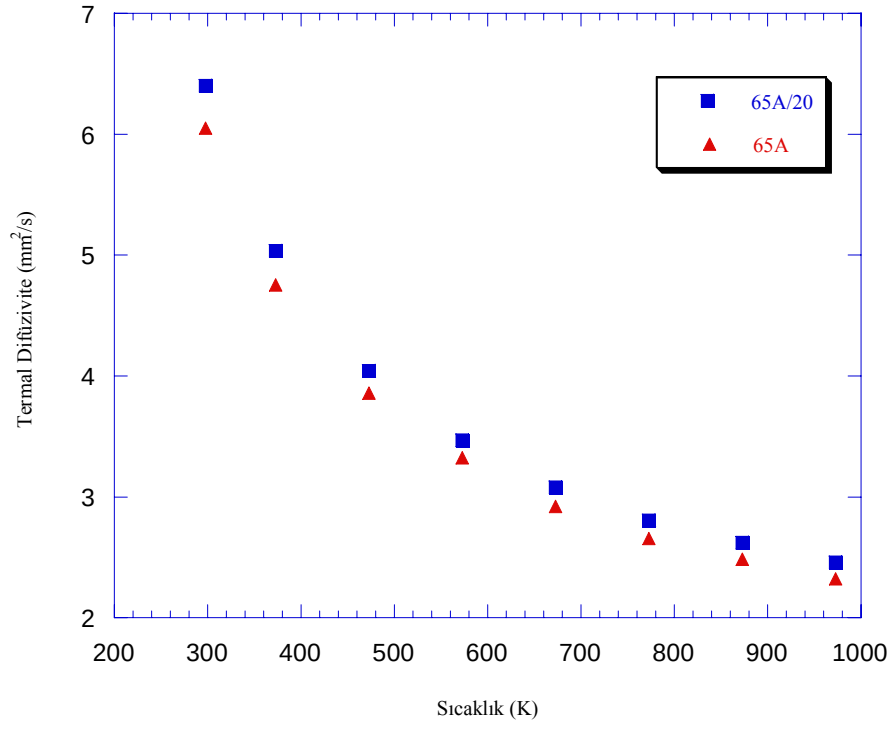
Çizelge 4.2 Numunelerin faz oranları, yoğunluk ve % teorik yoğunluk değerleri

	50A/20	65A/20	70A/20	75A/25	75A/50
Yoğunluk	3.24	3.25	3.25	3.25	3.25
% TD	100	~99	~99	~99	~99
XRD	%52 β %48 α	%34 β %66 α	%28 β %72 α	%23 β %77 α	%34 β %66 α

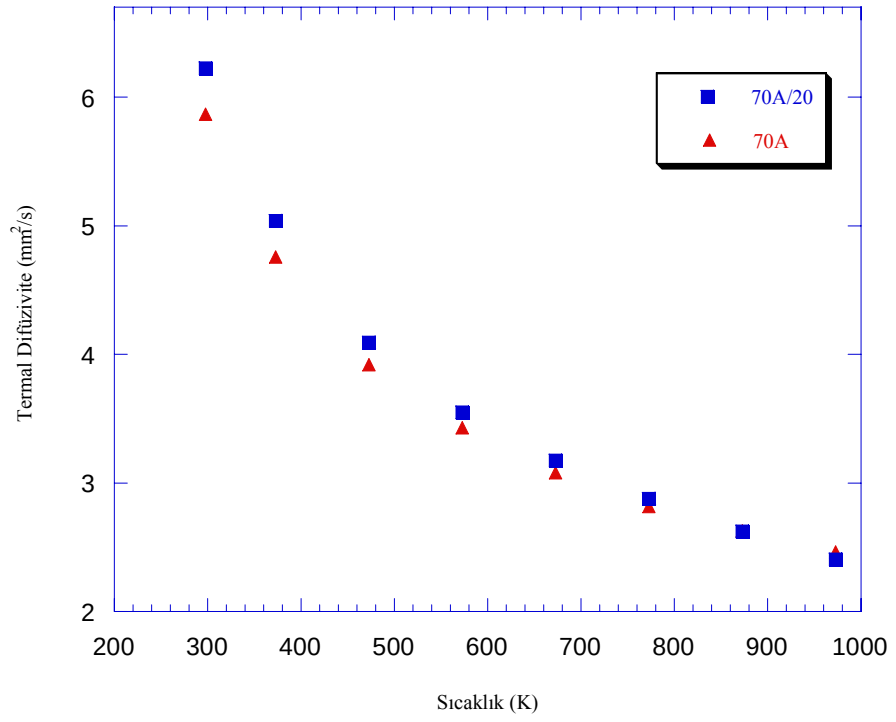
Burada ölçümü yapılan numunelerin kalınlıkları 2-3.5 mm aralığında değişim göstermiştir. Albers ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda, kalınlığın iletkenliğe etkisinin bulunmadığı belirtilmiştir [65]. Bu çalışmada da benzer bir sonuç elde edilmekle birlikte, ölçüm süresinin, $t_{1/2}$ süresinden daha uzun olması gerektiğinden, SiAlON gibi iletkenliği yüksek olmayan malzemeler için, kalınlık/çap oranının 5/1 olmasına dikkat edilmesi ve 2.5 mm'den daha kalın numune kullanılmaması gerekmektedir.



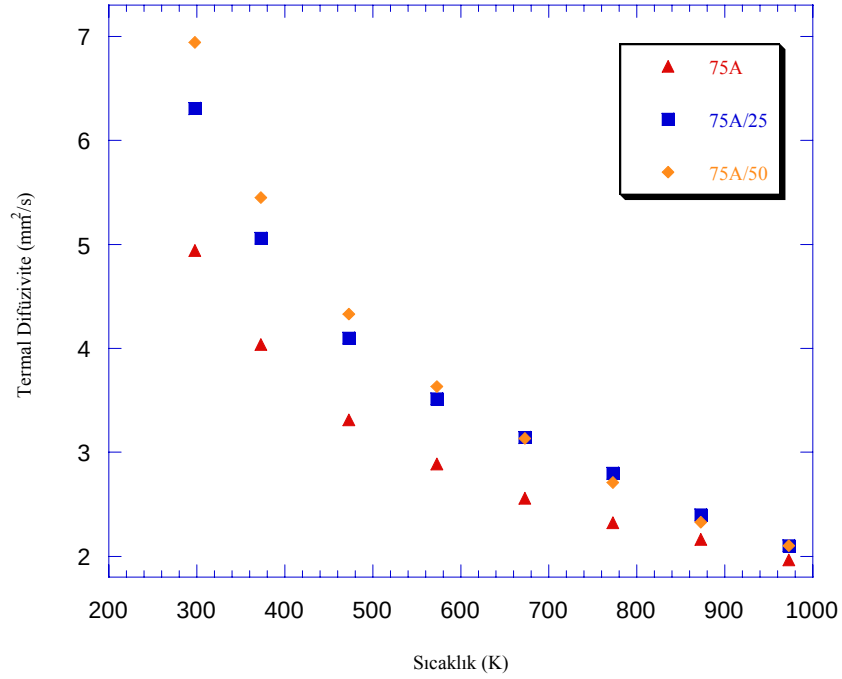
Şekil 4.2. 50A sisteminde tane sınır fazındaki azalma ile birlikte difüzyivitenin değişimi



Şekil 4.3. 65A sisteminde tane sınır fazındaki azalma ile birlikte difüzyivitenin değişimi



Şekil 4.4. 70A sisteminde tane sınır fazındaki azalma ile birlikte difüzyivitenin değişimi



Şekil 4.5. 75A sisteminde tane sınır fazındaki azalma ile birlikte difüzyivitenin değişimi

Şekil 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5 incelendiğinde difüzyivitenin, tane sınırı fazının azalmasıyla birlikte tüm kompozisyonlarda oda sıcaklığında arttığı görülmektedir. Bu eğilim beklenen bir sonuçtur düzensiz yapıya sahip olmanın bir sonucu olarak tane sınır fazı daha düşük difüzyiviteye sahiptir.

Ancak, tane sınır fazının azalması ve kompozisyon değişimi sonuçları karşılaştırıldığında, kompozisyon değişiminin etkisinin daha büyük olduğu görülmektedir. Buna ilişkin olarak yürüttüğümüz hipotez, tane sınır fazının azalmasıyla birlikte aşağıda belirtilen değişimlerin aynı anda gerçekleşmesi sonucu difüzyivitenin beklenen oranda artmamış olmasıdır:

1. Sistemde termal difüzyivite değeri düşük olan tane sınır fazı miktarı azalmasıyla, karışım kuralına bağlı olarak da sistemin genel difüzyivitesi artmaktadır.

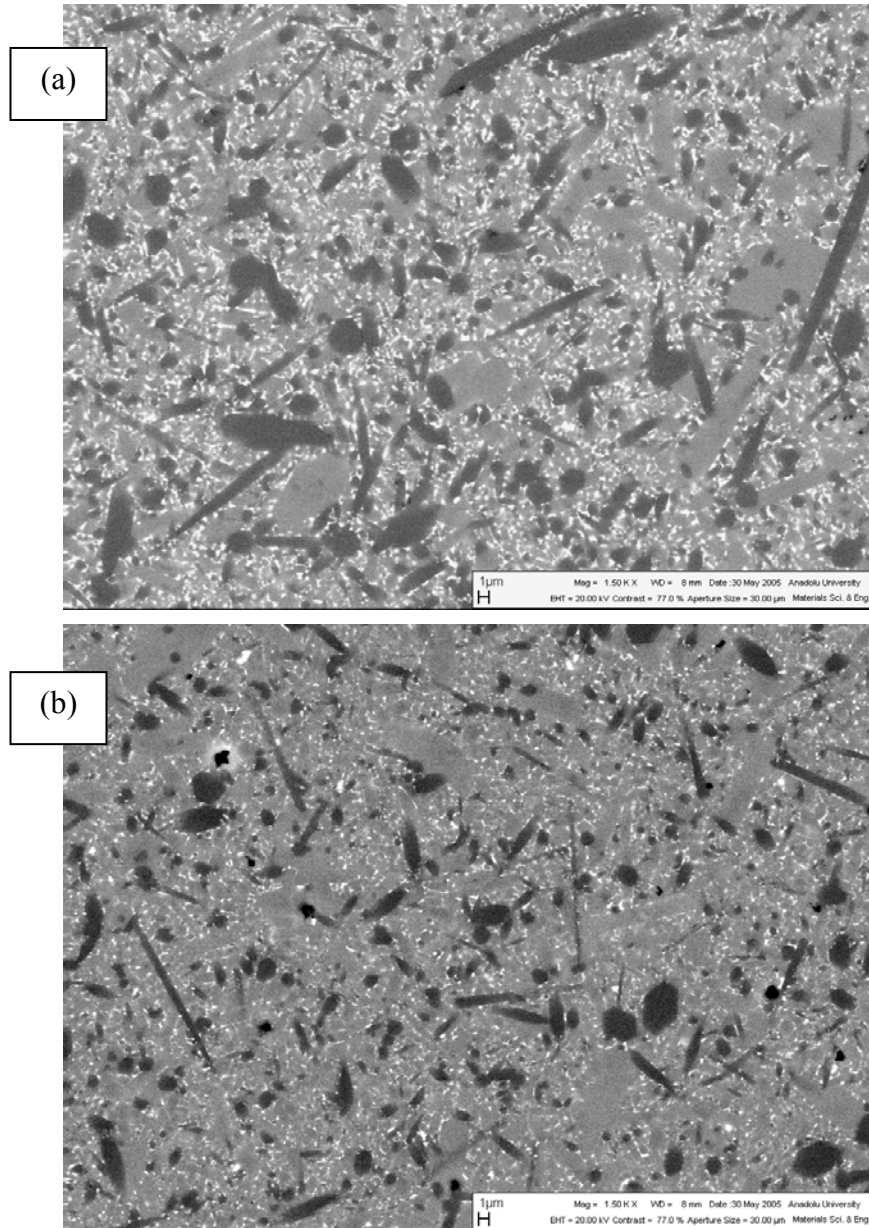
$$\frac{\text{ana faz}}{\text{tane sınır fazı}} \uparrow \text{ difüzyivite } \uparrow$$

2. Sinterleme ilavesi miktarının düşük olması, tane boyutunun da daha ince olmasına neden olmaktadır. Bu durum 75A/50 için Şekil 4.6'da

görülmektedir. Tane boyutu termal difüzyon ile ters orantılı olduğundan (Bölüm 5), tane sınır fazı azalan sistemde difüzyon azalacaktır.

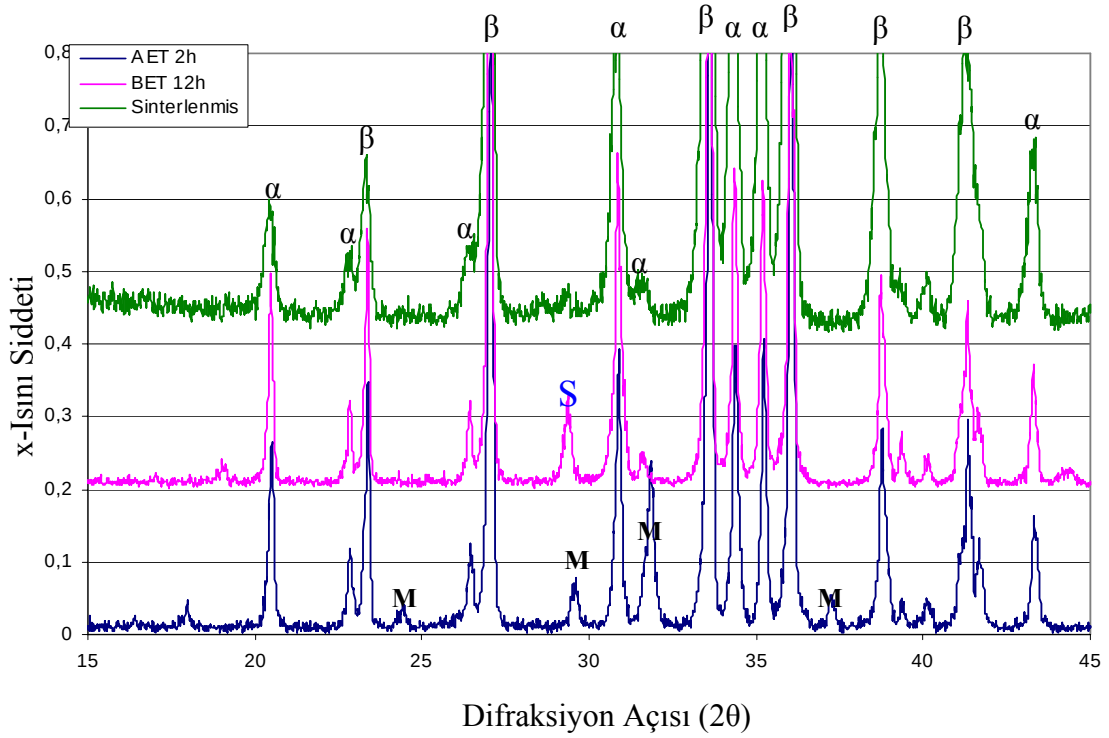
$$\text{Tane boyutu} \uparrow \text{ difüzyon} \downarrow$$

Bu iki parametre bir arada düşünüldüğünde termal difüzyon açısından ikinci parametrenin negatif etkisinin, birinci parametrenin pozitif etkisini sönmüleyerek farkı küçülttüğü söylenebilir. Buna ilaveten, tane sınır fazının, yoğunlaşmaya engel olmayacak şekilde azaltılmasına da dikkat edilmelidir.



Şekil 4.6. (a) 75A ve (b) 75A/50 numunelerinin tane boyutundaki değişim

Tane sınır fazının amorf yerine kristalin olması da, düzenliliğin artmasına bağlı olarak fonon ortalama serbest yolunu arttıracığından, difüziviteyi de iyileştirecektir. Bu amaç doğrultusunda, 50A numunesine uygulanan iki ayrı ısıtım işlemi sonucunda, yeni gelişen kristalin yapılar Şekil 4.7’de görülmektedir. Sadece sinterlenmiş numunede amorf tane sınır fazı background görüntüsünden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.7. 50A numunesinin sinterlenmiş ve sinterleme sonrası ısıtım işlemi uygulanmış halinin difraksiyon paternleri (S: silikat fazı ve M: melilit fazı)

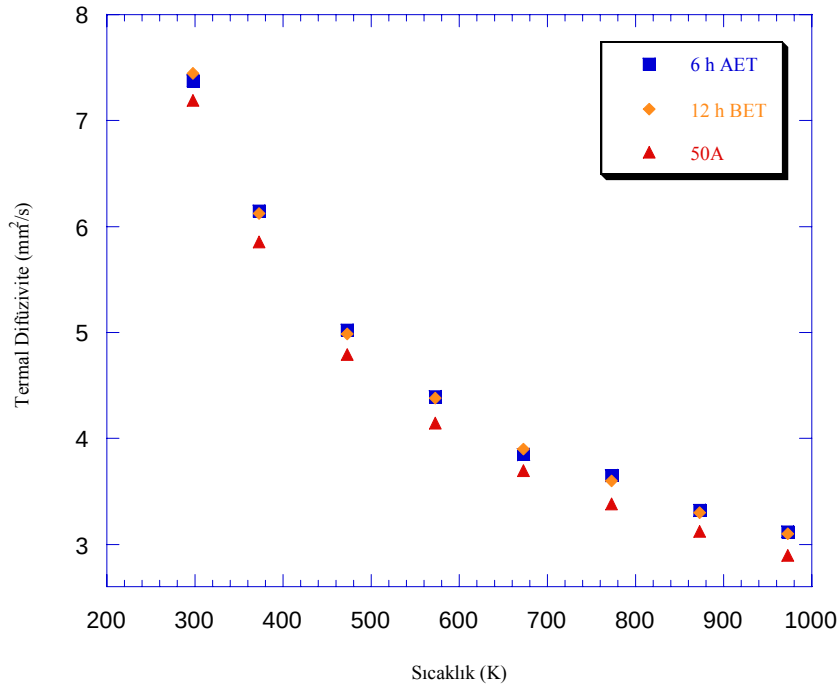
Yapılan bu faz karakterizasyonu incelemeleri, ötektik altı ısıtım işlemi (BET) uygulaması sonrası numunede $Y_2Si_2O_7$ tipi silikat fazı oluşurken, ötektik üstü ısıtım işlemi (AET) ile melilit fazının (melilit: $Ln_2Si_{3-x}Al_xO_{3+x}N_{4-x}$, $0 \leq x \leq 1$) oluştuğunu göstermiştir. BET sonucu gözlenmiş olan silikat fazı genellikle Si_3N_4 bazlı malzemelerde gözlenmektedir. AET sisteminde oluşan melilit fazı ise sahip olduğu yüksek azot içeriğine bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda kararlı kalmaktadır.

Bu çalışma süresince $1300^\circ C$ ’de gerçekleştirilen BET, düşük yoğunluğa sahip camlı fazdan, yüksek yoğunluğa sahip kristalin faz(lar)a dönüşümü

sağlamaktadır. Genelde proses süresince hiç sıvı faz oluşumu gerçekleşmez ve böylece devitrifikasyon sonucu hacim azalması gerçekleşerek, arayüzeylerde boşluk oluşmaktadır. AET tekniğinde ise, isminden de anlaşılacağı üzere kristalizasyon ötektik sıcaklığın üzerinde bir sıcaklıkta gerçekleştirilir ve faz dönüşümünde sıvı fazın mevcudiyeti, çözünme ve yeniden çökme (yada kristalizasyon) prosesine yardımcı olur. Böylece bütün tane sınırları ve üçlü noktalarda kristalin faz oluşumu gerçekleşir. Bu çalışmada da AET 1600°C’de gerçekleştirilmiştir.

Sistemde başlangıçta % 48 oranındaki α -SiAlON miktarı, BET ve AET uygulamaları sonucunda önemli değişikliğe uğramamış, her iki ısıtma işlemi sonucunda da % 44 oranında kalmıştır. Isıtma işlemi sonrasında α -SiAlON’dan β -SiAlON’a dönüşüm olmaması, bu sistemde seçilmiş olan katyonların, α -SiAlON yapısını kararlı kılmasından kaynaklanmaktadır.

Tane sınır fazının kristalin hale gelmesi, sistemdeki tane sınır fazı miktarının çok olmaması nedeniyle, tane sınır fazı azaltma çalışmasında olduğu gibi termal difüzyon davranışında az oranda iyileşme göstermiştir (Şekil 4.8). BET yada AET uygulanması da sonucu aynı şekilde ve aynı oranda etkilemiştir.



Şekil 4.8. 50A numunesinin termal difüzyon davranışının ısıtma işlemi uygulaması sonucu değişimi

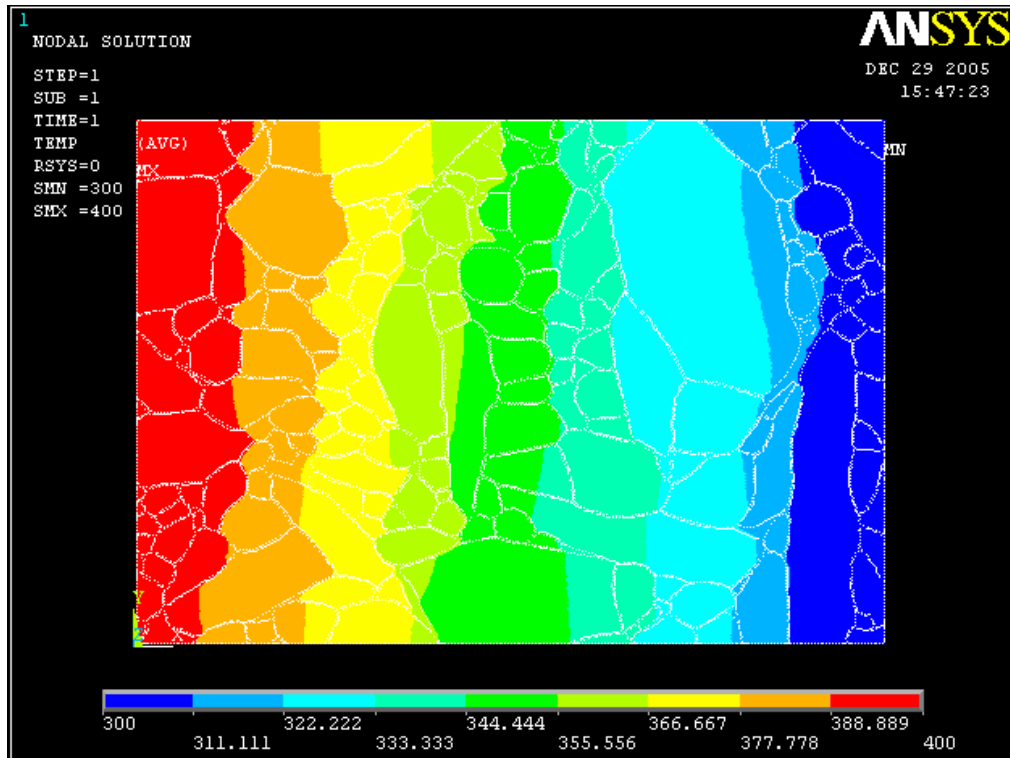
Sonuç olarak SiAlON sistemlerinde yapı Şekil 1.19’da verilmiş olan III nolu duruma benzerlik gösterdiğinden, tane sınır fazı difüziviteyi kontrol eden değıl, minör bir mekanizma olarak çalışmaktadır.

5. MİKROYAPININ TERMAL DİFÜZİVİTEYE ETKİSİ

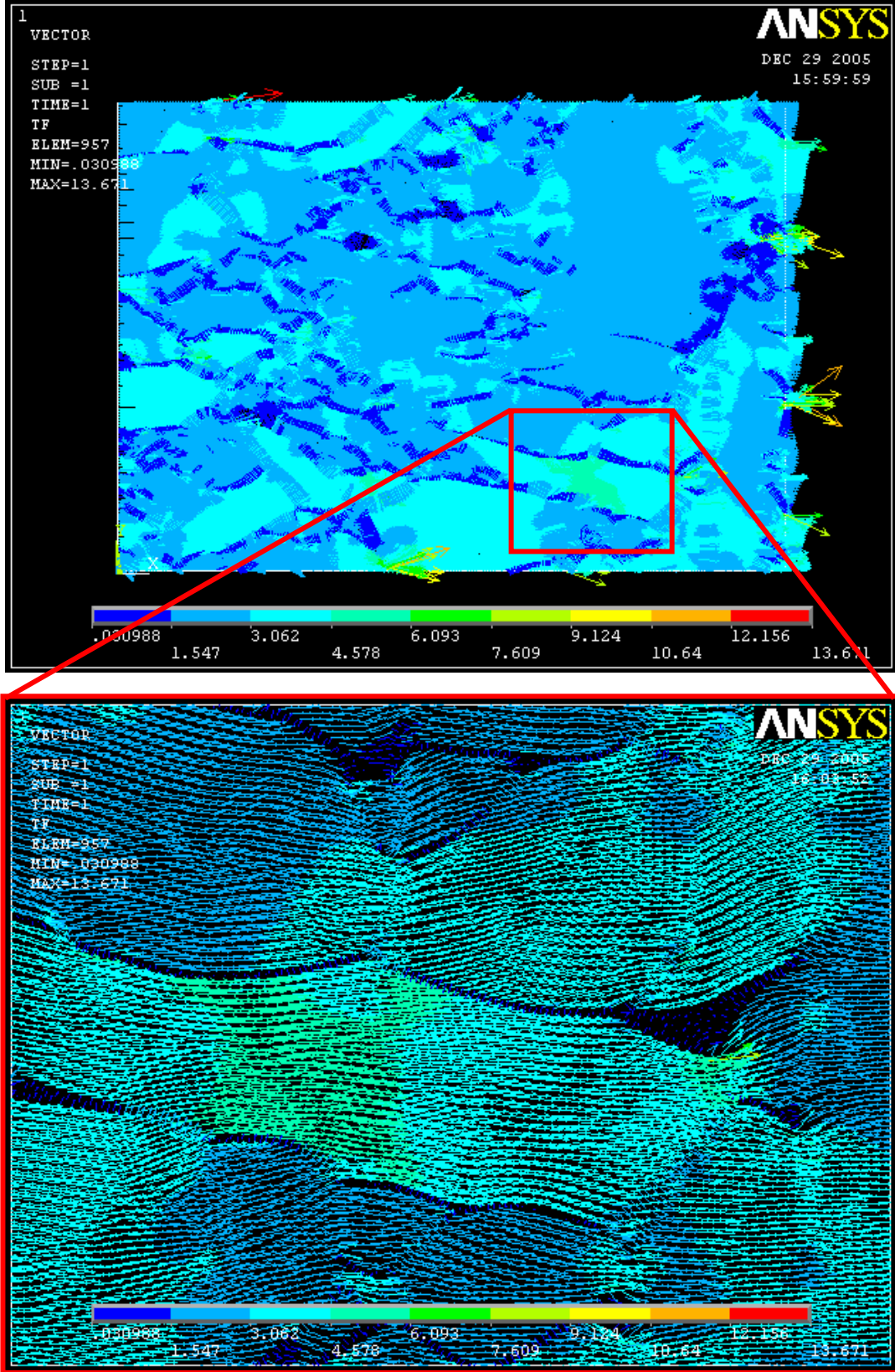
5.1. Giriş

Seramiklerinin termal iletkenlik davranışının iyileştirilmesi için yüksek oriyantasyona sahip tanelerden oluşan sistemlerin üretilmesinin önemi giriş bölümünde açıklanmıştır. Si_3N_4 seramikleri üzerine yapılmış olan çalışmalarda termal anizotropi çeşitli çalışmalarda incelenmiş, termal anizotropi oranı (c/a) 2'nin üzerinde olan Si_3N_4 üretilbildiği gösterilmiştir [40, 41]. Dolayısıyla Si_3N_4 tanelerinin düzenli dizilimi ile yüksek anizotropik iletkenliğe ve bir yönde yüksek iletkenliğe sahip malzeme üretilmiştir.

Ancak, kullanım alanına bağlı olarak, homojen bir malzemeye ihtiyaç duyulması durumunda ise iletkenliğin arttırılabilmesi yüzey alanının az olduğu (tane sınırı saçılımının önlenmesi için) ve çubuksu tanelerin mevcut olduğu bir sistemin seçilmesi uygun olacaktır. Şekil 5.1, gerçek bir mikroyapıda sıcaklık dağılımını göstermektedir. Bu görüntüde belli bir yönde ısı akışı ve çubuksu tanelerdeki ısı akı yoğunluğu da Şekil 5.2'de görülmektedir.



Şekil 5.1. Gerçek bir mikroyapı görüntüsüne ait (Bölüm 8, Şekil 8.16) sıcaklık dağılımı



Şekil 5.2. Gerçek bir mikroyapı görüntüsüne ait (Bölüm 8, Şekil 8.16) ısı akış gradyanı ve çubuksu tane içeren bir kesitteki ısı akışının vektörel gösterimi

Şekil 5.1’de görüldüğü gibi sıcaklık dağılımının kırmızıdan maviye doğru olduğu kabul edilirse, Şekil 5.2’de görüldüğü gibi bir ısı akısı elde edilir. Burada akının yoğun olduğu bölgeler yeşil tonunda görülmektedir. Bu şekilde özellikle kırmızı kare içinde gösterilen çubuksu tanenin olduğu kısım incelenecek olursa, ısı akısının gösteren vektörlerin bu tane içinde nasıl yoğunlaştığı görülmektedir ve buna bağlı olarak da ısı iletiminin bu tanede hızlı olacağı söylenebilir.

5.2. Amaç

Bu yaklaşımlardan yola çıkılarak, bu bölümde mikroyapı değişiminin iletkenliği düşük olan α -SiAlON seramiklerindeki etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ancak bunun için öncelikle α -SiAlON seramiklerinin mikroyapısal gelişimini etkileyen parametrelerin değerlendirilmesinde fayda vardır.

α -SiAlON tanelerinin büyüme davranışı sıcaklığa büyük ölçüde bağlıdır ve α -SiAlON oluşumundan hemen sonra çok hızlı şekilde gerçekleşir. Shen ve arkadaşlarının yaklaşımına göre [66], hızlı ısıtma ve yüksek sıcaklıkta sinterleme ile çubuksu tanelerin gelişimi şu şekilde gerçekleşmektedir: Sinterlemenin ilk aşamalarında eş eksenli α -SiAlON taneleri oluşmaktadır. Hızlı ısıtma uygulanmasıyla oluşan bu taneler hızlı bir şekilde, kademeli olarak büyümelerine fırsat bırakmadan, sıvı fazın miktarının arttığı yüksek sıcaklığa taşınmakta ve oluşan bu küçük taneler çözünerek ve anizotropik Ostwald ripening mekanizmasının sonucu olarak da çubuksu taneler gelişebilmektedir. Oysa geleneksel sinterleme tekniklerinde, Yb gibi ara fazın (geçiş fazının) oluşmadığı bir sistemde, çubuksu α -SiAlON oluşturmak çok zordur. Çünkü oluşan eş eksenli taneler kademeli olarak büyüyerek, sinterleme sıcaklığına ulaşıldığında artık bu taneler çok zor çözünürler, bu nedenle de anizotropik büyüme mekanizması bu sistemlerde çalışmamaktadır.

Isıtma hızının değişimi ile mikroyapıda meydana gelen bu değişim, Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarla, ısıtma hızının 20’den 60 °C/dk’ya çıktığı durumda da gözlenmiştir [67].

Dolayısıyla bu çalışmada çok hızlı sinterlemeye olanak sağlayan ve buna bağlı olarak kinetiğin kontrol edilebildiği SPS tekniği ile sinterleme gerçekleştirilerek aynı kompozisyona sahip çubuksu ve eş eksenli tane gelişimi sonucu termal iletkenlikteki değişimin incelenmesi amaçlanmıştır.

5.3. Deneysel Çalışmalar

5.3.1. Kompozisyonların seçimi

Bu çalışmada seçilen α -SiAlON kompozisyonları Çizelge 5.1’de verilmiştir. Sinterleme ilavesi olarak Y_2O_3 ve Yb_2O_3 seçilmiştir. Tasarlanan α -SiAlON kompozisyonu 0.35, x değerine ve 1.2, n değerine sahiptir. Bu kompozisyon α -SiAlON oluşum bölgesinde oksijence zengin olan sınırdadır ve oksijen içeriği 5.1 eşdeğer %’dir (YbY3512 kodlu numune). Bu sistemdeki katyon oranını değiştirmeden O miktarı % 7 eşdeğer %’ye çıkartılarak YbY07 kodlu numune üretilmiştir. Yürütülmüş olan bu çalışma Stockholm Üniversitesi Anorganik Kimya bölümünden bir grupla ortaklaşa yürütüldüğünden, yapılan ön çalışmalar sonucunda YbY3512 kodlu numunenin çok az oranda amorf tane sınır fazı içerdiği SEM incelemeleri sonucunda tespit edilmiştir. YbY07 kodlu numunenin ise geri yansıyan elektron görüntülerinden tane sınır fazı miktarının daha fazla olduğu ve görüntü analiz yöntemiyle bu fazın yaklaşık % 3 oranında sistemde bulunduğu belirlenmiştir [11]. Böylece tane sınır fazının mikroyapı gelişimine ve termal iletkenliğe etkisinin incelenmesi için aynı stokiometrik kompozisyonun dışında % 3 tane sınır fazı içeren kompozisyon hazırlanmıştır.

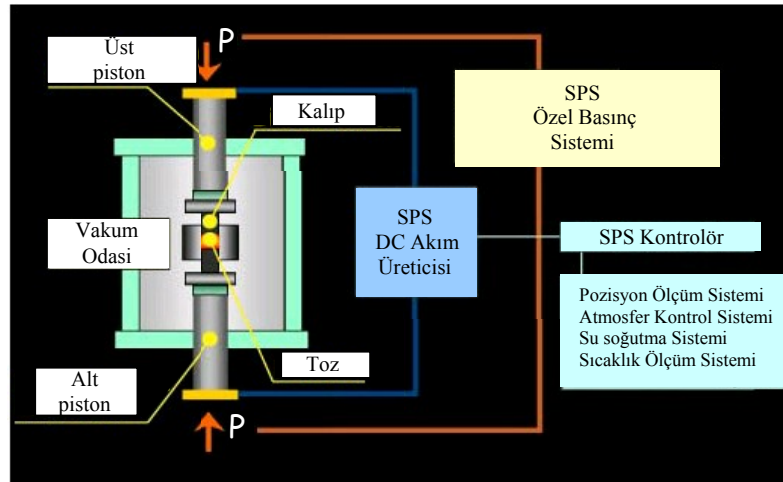
Toz spesifikasyonları ve toz hazırlama 3. Bölümde verildiği üzere gerçekleştirilmiştir. Şekillendirme sinterleme esnasında gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.1 SPS tekniği ile sinterlenmiş α -SiAlON numuneleri

Numune Kodu	α -SiAlON			Tane Sınır Fazı Miktarı (%) (Genel toplam içinde düşünülecektir)
	x	n	%	
YbY3512	0.35	1.2	100	-
YbY07 (tsf var)	0.35	1.2	100	3

5.3.2. Sinterleme

Mikroyapısal değişikliğin iletkenlik üzerine etkisinin incelendiği numuneler Stockholm Üniversitesi laboratuvarlarında Spark Plazma Sinterleme (SPS) tekniğine göre sinterlenmiştir. SPS, toz partikülleri arasındaki boşluğun, yüksek sinterleme basıncı ve elektrik enerjisi ile doldurulması sonucu, oldukça kısa bir zaman aralığında yüksek kalitede malzeme üretimini sağlayan yakın zamanda geliştirilmiş bir sinterleme tekniğidir. Bu cihazın şematik gösterimi Şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3 SPS cihazının şematik gösterimi

SPS tekniği ile sinterlemede malzemenin yoğunlaşma davranışı ısınma süresince gözlemlendiğinden, sinterleme seçilen kompozisyonlara göre farklı

sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş ama 50 MPa sabit basınç uygulanmıştır. Ayrıca çubuksu malzeme eldesi için normal sinterleme sıcaklığından daha yüksek sıcaklık uygulanmıştır. Bu teknik ile sinterlenen malzemelerde sinterleme süresi de 3-5 dk arasında değişmiştir.

Sinterlenmiş Malzemelerin Karakterizasyonu da 3. bölümde verildiği şekilde gerçekleştirilmiştir.

5.4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada, aynı başlangıç kompozisyonuna fakat arzu edilen farklı mikroyapıya sahip numuneler üretilmiştir. Bu amaç doğrultusunda da numunelerin Spark Plazma Sinterleme (SPS) tekniği ile sinterlenmesi uygun bulunmuştur.

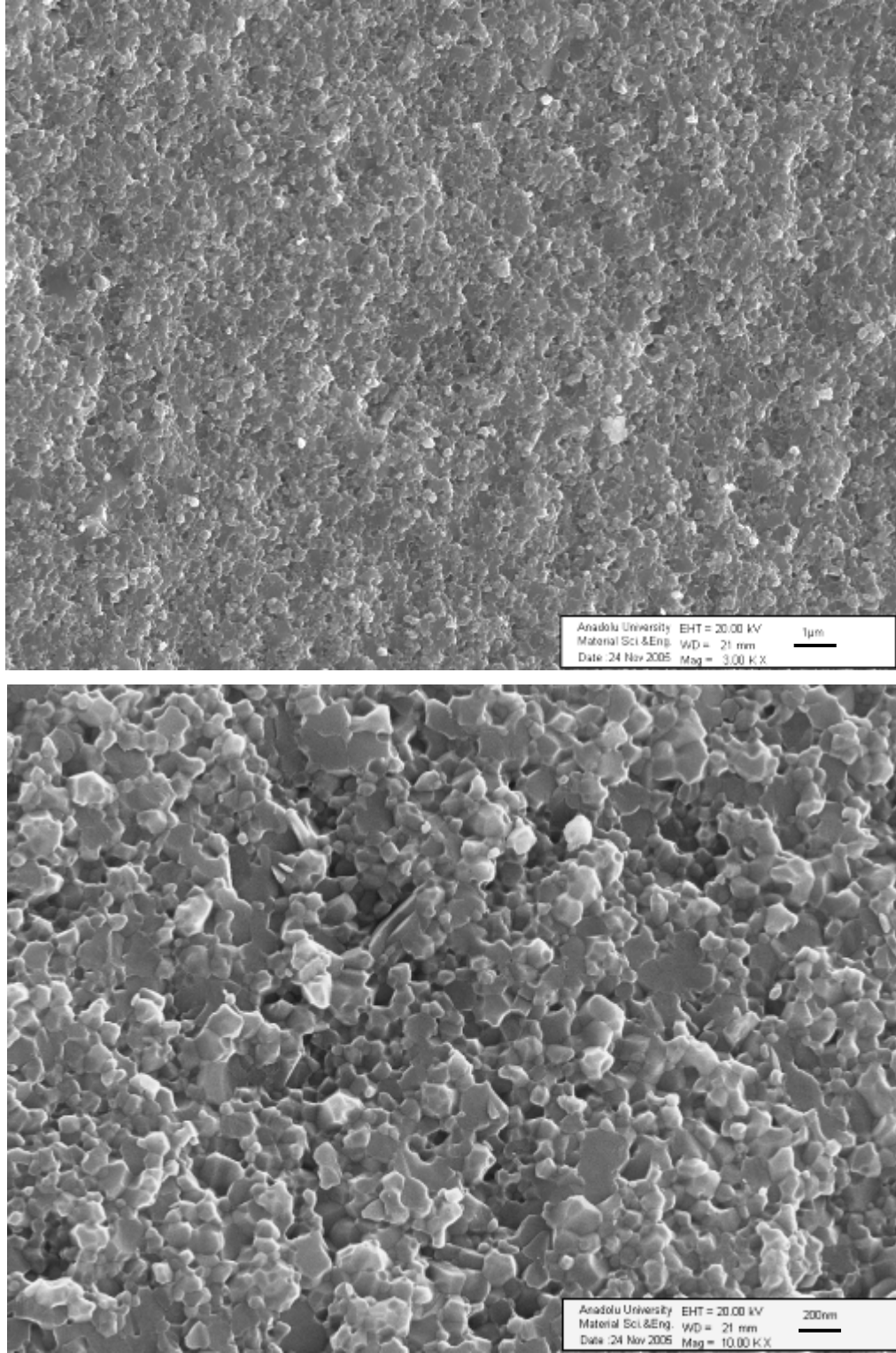
SPS, çok hızlı ısıtma ve soğutmaya olanak sağlaması nedeniyle literatürde kinetiğin kontrol altında tutulabildiği bir teknik olarak bilinmektedir [68]. Bu nedenle uygun ısıtma ve soğutma hızları, optimum sinterleme sıcaklığı ve süresiyle bir malzemenin istenen mikroyapıda üretilebileceği çeşitli çalışmalarda belgelenmiştir. Stockholm Üniversitesi ile ortak yürüttüğümüz bu çalışmada, tane sınır fazı içermeyen ve hacimce %3 tane sınır fazı içerecek şekilde tasarlanan iki ayrı toz, iki ayrı sıcaklıkta sinterlenerek mikroyapısal gelişimleri değiştirilmiştir. Aynı başlangıç kompozisyonuna fakat farklı mikroyapıya sahip α -SiAlON seramiklerini bu yöntemle üretilmiş, bunun sonucunda da mikroyapısal değişimin termal difüzyon hızına etkisi incelenmiştir. Bu çalışmaya ait faz karakterizasyonu ve yoğunluk sonuçları Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. SPS ile sinterlenmiş numunelerin faz oranları ve yoğunlukları

Numune Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	α : β Oranı	Yoğunluk (g/cm ³)
YbY3512	1550	100	3.31
YbY3512	1800	100	3.31
YbY07 (tsf var)	1550	100	3.32
YbY07 (tsf var)	1800	100	3.32

Buna göre sinterlenen numunelere ait mikroyapı analizleri elektron mikroskopunda öncelikle parlamış yüzeyden geri yansıyan elektronlarla incelenmiştir. Ancak malzemelerin % 100 α -SiAlON olması nedeniyle, özellikle tane sınır fazı içermeyen sistemde kontrast yakalanamamış, bu nedenle de ikincil elektronlarla kırık yüzey incelemesi yapılmıştır.

Şekil 5.4'te 1550°C'de 3 dk sinterlenmiş, tane sınır fazı içermeyen α -SiAlON numunesine ait ikincil elektron görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler sırasıyla 3000X ve 10000X büyötmeleri göstermektedir. Bu görüntülerden de açıkça görölmektedir ki genel mikroyapı eş eksenli ve çok ince boyutta tanelerden oluşmaktadır.



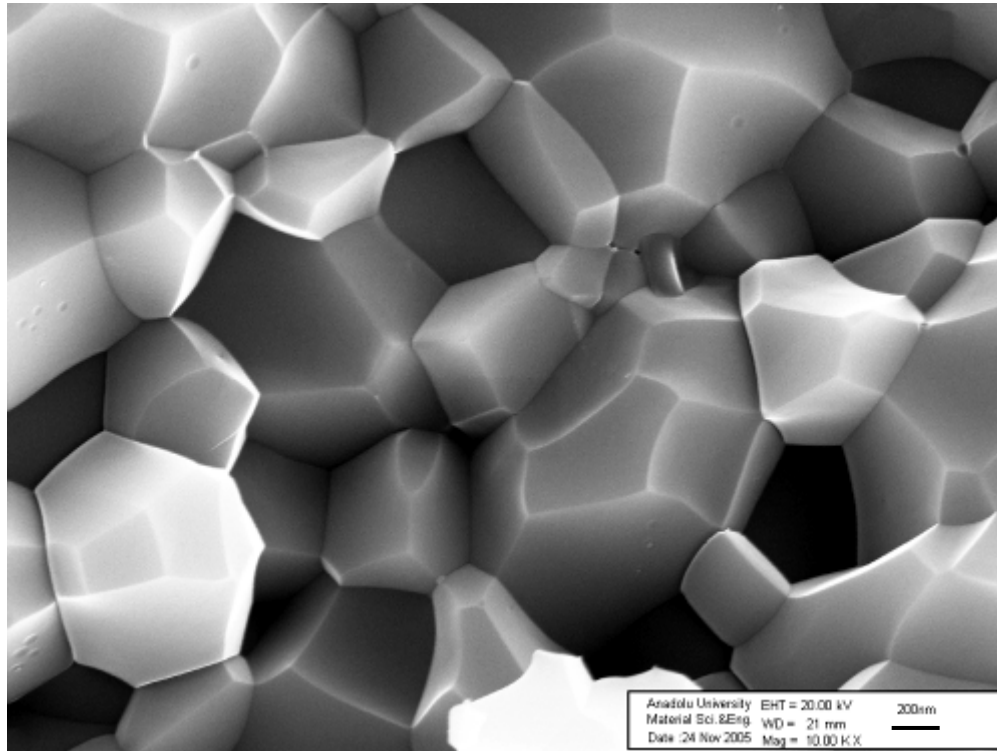
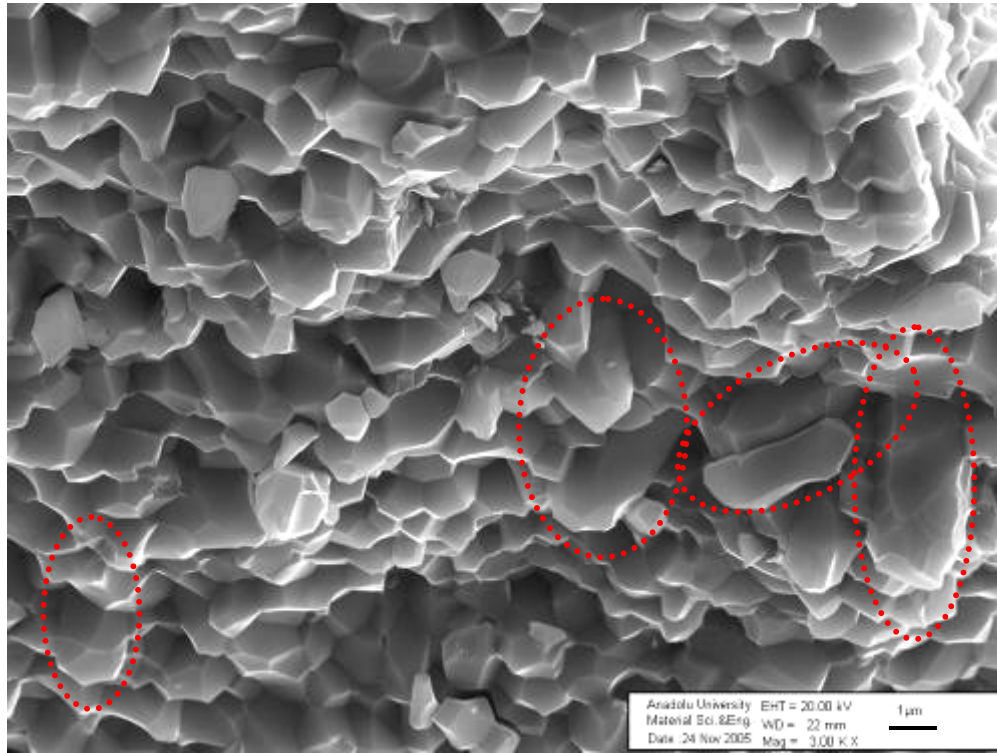
Şekil 5.4. 1550°C’de sinterlenmiş α -SiAlON numunesi

Bu mikroyapı incelemesi sonucunda 1550°C’de 3 dk’lık sinterleme süresinin tane büyümesi için yeterli olmadığı (sinterlemenin 3. aşaması)

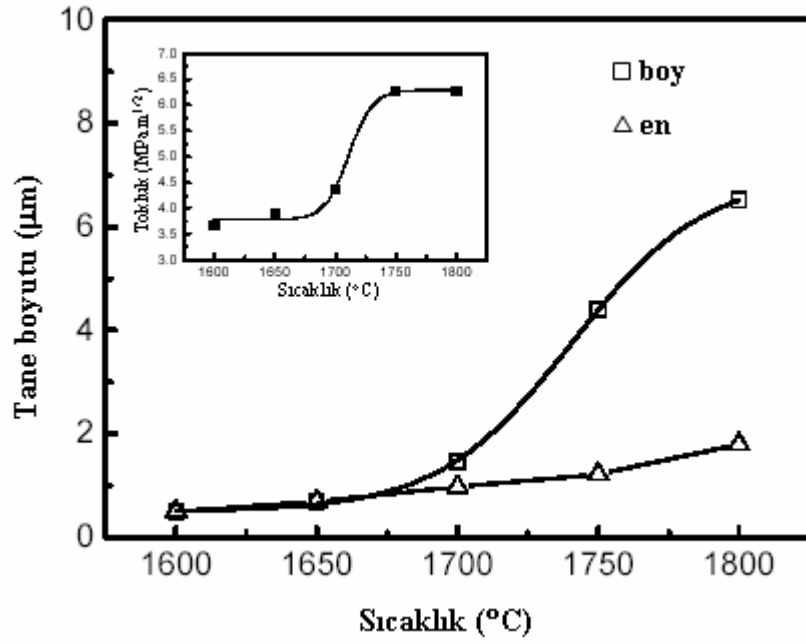
görülmektedir. Ayrıca net olarak gözlenen boyun oluşumları sinterlemenin 2. aşamasının da tam olarak tamamlanmadığı görüntülerden anlaşılmaktadır. Ayrıca homojen bir yapı gelişimi de göze çarpmaktadır. Şekil 5.5 ise aynı tozun 1800°C’de 3 dk sinterlenmesi sonucu oluşan malzemenin mikroyapısını göstermektedir.

Şekil 5.5’te de, 1550°C’de sinterlenmiş olan numunenin mikroyapısıyla (Şekil 5.4) karşılaştırılması açısından büyütme aynı tutulmuştur (3000X ve 10000X). Bu görüntülerde yapının tam olarak sinterlendiği görülmektedir. Kesikli daire içinde de vurgulanmış olan çubuksu tanelere yapı içinde rastlanmaktadır. Ama Şekil 5.4 ve 5.5 karşılaştırıldığında görülen temel fark tane boyutudur. 1550°C’de sinterlenmiş olan numunede taneler hemen hemen nano boyutta olurken, 1800°C’de sinterlenmiş olan numunede tane boyutu mikron mertebesindedir.

Elde edilen sonuçlar sıcaklığın tane büyümesi üzerindeki etkisini bir kez daha ortaya koymaktadır. Mikroyapısal gelişim için 1550 ve 1800°C gibi iki ayrı sıcaklığın seçilmesinde Peng ve arkadaşlarının çalışmaları baz alınmıştır [69]. Şekil 5.6’dan da görüldüğü gibi 1650-1750°C aralığında α -SiAlON tanelerinin çubuksu morfolojide büyümeye başlayarak in-situ kuvvetlendirilmiş mikroyapı elde edilmesi mümkündür. Tane büyümesi için sıcaklık eşiğinin üzerinde, tane büyümesi çok hızlı gerçekleşmektedir. Aynı grup, benzer bir hızlı anizotropik büyüme davranışını farklı nadir toprak elementi içeren sistemlerde incelemiş ve sistemde geçici sıvı oluşumu yada kalıcı taneler arası sıvı faz oluşumu durumunda benzer davranışlar gözlediklerini açıklamışlardır. α -SiAlON tanelerinin böyle hızlı bir anizotropik büyüme davranışının statik Ostwald ripening mekanizmasıyla açıklanması zordur.

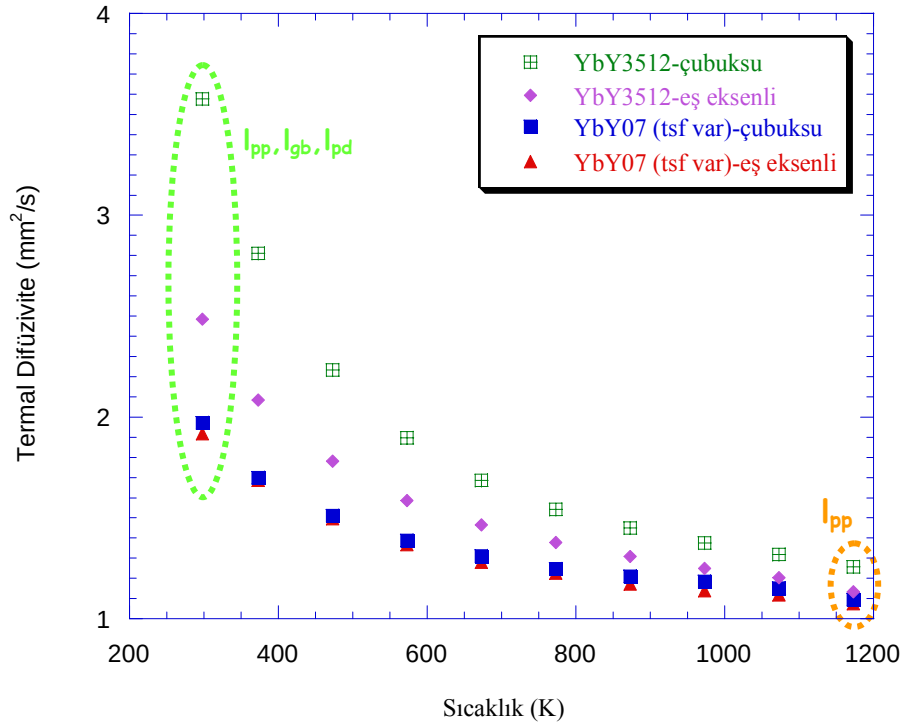


Şekil 5.5. 1800°C’de sinterlenmiş α -SiAlON numunesi



Şekil 5.6. Tane geometrisinin ve kırılma tokluğunun SPS ile yoğunlaştırılmış malzemelerde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi [69]

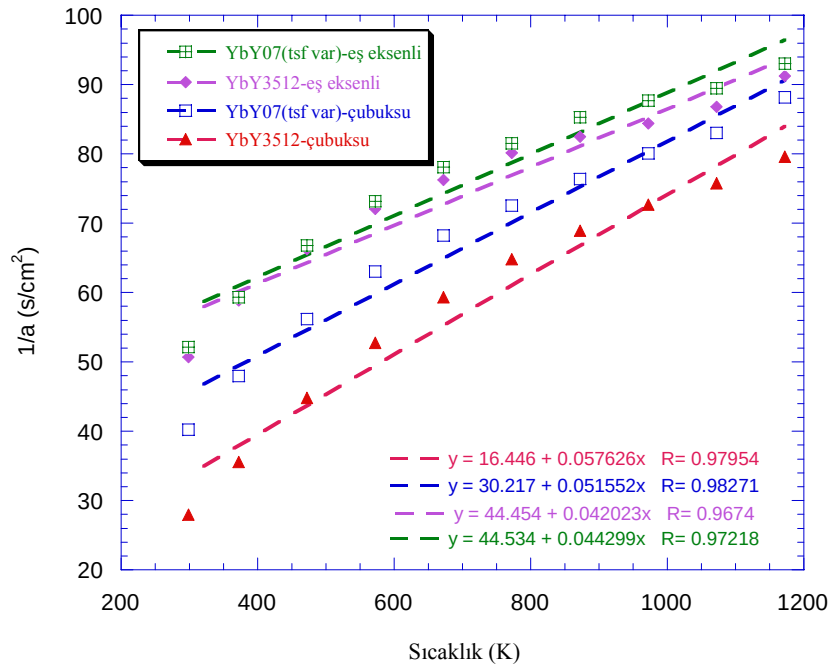
Elde edilen bu malzemelere ait sıcaklığa karşılık difüzyivite sonuçları da Şekil 5.7’de verilmiştir.



Şekil 5.7. SPS ile sinterlenmiş α -SiAlON numunelerinin termal difüzyivite sonuçlarının sıcaklığa göre değişimi

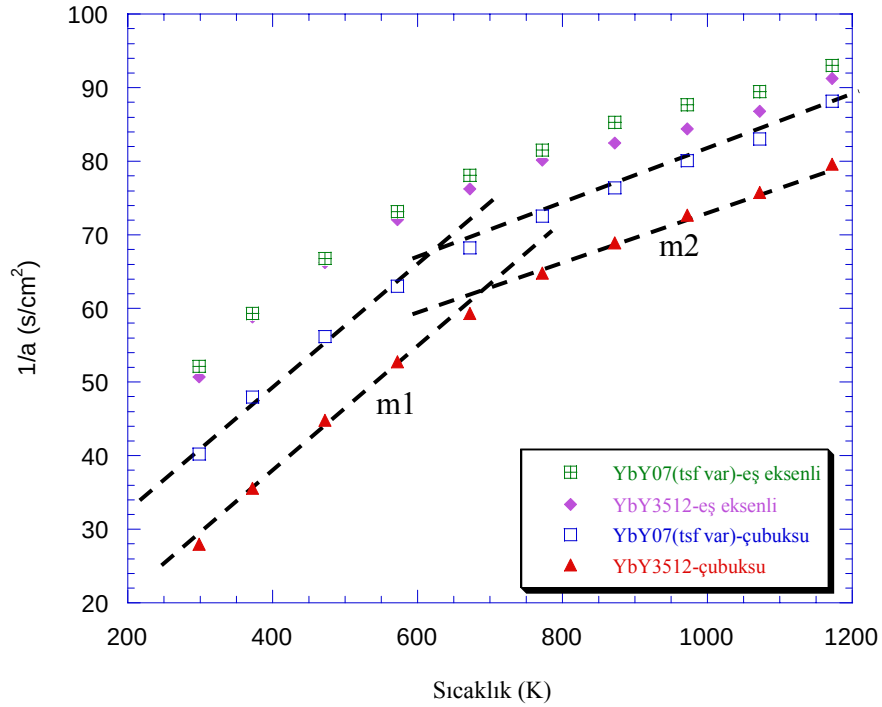
Termal difüzivitenin sıcaklığa bağlı olarak değişim grafiği incelendiğinde, tane boyutu büyük ve çubuksu olan numunelerde daha yüksek iletkenlik elde edilmiştir. Tane sınırının mevcut olması da iletkenliği özellikle kaba olan mikroyapıda önemli ölçüde etkilemiş, ince mikroyapıda önemli bir fark gözlenmemiştir. Her koşulda, tahmin edildiği üzere sıcaklık artışıyla birlikte difüzivitede azalma gözlenmiş ama azalma değişik oranlarda olmuştur. Genellikle oda sıcaklığındaki difüzivite değerleri geniş bir aralıkta değişirken, sıcaklığın artışıyla birlikte difüzivite değerlerindeki bu fark gittikçe azalmaktadır. Bu durum, düşük sıcaklıkta mikroyapıdaki farklılığın düşük sıcaklıklarda daha etkili olması, yüksek sıcaklıklarda ise iç fonon saçılım proseslerinin termal difüzivitede baskın mekanizma olmasından kaynaklanmaktadır (çünkü burada $\frac{1}{l_{pp}} > \frac{1}{l_{pd}} + \frac{1}{l_{gb}} + \sum_x \frac{1}{l_x}$ ’dir. Bu davranış 8. bölümde daha ayrıntılı olarak ele alınacaktır). Özellikle ince mikroyapıya sahip numunede daha fazla tane sınırının bulunmasının bu sonucu doğurmuş olabileceği düşünülmektedir.

Bu iç ve dış saçılım faktörlerinin incelenmesi için α^{-1} -T grafikleri çizilmiştir (Şekil 5.8). Elde edilen grafiklerin eğilim çizgisi incelendiğinde $R > 0.97$ bulunmuştur. Böylece malzemelerin iç ve dış saçılım faktörleri hakkında kabaca bilgi sahibi olunmuştur.



Şekil 5.8. SPS ile sinterlenmiş α -SiAlON numunelerinin sıcaklığa karşılık ters difüzivite değişimi

Ancak Şekil 5.8’de verilmiş olan bu grafik incelendiğinde, aslında her sistem için iki ayrı eğilim çizgisi olduğu göze çarpmaktadır.



Şekil 5.7. SPS ile sinterlenmiş α -SiAlON numunelerinin sıcaklığa karşılık ters difüzyivite değişimi-eğilim çizgileri

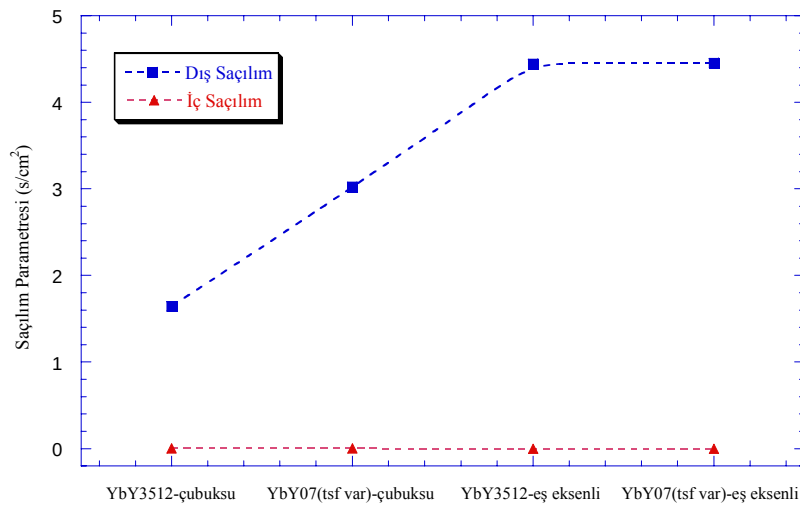
Şekil 5.8’den elde edilen eğim ve kesişim değerleri, Çizelge 5.3’te verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde malzemede meydana gelen ve giriş bölümünde açıklanmış olan iç ve dış saçılım faktörleri hakkında bilgi edinilmektedir. Şekil 5.7’de görüldüğü gibi sistemde temel olarak düşük ve yüksek sıcaklıklarda iki eğilim çizgisi bulunmaktadır. Düşük sıcaklıklarda (700 K’e kadar) daha büyük eğim (m1) ve yüksek sıcaklıklarda ise daha düşük eğim (m2), yukarıda açıklanmış olan farklı tane saçılım mekanizmalarının bir sonucudur.

Çizelge 5.3. SPS ile sinterlenmiş α -SiAlON numunelerine ait a^{-1} -T grafiğinden elde edilen eğim ve kesişim değerleri

Numune	A'(eğim)($\# \cdot 10^{-3}$)	B'(Kesişim)	R ²
YbY3512-çubuksu	0.576	1.645	0.98
YbY07(tsf var)-çubuksu	0.515	3.022	0.98
YbY3512-eş eksenli	0.42	4.445	0.97
YbY07(tsf var)-eş eksenli	0.443	4.453	0.97

A', daha önce de değinilmiş olduğu gibi iç saçılıma, B' ise dış saçılıma bağlıdır. Kompleks yapılarda A' değerinin arttığı bilinmektedir. Bu eğrilerde de daha kaba ve çubuksu mikroyapı sergileyen numunelerde, büyük tanelerde hata konsantrasyonunun da artmasına bağlı olarak l_{pp} artarak daha yüksek eğim değeri elde edilmiştir. Ancak aynı şekilde tane boyutunun büyük ve çubuksu olması yüzey alanını ve tane sınırının azalmasına bağlı olarak l_{gb} de azaldığından, dış saçılımı ifade eden B' değerinde azalma gözlenmiştir.

Elde edilen iç ve dış saçılım parametreleri karşılaştırmak amacıyla Şekil 5.8'de bir arada verilmiştir. İç saçılım faktörü dış saçılım faktörüne göre oldukça düşük düzeyde değişim göstermiştir. A' değerindeki bu benzerlik, latis özelliklerinin proses şartlarından çok etkilenmediğini göstermektedir. B' değerindeki değişim ise yukarıda da değinilmiş olduğu gibi tane boyut ve şeklinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.8. SPS ile sinterlenmiş α -SiAlON numunelerinin saçılım parametreleri

6. β -SiAlON'da z DEĞERİNİN, α -SiAlON'da KATYON TÜRÜNÜN ETKİSİ

6.1. Giriş

Si_3N_4 seramikleri seramik malzemeler içinde teorik iletkenliği yüksek olarak kabul edilen malzemelerden biridir (FEM kısmında açıklanacağı üzere yaklaşık 320 W/m.K). Ancak pratikte bu değere ulaşmak henüz mümkün olamamıştır. Bu duruma fononla ısı iletimi yapılan sistemlerde etkili olan çeşitli fonon saçılım türlerinin neden olduğu bilinmektedir. Bu saçılım türleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Fonon saçılım türleri

Saçılım Türü	Görülme Şekli
Nokta	Arayer, yer alan, boşluk, düzensiz bölge
Çizgi	Dislokasyonlar
Yüzey	Tane sınırları, diğer ara yüzeyler
Diğer	İkincil fazlar

Bu çizelgede de gösterilmiş fononların saçılmasına neden olan hatalar, 1. bölümde ayrı ayrı ele alınmıştır. Bu bölümde SiAlON oluşumunun Si_3N_4 seramiklerinde bir noktasal hata olduğu ve iletkenliğin önemli ölçüde azalmasına neden olduğu belirtilmiştir.

Si_3N_4 sistemine sinterlemeyi kolaylaştırmak amacıyla Al_2O_3 ilave edilmesi durumunda termal difüzivitede meydana gelen azalma, Lange ve arkadaşları tarafından daha önce rapor edilmiştir [42]. Kitayama ve arkadaşlarının yürüttüğü çalışmada ise Al ve Mg içeren sistemlerin iletkenliklerini karşılaştırdıklarında, Al ile içeren sistemin Mg içeren sistemden daha düşük difüziviteye ancak biraz daha yüksek spesifik ısı değerine sahip olduğu görülmüştür [43]. Bunların nedeninin SiAlON katı çözeltisi oluşumundan kaynaklandığı bilinmektedir. Meydana gelen atomlar arası yer değişimi, kristal yapıyı önemli ölçüde değiştirmektedir ve yer değiştiren bu atomların kütle ve

bağlarındaki değişim bu malzemenin termal iletkenliğini/difüzivitesini önemli ölçüde azaltmaktadır.

6.2. Amaç

Bu çalışmada amaç, β -SiAlON'da Al ve O'in, Si ve N'la yer değiştirme miktarlarını ifade eden z değerinin sistematik olarak değiştirilmesi sonucu termal difüzivitede meydana gelen değişimin açıklanmasıdır. Bu değişimin iç ve dış saçılım parametrelerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda z değeri 0.6 ile 4 arasında değişen dört kompozisyon SPS tekniğiyle hazırlanmıştır.

Aynı şekilde α -SiAlON'da arayer boşluğuna giren katyon boyutunun etkisi de tek ve çift katyonlu sistemlerde incelenmiştir. Bunun için tek dopantlı Y sisteminin yanında daha büyük iyon yarıçapına sahip sistemler de çift dopantlı olarak (Y-Dy, Y-Sm, Y-Dy) hazırlanmış ve gaz basınçlı sinterleme fırınında sinterlenmiştir. Böylece tek ve çift dopant kullanımının ve katyon boyutunun etkisi değerlendirilmiştir.

6.3. Deneysel Çalışmalar

6.3.1. Kompozisyonların seçimi

Bu çalışmada seçilen β -SiAlON kompozisyonları Çizelge 6.2'de verilmiştir. Sinterleme ilavesi olarak ekstra bir ilave yapılmamış, stokiyoimetrik oranda Al_2O_3 kullanılmıştır.

Çizelge 6.2. Farklı z değerine sahip β -SiAlON numuneleri

Numune Kodu	β -SiAlON		Tane Sınır Fazı Miktarı (%)
	z değeri	%	
B06	0.6	100	-
B20	2	100	-
B30	3	100	-
B40	4	100	-

α -SiAlON sistemine ilave edilen katyon türünün incelendiği çalışmada tek faz α -SiAlON oluşumu için $m=1.25$ and $n=1.3$ olan bir kompozisyon seçilmiştir. Başlangıç tozları 3 nolu bölümde belirtilen spesifikasyonlara sahiptir. Çift katyon ilave edilen sistemlerde Y_2O_3 , eş-molar Dy_2O_3 , Sm_2O_3 or CeO_2 ile birlikte kullanılmıştır.

6.3.2. Sinterleme

β -SiAlON'da z değerindeki değişiminin etkisinin incelendiği çalışmada tane sınır fazının etkisi engellemek için, kompozisyonlar stokiometrik olarak hazırlanmıştır ve yoğunlaşma problemini gidermek amacıyla numuneler, sinterleme sürecinin tam olarak kontrol edilebildiği SPS tekniği ile sinterlenmiştir. Bu tekniğe ait ayrıntılı bilgi 5 nolu bölümde verilmiştir. Sinterleme sıcaklığı yapılan ön çalışmalar sonucunda $1700^\circ C$ olarak belirlenmiş ve bu çalışmadaki tüm numuneler aynı sıcaklık ve sürede (maksimum sıcaklıkta 5 dk) sinterlenmiştir.

α -SiAlON sistemine ilave edilen katyon türünün incelendiği çalışmada tek faz α -SiAlON oluşumu için $m=1.25$ and $n=1.3$ olan bir kompozisyon seçilmiştir. Başlangıç tozları 3 nolu bölümde belirtilen spesifikasyonlara sahiptir. Çift katyon ilave edilen sistemlerde Y_2O_3 , eş-molar Dy_2O_3 , Sm_2O_3 or CeO_2 ile birlikte kullanılmıştır. Tek dopant, Y_2O_3 , içeren sistemde ise, ağırlıkça % 20 oranında fazla Y_2O_3 ilavesi yapılarak yoğunlaşma problemi önlenmeye çalışılmıştır. Sinterleme $1940^\circ C$ 'de gaz basınçlı sinterleme fırınında 1 saat 22 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir.

6.4. Sonuçlar ve Tartışma

6.4.1. β -SiAlON'da z değeri değişiminin etkisi

z değerinin değişimiyle β -SiAlON seramiklerinin termal difüzyon davranışındaki değişim, yine SPS ile sinterlenmiş monolitik β -SiAlON sistemlerinde incelenmiştir. Yapılan XRD analizleri sonucunda, arzu edilen z

değerlerinde ulaşılmış olduğu görülmüştür. Yine gözeneğin etkisini gidermek amacıyla numunelerin yoğunlukları incelenmiş ve tam yoğunlaşma elde edildiği görülmüştür (Çizelge 6.3).

Çizelge 6.3. z değeri farklı β -SiAlON numunelerin faz oranları ve yoğunlukları

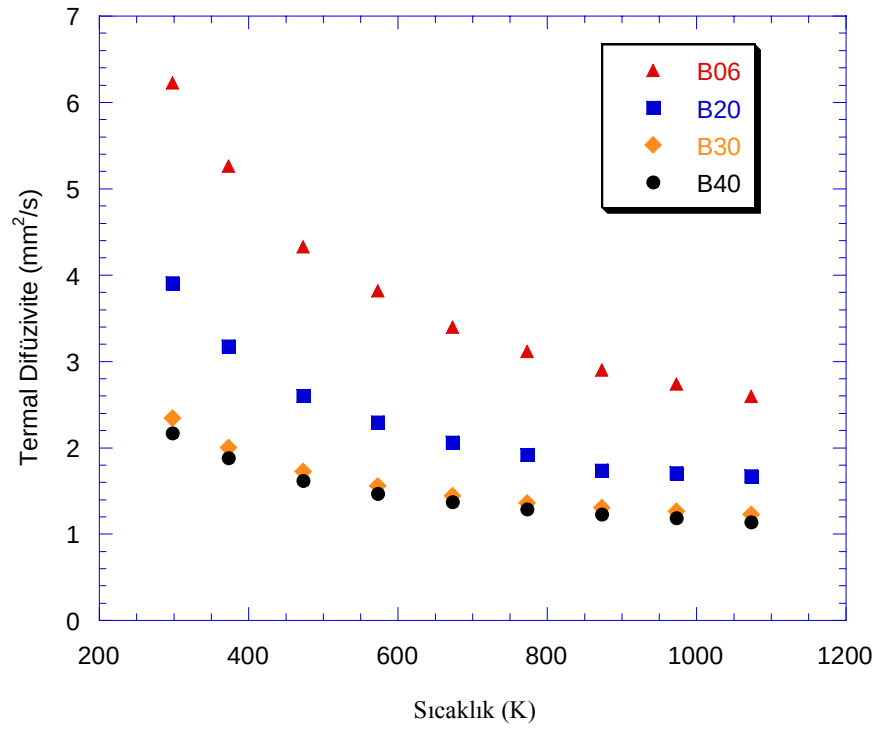
Numune	z değeri	$\beta:\alpha$ Oranı	Yoğunluk (g/cm ³) (± 0.001 ~)
B06	0.6	100	3.12
B20	2	100	3.09
B30	3	100	3.05
B40	4	100	3.02

Bu farklı z değerine sahip β -SiAlON seramiklerine ait termal difüzyon değişim grafiği Şekil 6.1’de verilmiştir. Buna göre β -SiAlON numunelerinde, z değerindeki artışla birlikte difüzyonun azaldığı görülmektedir. Bu durum

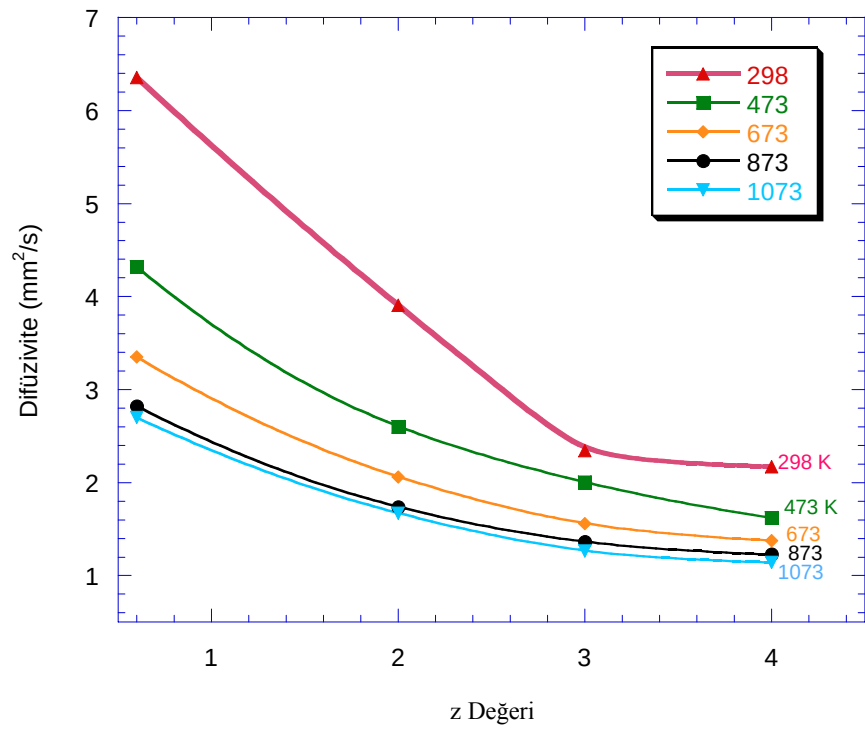
- Kütle
- Bağ mukavemeti
- Al, O yerdeğiştirme miktarına

bağlı olarak saçılımdaki artışı ifade etmektedir. Aynı zamanda hata konsantrasyonunda da değişim gerçekleşmiş olabileceği düşünülmektedir. Numunelerin aynı sürede ve aynı sıcaklıkta sinterlenmiş olması nedeniyle saçılım oranında mikroyapısal değişimden kaynaklanan bir durum söz konusu değildir.

z değerinin artışıyla birlikte difüzyondaki azalma Şekil 6.2’de daha ayrıntılı bir şekilde 5 ayrı sıcaklıkta (298, 473, 673 873 1073 K) görülmektedir. Buna göre özellikle 673 K’in üzerindeki sıcaklıklarda z değerindeki artışla birlikte difüzyonda benzer bir azalma eğilimi görülmektedir. Bu durum I_{gb} ve I_{pd} ve diğer saçılımların sıcaklık artışıyla birlikte etkisini kaybettiğinin bir diğer göstergesidir.

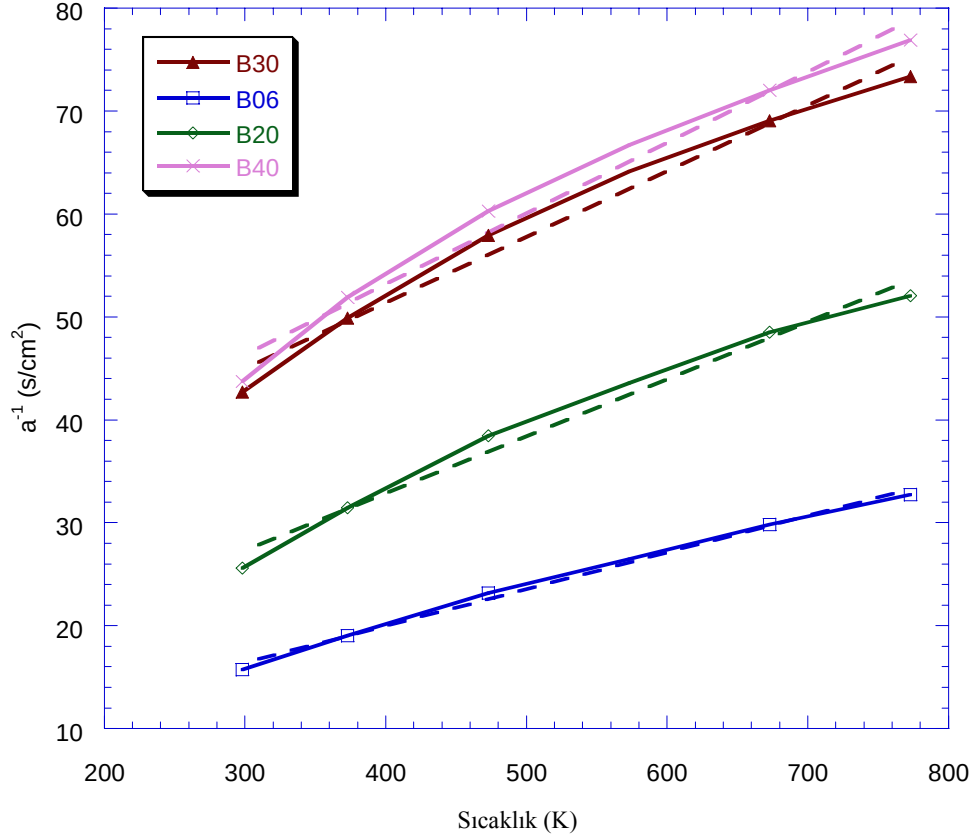


Şekil 6.1. SPS ile sinterlenmiş β -SiAlON numunelerinin termal difüzyivite (mm²/s) sıcaklığa göre değişimi



Şekil 6.2. z değerine karşılık termal difüzyivite (mm²/s) farklı sıcaklıklarda değişimi

Sıcaklığa karşılık ters difüzyivite grafikleri Şekil 6.3'te istatistiksel sonuçlar da Çizelge 6.4'te verilmiştir.



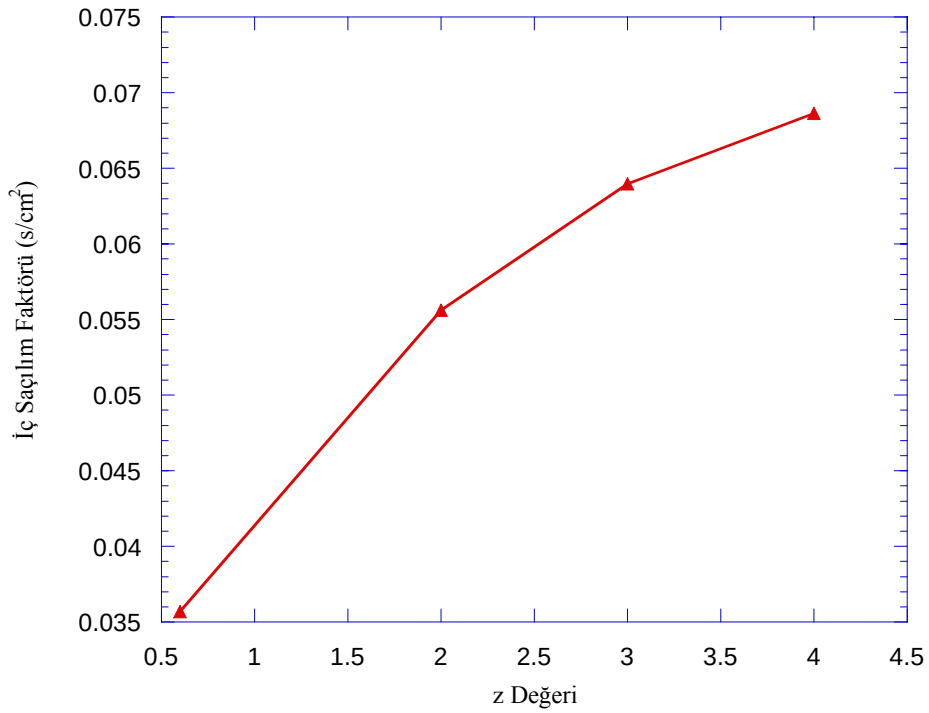
Şekil 6.3. SPS ile sinterlenmiş β -SiAlON numunelerinin sıcaklığa karşılık ters difüzyivite değişimi

Çizelge 6.4. SPS ile sinterlenmiş β -SiAlON numunelerine ait a^{-1} -T grafiğinden elde edilen eğim ve kesişim değerleri

Numune	A' (eğim) ($\# \cdot 10^{-3}$)	B' (Kesişim)	R ²
B06	0.3569	0.568	0,9973
B20	0.5562	1.0622	0.9915
B30	0.6399	2.5786	0.9892
B40	0.6864	2.5748	0.9891

a^{-1} 'in sıcaklığa göre değişiminin verildiği Şekil 6.3 ve Çizelge 6.4'teki verilerden yararlanılarak çizilen iç saçılım parametresine ait grafik de Şekil 6.4'te

verilmiştir. Buradan, iç saçılım faktörünün latisteki Al miktarının artışıyla birlikte arttığı görülmektedir. Al-O çiftlerindeki artış yeni titreşim frekanslarının artışına neden olmaktadır. Bu durum akustik yada optik kolların sayısında artışı ifade etmektedir. Giriş bölümünde açıklanmış olduğu üzere, optik fononlar çok yavaş hareket ettiklerinden, genelde ısı taşıyıcıları olarak kabul edilmezler. Ancak bunlar sistemde diğer optik ve akustik fononların saçılımında etkili olurlar.



Şekil 6.4. z değerine karşılık iç saçılım faktörünün değişimi

6.4.2. α -SiAlON'da katyon türünün etkisi

4'er numune kullanılarak yapılan yoğunluk ölçümü sonuçları numunelerin tam yoğunlaştığını göstermiştir (Çizelge 6.5). Bu çalışmada büyük katyonlar (Ce, Sm) tek katyon olarak α -SiAlON sisteminde kullanılmamışlardır. Bunun nedeni, bu katyonların α -SiAlON faz kararlılık bölgesinin küçük olması nedeniyle özellikle soğuma esnasında faz dönüşümüne neden olması ve buna bağlı olarak monolitik α -SiAlON elde etmekte yaşanan zorluk ve yoğunlaşma problemi.

Çizelge 6.5. Elde edilen α -SiAlON seramiklerinin yoğunluk ve faz değerleri

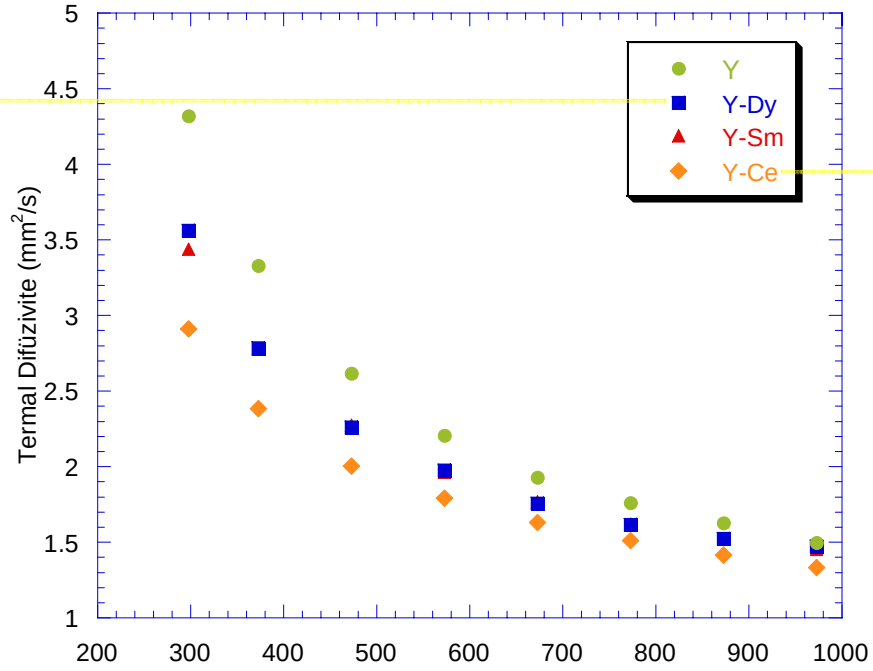
Numune	% α -SiAlON miktarı	Yoğunluk
Y/ α -SiAlON	100	3.28
Y-Dy/ α -SiAlON	100	3.38
Y-Sm/ α -SiAlON	100	3.36
Y-Ce/ α -SiAlON	100	3.33

Bu yoğunluk sonuçları eş-molar ilave edilen Y-Dy, Y-Sm, Y-Ce sistemlerinde Dy'un Ce ve Sm'dan daha ağır olmasına bağlı olarak daha yüksek yoğunluk değerine sahip olduğu görülmektedir.

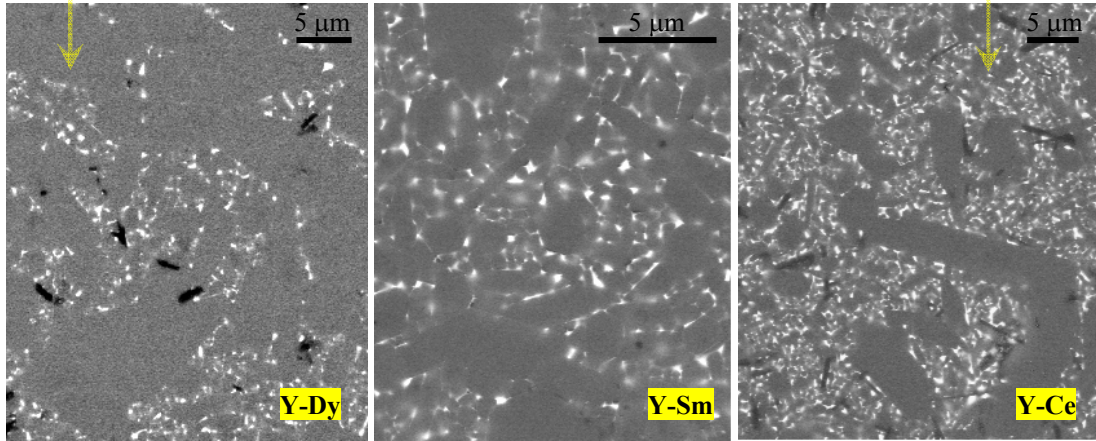
Şekil 6.5 farklı sinterleme ilavesi içeren α -SiAlON numunelerinin termal difüzyon-sıcaklık ilişkisini göstermektedir. Bu numunelerden tek dopant, Y_2O_3 , içeren numune, yoğunlaşmayı sağlamak amacıyla daha yüksek oranda dopant içermesine rağmen, çift katyon içeren Dy-, Sm- ve Ce-oksit sistemlerinden daha yüksek difüzyon elde edilmesini sağlamıştır.

Isının fononlarla iletildiği sistemlerde, düzenli kristal yapı harmonik fonon hareketi sağlamakta, buna bağlı olarak da fononların ortalama yolunda artış olmaktadır. Yapıda bu harmonik hareketi bozan her etmen, iletkenliği azaltır. α -SiAlON'un daha düşük iletkenlik göstermesinin temel nedeni olan bu özellik, yapıya giren arayer katyonunun boyutu ve ağırlığıyla doğru orantılıdır. Si^{4+} , Al^{3+} , O^{2-} ve N^{3-} , sırasıyla yaklaşık 28, 27, 16 ve 14 g/mol(amu)'e sahip olmasına rağmen, yapıya giren katyonlardan olan Y^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} ve Ce^{3+} 'un atom ağırlıkları ise 89 ile 162.5 amu arasında değişmektedir ve fonon salınım frekansını önemli oranda etkilemektedir.

Sinterleme ilavelerinin termal difüzyon davranışına etkisi, aynı zamanda tanelerin mikroyapısal gelişimini etkilemelerine de bağlıdır. Si_3N_4 seramiklerinde üzerine yapılmış olan çalışmalarda da bu etki gözlenmiştir [44]. Nadir toprak elementlerinde iyon yarıçapı küçüldükçe tane büyümesi artışı gözlenmektedir (Şekil 6.6). Dy'dan Ce'a doğru gidildikçe yapı daha bi-modal olmakta ve iyon yarıçapı büyüdükçe yapı az sayıda oluşan büyük tanenin yanında, çok miktarda ince taneden oluşmaktadır. Bu durumda termal iletkenlik davranışı tane boyutuna bağlı olarak değişim gösterecektir (Bkz. Bölüm 5).



Şekil 6.5. Farklı katyon içeren α -SiAlON numunelerinin termal difüzivite (mm²/s) sıcaklığa göre değişimi



Şekil 6.6. Farklı katyon içeren α -SiAlON numunelerine ait geri yansıyan elektron görüntüleri

Bu sonuçlara bağlı olarak da küçük iyon yarıçapına sahip nadir toprak elementlerinin kullanılmasının, termal iletkenlik için pozitif bir etki yarattığı söylenebilir.

Monolitik α -SiAlON sistemlerinden Y-Sm/ α -SiAlON, 8. bölümdeki sonlu elemanlar analizinde referans numune olarak kullanılacaktır.

7. SiC İLAVESİNİN ETKİSİ

7.1. Giriş

SiC takviyesi yapılmış seramik matriks kompozitler üstün yüksek sıcaklık özelliklerine sahip yapısal seramikler olarak bilinmektedir. SiC partikül (SiC_p) içeren Si_3N_4 kompozitler üzerine yapılmış olan çeşitli çalışmalar, nano yada mikro boyuttaki SiC ilavesi ile mekaniksel özelliklerdeki değişimi göstermiştir. Mikron boyutunda SiC_p ilave edilmiş Si_3N_4 kompozitler ilk olarak 70'li yılların başlarında Lange tarafından çalışılmış ve kırılma enerjisinde artış olduğu gözlenmiştir [70]. Niihara tarafından geliştirilen nanokompozit konseptiyle ise, sistemde dağılmış olan ince SiC tanelerinin, hem tane içi hem de taneler arası, Si_3N_4 'ün mekanik özelliklerinde iyileşme sağladığını göstermiştir [71]. Bu çalışmada elde edilmiş olan iyileşme, nano-boyuttaki SiC tanelerinin Si_3N_4 fazına direkt bağlanması ile açıklanmıştır. Ancak Pezzotti ve arkadaşlarının daha sonra gerçekleştirdikleri çalışmalar, SiC ve Si_3N_4 taneleri arasında arayüzeyde bağ olmadığını göstermiştir [72].

Bu yaklaşımlar ışığında, Liu ve arkadaşları SiC_p takviyeli SiAlON seramiklerini üretmişlerdir [73]. Bu çalışmada da α/β -SiAlON kompozit sisteminde β -SiAlON miktarındaki artışın neden olduğu sertlik düşüşü, SiC takviyesiyle kompanse edilmeye çalışılmıştır. Diğer bir çalışmalarında ise bir yüzey aktif madde kullanımıyla (sörfaktant) ince SiC tanelerinin SiAlON matriks içinde dağılım davranışını incelemişlerdir [74]. Ayrıca, SiC ilavesinin $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümüne etkisi de incelenmiştir [75]. Buna göre SiC ilavesinin α -SiAlON $\rightarrow$ β -SiAlON dönüşümünü engelleyen bir etkisi olduğu görülmüş ve tokluk sistemdeki SiC miktarının artışıyla beraber azalmıştır.

7.2. Amaç

Yapılmış olan bu literatür çalışmaları, kullanım alanı potansiyeline bağlı olarak (yüksek sıcaklık yapısal parçaları, kesici uçlar v.b) yüksek termal iletkenlik gerektirdiği halde, şimdiye kadar SiAlON- SiC_p kompozit sistemlerinin termal

iletkenliğinin incelenmediğini, sadece mekanik özelliklerdeki değişimin irdelendiğini göstermiştir. SiC, seramik sistemler içinde yüksek iletkenlik davranışıyla dikkat çeken bir malzemedir. Si ve C atomları arasındaki uyumun sağladığı harmonik hareket bu malzemede fonon ortalama serbest yolunu arttırmaktadır. Bu nedenle SiC'ün, takviye olarak kullanıldığı SiAlON sisteminde de termal iletkenlik davranışını iyileştirmesi beklenmektedir.

Bu bölümde, yukarıda açıklanan nedenlerden yola çıkılarak, SiAlON-SiC kompozit sistemlerinin, farklı SiC miktarlarına bağlı olarak termal difüzyon davranışlarının değişimi incelenmiştir. Bunun için monolitik α ve β -SiAlON kompozisyonları seçilmiş ve her iki sistemde çalışmalar benzer şekilde yürütülmüştür. Ayrıca SiC tane boyutunun değişiminin difüzyon davranışına etkisi β -SiAlON sisteminde incelenmiştir. SiC tanelerinin dağılımı, Cambridge Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Metalurji Bölümü Laboratuvarında HR-TEM ile ayrıntılı olarak incelenmiştir.

7.3. Deneysel Çalışmalar

7.3.1. Numune hazırlama

Bu çalışmada incelenen kompozisyonlar tek faz α -SiAlON ($m=1.25$ and $n=1.3$) and β -SiAlON ($z=2.65$) olacak şekilde tasarlanmıştır. α -SiAlON sisteminde sinterleme ilavesi olarak Y_2O_3 - CeO_2 (eş-değer %), β -SiAlON sisteminde ise Y_2O_3 kullanılmıştır. α -SiAlON'da çok katyonlu sinterleme ilavesi yapılması nedeni, Ce'un neden olacağı kompozisyon sapmasının engellenmesidir çünkü Ce'un çok hızlı soğutma uygulanmaması durumunda yapıdan çıktığı bilinmektedir [61]. Her iki kompozisyon için de SiC ilavesi ağırlıkça % 10, 15, 20 ve 25 oranında yapılmıştır. Buna göre hazırlanan numuneler Çizelge 7.1'de tanımlanmıştır.

SiAlON kompozisyonu hazırlamakta kullanılan Si_3N_4 , AlN, Al_2O_3 , Y_2O_3 ve CeO_2 tozlarına ait spesifikasyonlar 3. bölümde verilmiştir. SiC kaynağı olarak ise iki ayrı ticari boyutta toz kullanılmıştır: UF15 ve UF25 (H.C.Starck-Berlin). Bu kodlardaki 15 ve 25 değerleri, tozların yüzey alanını temsil etmektedir. Toz

hazırlama prosesi daha önce bu tezin 3. bölümünde belirtildiği üzere gerçekleştirilmiştir. Yoğunluk ve mekanik testlerde kullanılmak üzere her kompozisyonda en az 5'er numune hazırlanmıştır. Sinterleme KCE FPW 100/150-2200-25 tipi GPS'te 1940°C'de, 1 saat, 2.2 MPa azot gazı basıncı altında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 7.1. Kompozisyon spesifikasyonları

Numune Kodu	İlave Katyon Türü	Tanımlama	SiC Türü
A-x	Y-Ce	100 % α -SiAlON (m=1.25, n=1.3)	UF25
B25-x	Ce	100 % β -SiAlON (z=2.65)	UF25
B15-x	Ce	100 % β -SiAlON (z=2.65)	UF15
x, % 0-25 arasında değişen ağırlıkça SiC ilavesini ifade etmektedir			

7.3.2. Karakterizasyon

Yoğunluk, faz analizi, ve SEM ile mikroyapı analizinin dışında, SiC tanelerinin yapı içindeki yerleşimlerinin belirlenmesi için HR-TEM ile ayrıntılı mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. TEM için için numune hazırlamada elektronların geçebilmesi için sırasıyla kesme, mekanik aşındırma, çukurlaştırma (dimpling) ve iyon inceltme yapılmıştır.

Termal difüzyon ölçümleri de daha önce belirtilmiş olduğu üzere Netzsch marka LFA-457 cihazında oda sıcaklığı-1000K arasında gerçekleştirilmiştir.

7.4. Sonuçlar ve Tartışma

Faz analizi sonuçları her iki sistemde de SiC ilavesinin fazlarda sapmaya neden olmadığını, her şartta arzu edilen fazların (% 100 α yada β -SiAlON) elde edilebildiğini göstermiştir. Yoğunluk sonuçları Çizelge 7.2 ve 7.3'te verilmiştir.

Çizelge 7.2. α -SiAlON'da SiC miktarındaki artışa bağlı olarak göre yığınsal ve teorik yoğunlukların değişimi

	Ağ % SiC içeriği			
	10	15	20	25
Teorik Yoğunluk (g.cm ⁻³)	3.32	3.31	3.30	3.30
Ortalama Yığınsal yoğunluk (g.cm ⁻³)	3.28	3.28	3.29	3.28
% Teorik Yoğunluk	98.9	99	99.5	99.4

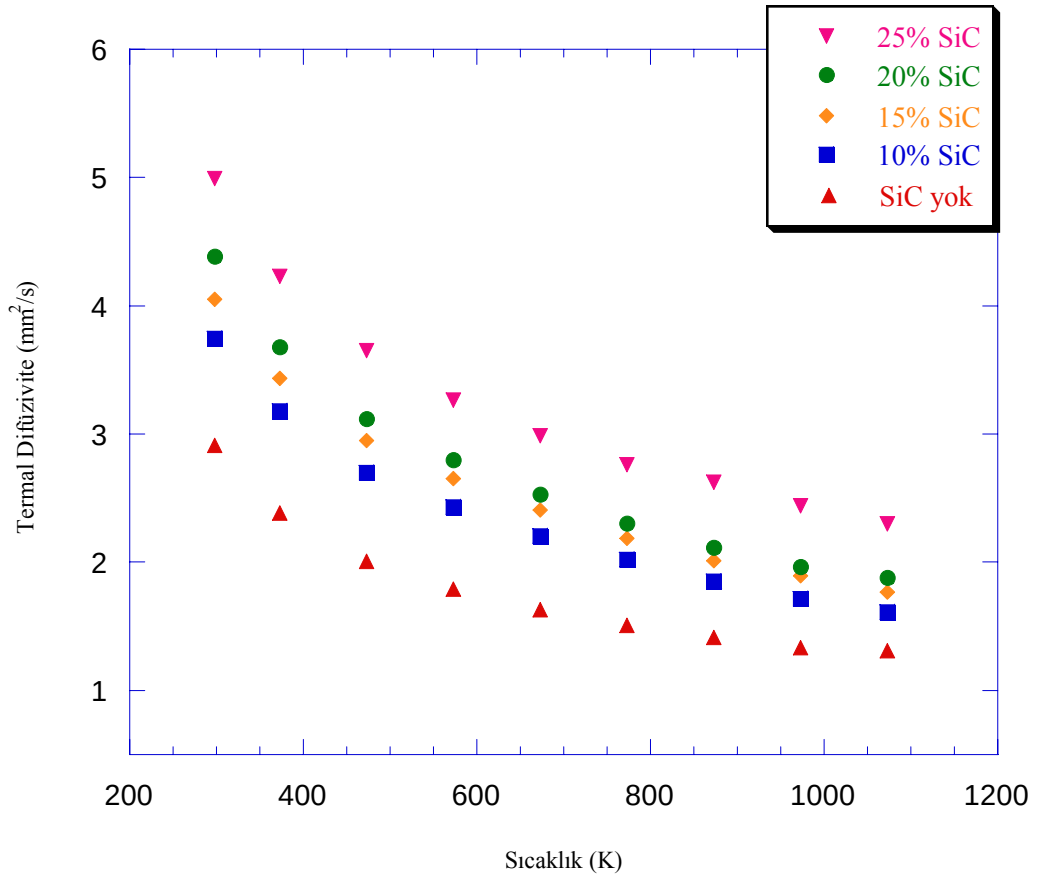
Çizelge 7.3. β -SiAlON'da SiC miktarındaki artışa bağlı olarak göre yığınsal ve teorik yoğunlukların değişimi

	UF25				UF15			
	Ağ %				Ağ %			
	10	15	20	25	10	15	20	25
Teorik Yoğunluk (g.cm ⁻³)	3.30	3.29	3.28	3.28	3.30	3.29	3.29	3.28
Ortalama Yığınsal yoğunluk (g.cm ⁻³)	3.28	2.27	3.28	3.27	3.28	3.25	3.25	3.23
% Teorik Yoğunluk	99.6	99.4	100	99.7	99.5	98.9	98.9	98.5

7.4.1. Termal difüzivite sonuçları

α -SiAlON sistemi

Y-Ce α -SiAlON sistemlerine ilave edilen % 10, 15, 20, 25 UF25 tozu ile elde edilen numunelerden elde edilen termal difüzivite sonuçları Şekil 7.1'de verilmiştir. Elde edilmiş olan bu sonuçlar, difüzivitenin her durumda sıcaklık artışıyla birlikte, fonon-fonon saçılımına bağlı olarak azaldığını göstermektedir.



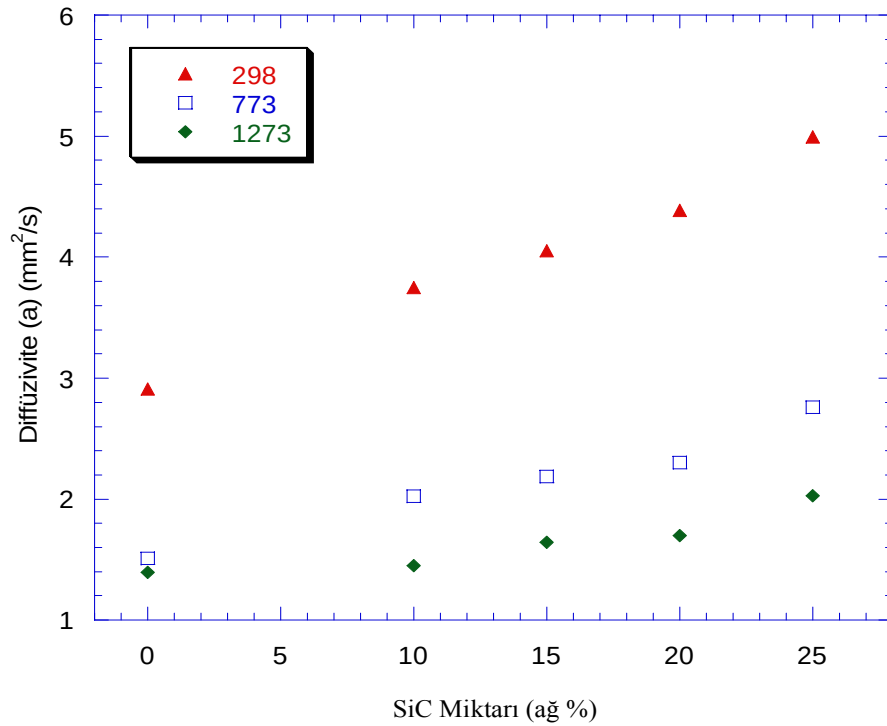
Şekil 7.1. Farklı oranlarda SiC ilave edilmiş α -SiAlON numunelerinin termal difüzyivite sıcaklığa göre değişimi

Şekil 7.1’den de anlaşıldığı gibi, SiC miktarının artmasıyla birlikte difüzyivite değerinde önemli oranda artış gözlenmiştir. Oda sıcaklığında meydana gelen bu artış değerleri Çizelge 7.4’te verildiği üzere ağırlıkça % 10, 15, 20 ve 25 oranındaki ilaveler sonucu sırasıyla % 28, 39, 51 ve 71 oranında olmuştur.

Çizelge 7.4. α -SiAlON seramiklerinde 298 K’de SiC artışıyla birlikte difüzyivite değerlerindeki artış oranları

Numune	SiC İçeriği (ağ.%)	Teorik Yoğunluk (%)	Termal Difüzyivite (mm ² /s)	Termal Difüzyivitede % Artış
A-0	0	100	2.911	
A-10	10	99.8	3.748	28
A-15	15	99	4.052	39
A-20	20	99.5	4.387	51
A-25	25	99.4	4.994	71

Difüzivite değerlerindeki artış oranının yüksek sıcaklıklarda da değerini koruduğu görülmektedir. Bu durumun SiC'ün hatasız bir yapı sergilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca Çizelge 7.2 ve Şekil 7.1'de açıkça görülmektedir ki % 10 oranında SiC artışında bile termal difüzivite değeri önemli artış göstermektedir. Ancak bu artış, küresel sistemlerdeki perkülasyon eşiğinin üstü olan % 20 SiC ilavesi durumunda çok daha belirgin hale gelmiştir. Oda sıcaklığı, 773 K ve 1273 K'de SiC miktarındaki değişime bağlı olarak termal difüzivite değişimini gösteren Şekil 7.2'de de bu davranış net olarak gözlenmektedir.

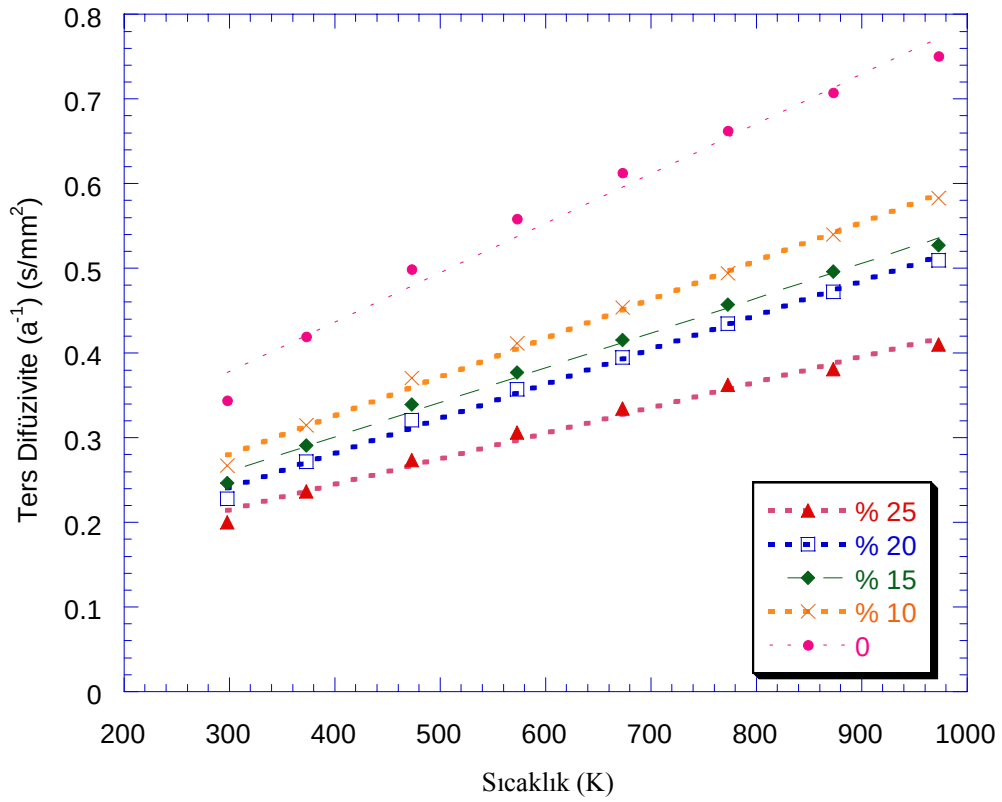


Şekil 7.2. 298, 773 ve 1273 K'de α -SiAlON sisteminde SiC miktarında artışla birlikte difüzivitenin değişimi

Uygun sıcaklık aralığında sıcaklığa karşılık değişen ters difüzivite değerleri, Şekil 7.3'te ve buna bağlı istatistiksel parametreler Çizelge 7.5'te verilmiştir. 1 nolu giriş bölümünde de belirtilmiş olduğu gibi fonon-fonon saçılımı, noktasal hata, tane sınırı ve buna benzer çeşitli saçılım mekanizmalarını içeren bir çoklu saçılım sisteminde, aşağıdaki eşitlik (1) ters difüzivite ve mutlak sıcaklık arasındaki doğrusal ilişkiyi tanımlar:

$$a^{-1} = A'T + B' \quad (T \geq \tilde{\theta}/b \text{ için}) \quad (39)$$

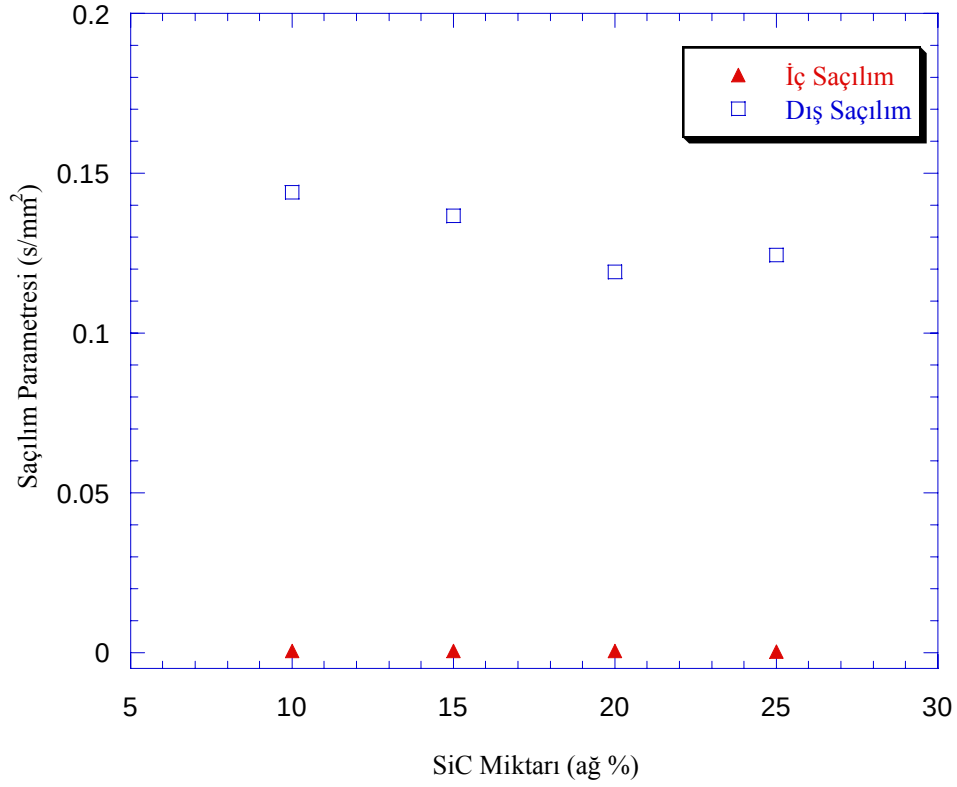
Burada A' iç latis karakteristiği, B' ise dış latis karakteristiğini ifade ettiği için bu değerler bütün α -SiAlON sistemleri için hesaplanmış ve iç ve dış saçılım parametreleri Şekil 7.4'te SiC miktarındaki değişime bağlı olarak çizilmiştir.



Şekil 7.3. α -SiAlON sisteminde lineer regresyonu gösteren ters difüzyon hızı-ısı diagramı

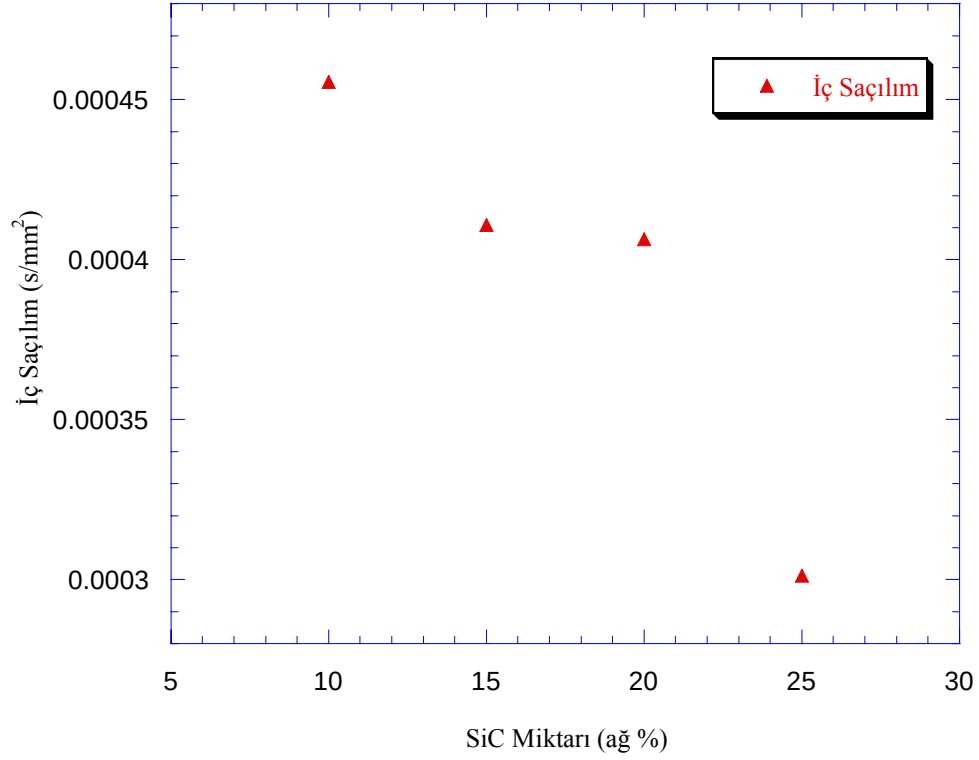
Çizelge 7.5. SiC takviyeli α -SiAlON'larda ters difüzyon hızı-ısı grafiğine ait istatistiksel veriler

Numune	Eğim (A')	Kesişim (B')	R-Değeri
A-0	0.0005	0.2260	0.97
A-10	0.0004	0.1486	0.99
A-15	0.0004	0.1405	0.99
A-20	0.0004	0.1271	0.99
A-25	0.0003	0.1289	0.99



Şekil 7.4. α -SiAlON sisteminde SiC miktarındaki artışa bağlı olarak iç ve dış saçılım parametrelerinin değişimi

Bu şekilden de açıkça görülmektedir ki dış saçılım baskın olan saçılım mekanizmasıdır. Ancak y-eksenindeki aralık açıldığında iç saçılımın, SiC miktarındaki artışla birlikte azaldığı görülmüştür (Şekil 7.5). Bu davranışın nedeni, bağımsız SiC tanelerinin karakteristik davranışı ile ilişkilendirilebilir. Sistemde SiC miktarının artışı, SiC özelliklerinin etkisini de arttırmaktadır. SiC kristal yapısının basit olması ve sadece benzer atom ağırlığına sahip iki elementten oluşması nedeniyle SiAlON'dan daha düşük fonon saçılımına neden olmaktadır. Dolayısıyla SiC miktarının artmasıyla gözlenen iç saçılım faktöründeki azalma, karışım kuralına bağlı olarak açıklanabilir.



Şekil 7.5. α -SiAlON syteminde SiC miktarındaki artışın iç saçılıma etkisi

%25 SiC ilave edilmiş sisteme ait yüksek çözünürlük geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü (HR-TEM) Şekil 7.6’da verilmiştir. Sistemde mevcut olan SiC ve SiAlON tanesi birbirinden net bir şekilde ayırt edilmektedir.



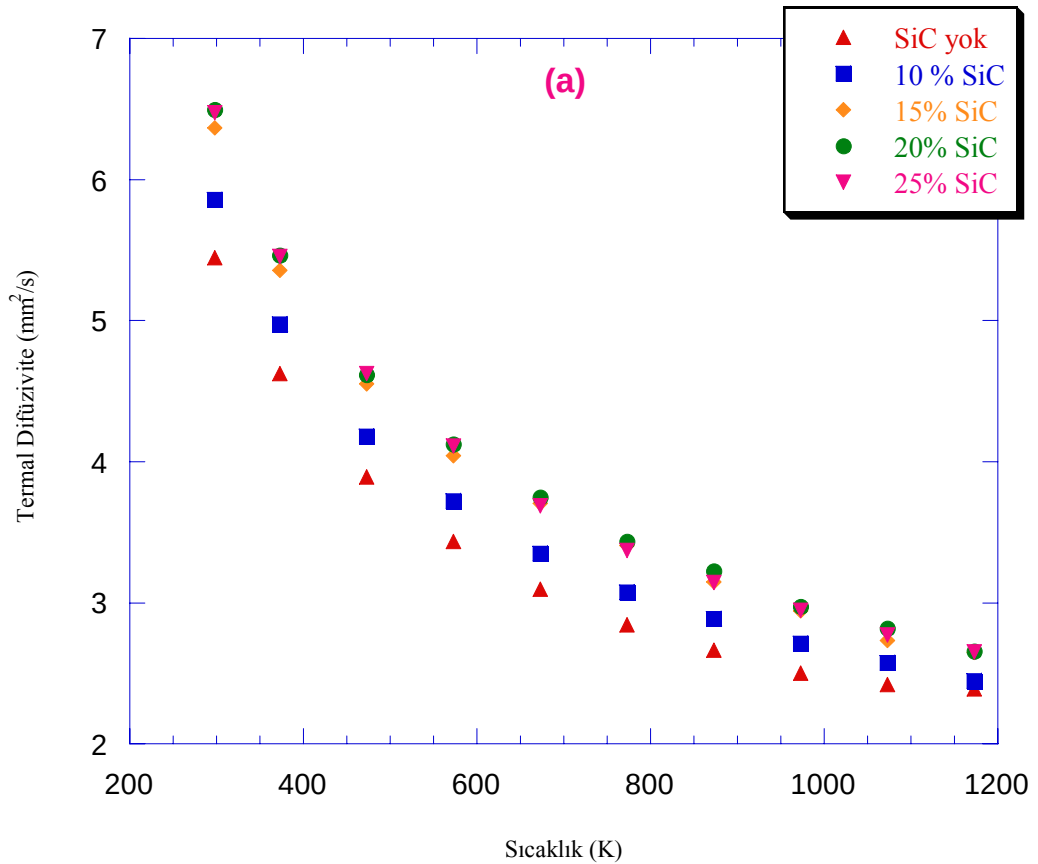
Şekil 7.6. %25 SiC içeren α -SiAlON numunesine ait HR-TEM görüntüsü

β -SiAlON sistemi

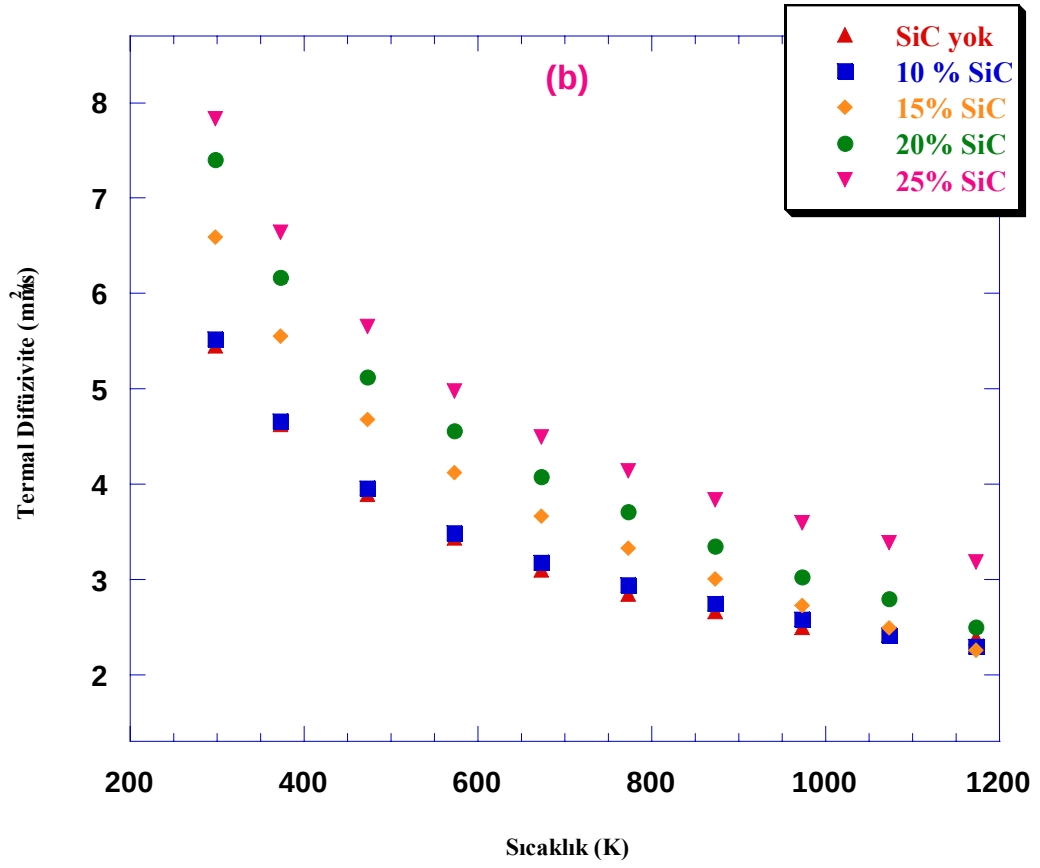
β -SiAlON sistemi iki ayrı SiC ilavesi yapılarak (UF25 ve UF15) incelenmiştir. Bu tozlardan UF15 kodlu SiC tozu 14-16 m²/g yüzey alanıyla yaklaşık 0.125 μ m, UF25 ise 23-26 m²/g yüzey alanına karşılık yaklaşık tane boyutu 0.075 μ m'dir. Bu nedenle bundan sonraki kısımda anlatımda kolaylık olması açısından UF25 ince, UF15 ise kaba SiC olarak isimlendirilecektir.

Çizelge 7.6 ve Şekil 7.7, SiC tane boyutunun termal difüziviteye etkisini göstermektedir. α -SiAlON sistemine benzer şekilde difüzivite sıcaklık artışıyla birlikte tüm sistemlerde azalmıştır.

Oda sıcaklığı incelemeleri % 25 SiC takviyesi yapılması durumunda UF15 içeren sistemde % 44, UF25 içeren sistemde ise % 19 oranında termal iletkenlikte iyileşme sağlamıştır. Bu durum, kaba SiC takviye yapılmasının avantajını göstermektedir.



Şekil 7.7. (a) UF25 and (b) UF15 SiC takviyesi yapılmış β -SiAlON seramiklerde difüzivite değişimi



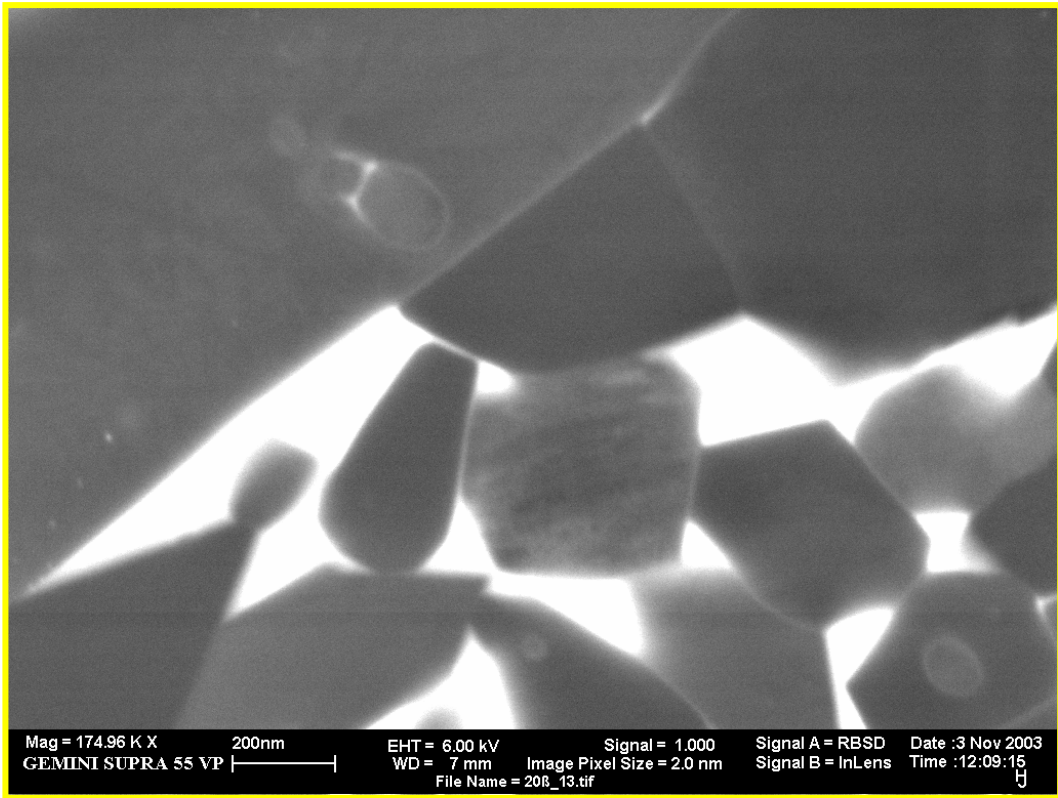
Şekil 7.7. (Devam) (a) UF25 and (b) UF15 SiC takviyesi yapılmış β -SiAlON seramiklerde difüzyivite değişimi

Çizelge 7.6. UF15 ve UF25 ilave edilmiş β -SiAlON'da oda sıcaklığındaki termal iletkenlik değişimi

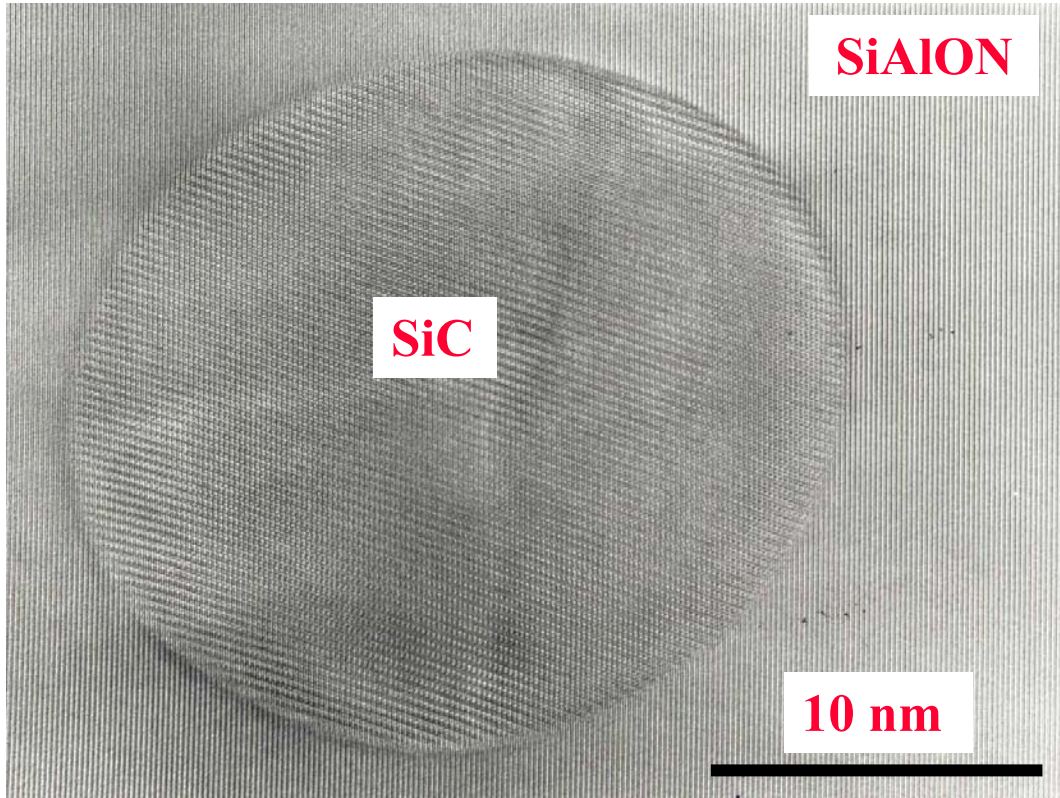
Numune	SiC İçeriği (ağ %)	Teorik Yoğunluk (%)	Termal Difüzyivite (mm^2/s)	Termal Difüzyivite % Artış
B-0	0	100	5.449	
B15-10	10	99.5	5.519	1
B15-15	15	98.9	6.589	21
B15-20	20	98.8	7.402	36
B15-25	25	98.5	7.835	44
B25-10	10	99.6	5.856	7
B25-15	15	99.4	6.366	17
B25-20	20	99.5	6.497	19
B25-25	25	99.6	6.475	19

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde sadece % 10 SiC içeren sistemde ince SiC ilavesinin daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Bu durumun, perkülasyon eşinde kalan % 10 oranında, ince tanelerin, kaba tanelerden daha az saçılıma neden olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. % 15 ve üzeri takviyelerde kaba SiC, difüzivitede daha yüksek oranda iyileşmeye neden olmuştur. İnce SiC takviyesi yapılması durumunda, sinterleme süresince bazı SiC tanelerinin SiAlON fazı ile çevrelenerek hapsedilmesi, Şekil 7.8'deki SEM görüntüsünde görülmektedir. Ayrıca yapılan HR-TEM analizi de bazı SiC tanelerinin SiAlON içinde kaldığını göstermiştir (Şekil 7.9).

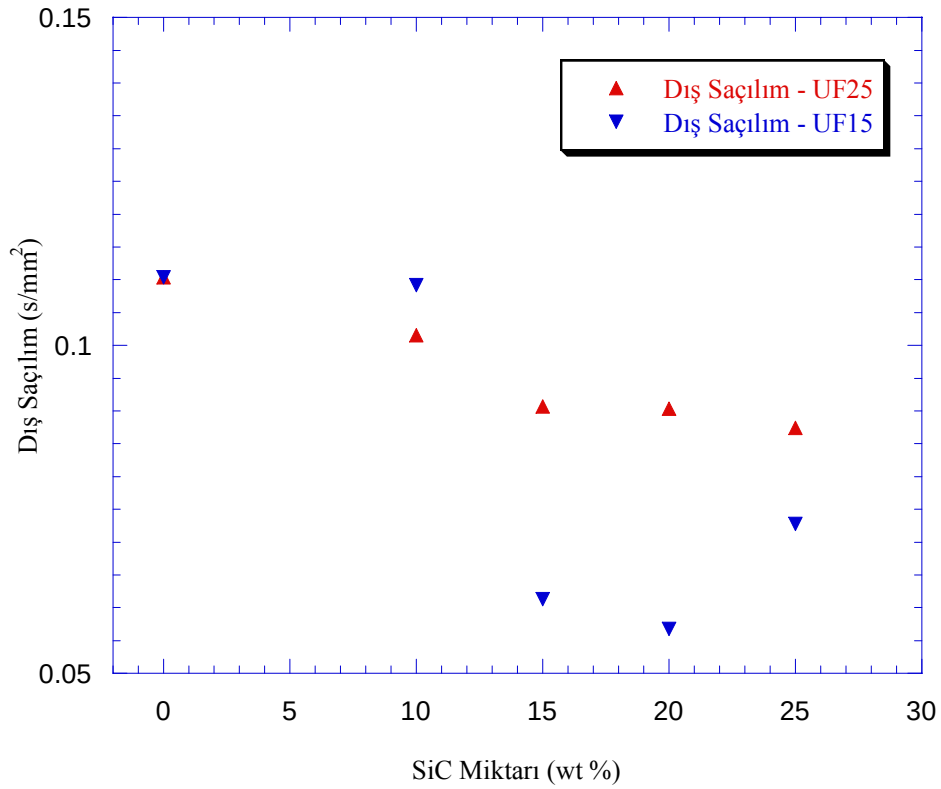
UF25 SiC taneleri yüksek yüzey alanına bağlı olarak yüksek oranda tane sınır saçılımına neden olmaktadır. UF15 taneleri ise buna göre daha düşük tane sınır saçılımı ile sonuçlanmaktadır. Bu durum Şekil 7.10'da gösterilmiştir.



Şekil 7.8. %25 ince SiC içeren β -SiAlON numunesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü



Şekil 7.9. %25 SiC içeren β -SiAlON numunesine ait HR-TEM görüntüsü

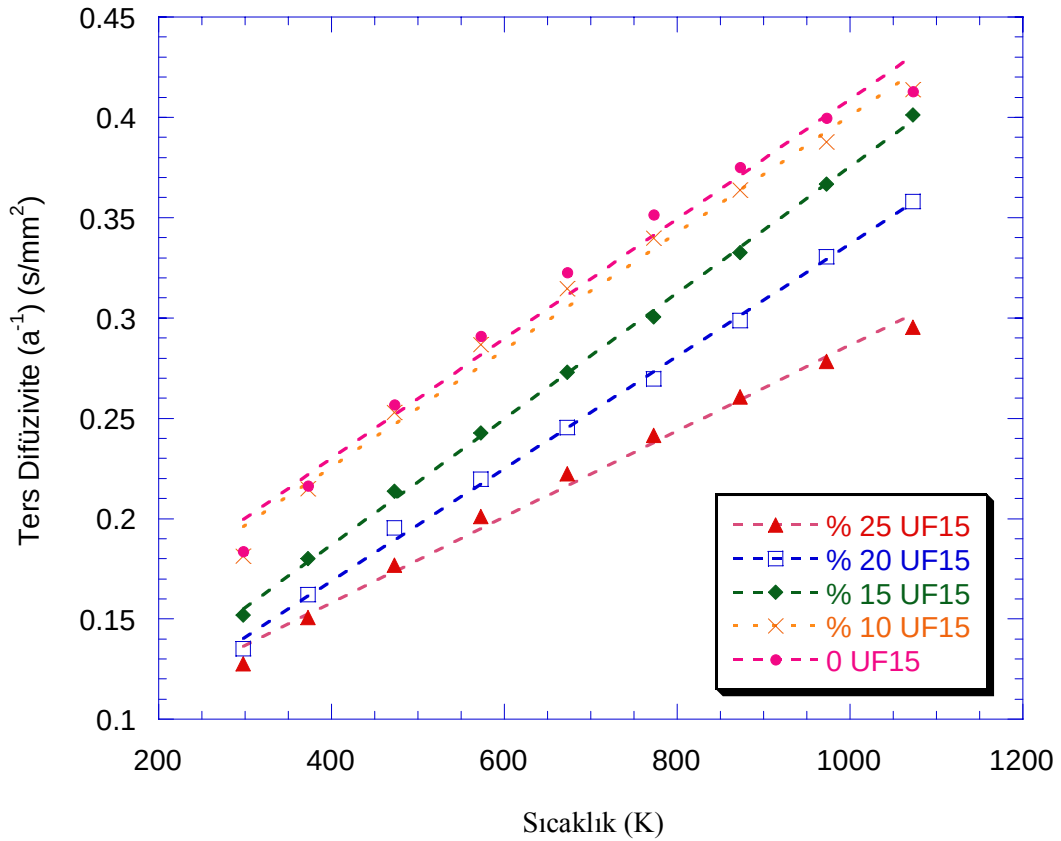


Şekil 7.10. β -SiAlON'da dış saçılım faktörlerinin SiC türüne etkisi

Çizelge 7.7’de verilmiş olan saçılım dataları da Şekil 7.11 ve 7.12’de verilmiş olan a^{-1} -T grafiklerinden bulunmuştur.

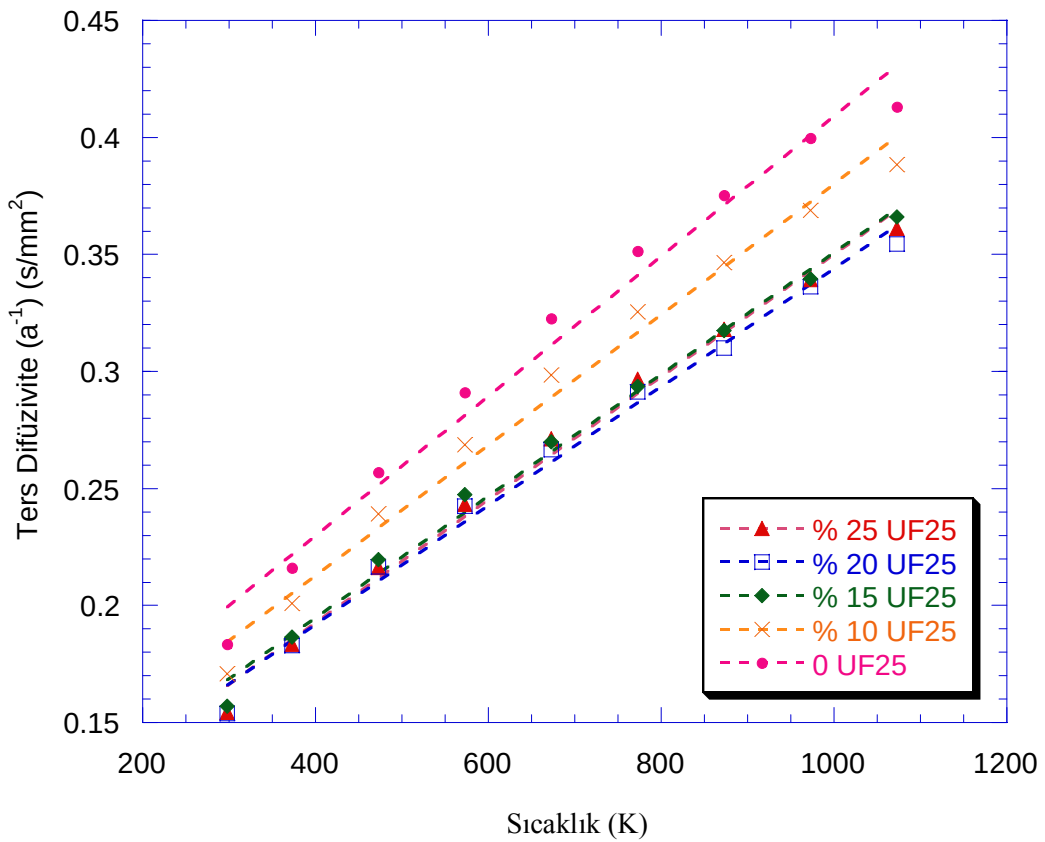
Çizelge 7.7. β -SiAlON’da ters difüzivite (a^{-1}) - sıcaklık grafiği dataları

Sample	Slope (A')	Intercept(B')	R-Value
B-0	0.0003	0.1104	0.99
B15-10	0.0003	0.1091	0.99
B15-15	0.0003	0.0613	0.99
B15-20	0.0003	0.0568	0.99
B15-25	0.0002	0.0728	0.99
B25-10	0.0003	0.1016	0.99
B25-15	0.0003	0.0907	0.99
B25-20	0.0003	0.0903	0.99
B25-25	0.0003	0.0875	0.99



Şekil 7.11. UF15 içeren β -SiAlON sistemine ait ters difüzivite (a^{-1}) - sıcaklık grafiği

β -SiAlON ve α -SiAlON'un iç saçılımları değerlendirilirken, bu değer in latisteki değişime bağlı olduğu düşünüldüğünde, α -SiAlON'un daha yüksek saçılma sahip olması beklenmektedir. α -SiAlON birim hücrede daha fazla sayıda atom içermekte ve ayrıca ekstra metal katyona sahiptir ve yüksek sayıda akustik yada optik fonon kolları oluşmaktadır. Daha önce de belirtildiği üzere optik fononlar, yavaş ısı taşıyıcıları olarak binmekte ve diğer optik ve akustik fononlar için saçılım noktaları gibi davranmaktadırlar. Bu eğilim Çizelge 7.3 ve 7.5'te verilmiş olan iç saçılım değerleri karşılaştırıldığında görülmektedir.

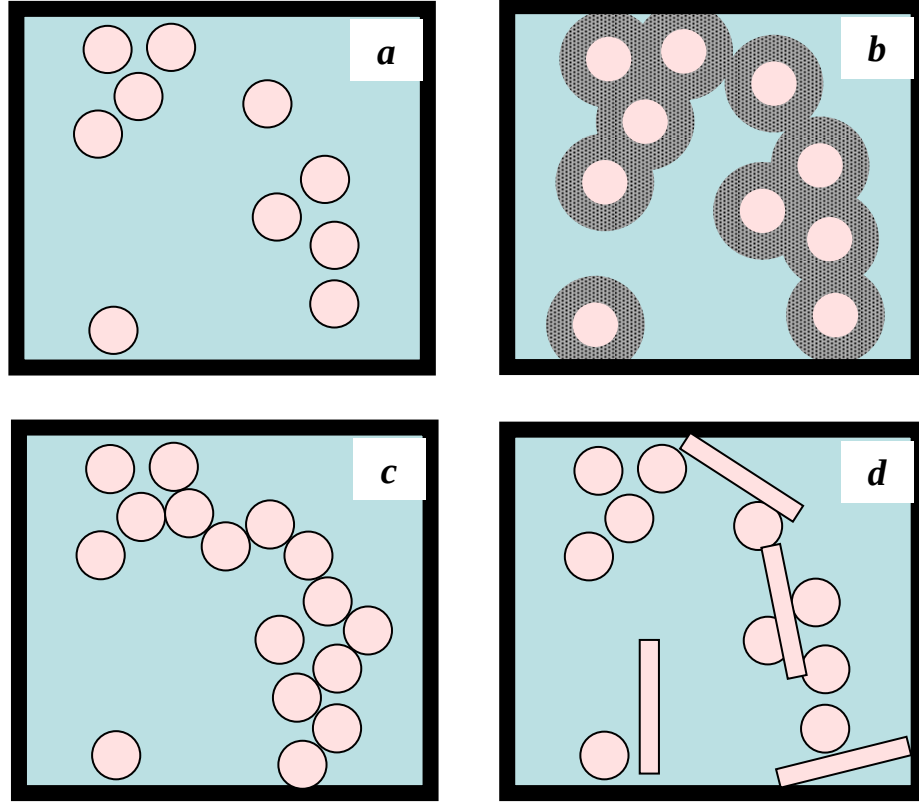


Şekil 7.12. UF25 içeren β -SiAlON sistemine ait ters difüzyivite (a^{-1}) – sıcaklık grafiği

İnce ve kaba SiC içeren sistemler karşılaştırıldığında kaba SiC'ün difüzyiviteyi arttırmasının diğer bir nedeni de, perkülasyon teorisi ile açıklanabilir. Şekil 7.13'te de görüldüğü gibi perkülasyon eşiğinin altındaki bir sistemi eşiğin üstüne çekebilmek için;

- Takviye fazın oranını arttırmak (Şekil 7.13-b)
- Takviye fazın tane boyutunu arttırmak (Şekil 7.13-c)

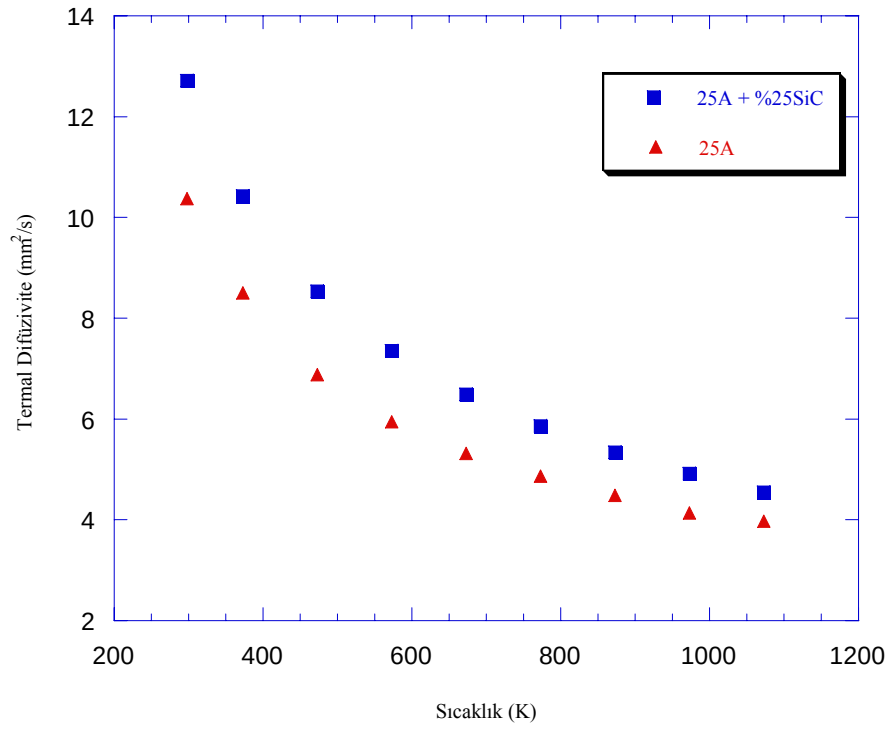
- Takviye fazı optimum mikroyapıda, küresel yerine iğnemi taneler, kullanmak (Şekil 7.13-d)



Şekil 7.13. (a) Perkülasyon yok, (b)Tane boyutu büyütülerek, (c)Miktar artırılarak ve (d) İğnemi taneler eklenerek perkülasyon sağlanmış durumlar

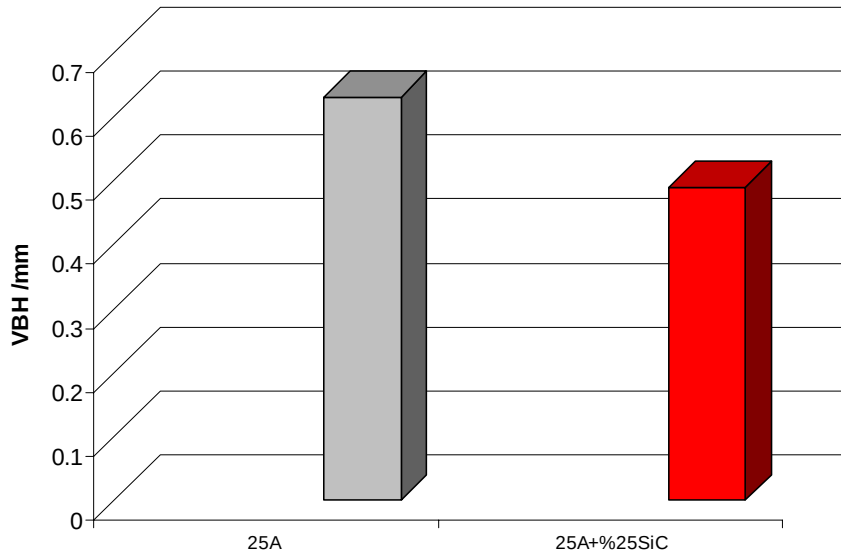
7.4.2. Performans testi sonuçları

SiAlON sistemi SiC ile takviye edilmesi sonucunda, malzemenin performans sonuçlarının iyileştirmesi beklenmektedir. Bu nedenle, kesici uç olarak ticari kullanım potansiyeli bulmuş olan % 25 α -SiAlON ve % 75 β -SiAlON içeriğine sahip bir kompozit system 25A numunesine, grubumuz bünyesinde yürütülen bir çalışmanın parçası olarak, % 25 oranında SiC ile takviye edilmiştir. 25A numunesi ve bunun % 25 SiC ile takviye edilmiş formunun performansı, dökme demirin tornalama operasyonunda karşılaştırılmıştır. Şekil 7.14, SiC takviyesinin 25A numunesinin termal difüzyon davranışına etkisini göstermektedir.



Şekil 7.14. 25A ve % 25 SiC takviye edilmiş 25A numunelerinin termal difüzyivite davranışı

Grafikten de görüldüğü üzere 25 A numunesinin termal difüzyivitesi % 25 SiC ilavesi sonucu oda sıcaklığında yaklaşık % 22 artış göstermiştir. Bu artışın, malzeme performansına etkisini görmek için tornalama işlemi sonucu, her iki uçtaki yan kenar aşınması ölçülerek aşınma miktarı karşılaştırılmıştır (Şekil 7.15).



Şekil 7.15. 25A ve % 25 SiC takviye edilmiş 25A numunelerinin yan kenar aşınma miktarları

Şekilden de anlaşılacağı üzere SiC takviyesi, grafikte VBH olarak görünen yan kenar aşınma miktarını yaklaşık % 29 oranında azaltmıştır. Bu sonuçta SiC takviyesinin malzemenin sertliğine yaptığı pozitif etkinin de bulunmasının yanı sıra, termal iletkenlik büyük rol oynamaktadır. Kesici uçtaki yan kenar aşınması, işleme operasyonu esnasında ucun, işlenen malzeme tarafındaki kenarının aşınmasıdır. Bu kenar, hızlı işleme prosesinin bir sonucu olarak ısınmakta ve ucun yeterli iletkenliğe sahip olmaması durumunda bu kenar, üzerinde biriken termal streslerin sonucu olarak aşınmaktadır. Bu nedenle de malzemenin iletkenliğinin artması, ucun aşınma miktarını azaltmakta ve Şekil 7.15'te görülen iyileşmeyi sağlamaktadır.

8. ELDE EDİLEBİLİR MAKSİMUM İLETKENLİĞİN HESAPLANMASI VE SONLU ELEMANLAR ANALİZİ

8.1. Giriş

SiAlON seramikleri içinde α -SiAlON, kristal yapıda mevcut olan ağır ekstra metal katyonu ve fononlarının harmonik olmayan hareketine neden olan asimetrik yapının artması nedeniyle daha düşük iletkenliğe sahiptir ve bu malzemelerin teorik iletkenlikleri üzerine daha önce yapılmış bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır.

Mikroyapı malzemenin termal iletkenliğini direkt etkileyen parametrelerden biri olarak kabul edilmektedir. Günümüze kadar yapılmış olan pekçok çalışmada, mikroyapı-iletkenlik ilişkisi değerlendirilmiştir. Yapılan bu çalışmalar göstermiştir ki deneysel olarak elde edilen sonuçlar, teorik iletkenlik değerlerinden büyük farklılıklar göstermektedir. Ancak mikroyapının belli yönde yönlendirilmesi ve tane büyümesiyle, teorik iletkenlik değerlerine yaklaşılabildiği görülmüştür. Watari ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, Si_3N_4 taneleri şerit döküm tekniğiyle yönlendirilerek anizotropik termal iletkenlik davranışı gözlenmiştir. Ölçümün, tanelerin büyüme yönünde uygulanmasıyla da teorik iletkenliğe yakın iletkenlik değerlerine ulaşılabilmektedir [40]. Dolayısıyla aynı malzemede mikroyapı kontrolüyle, birbirinden çok farklı iletkenlik değerlerine ulaşmak mümkündür. Bu nedenle mikroyapı-termal iletkenlik bağıntısını kurmak önem kazanmaktadır ve bunun gerçek mikroyapı görüntüleri kullanılarak gerçekleştirilecek olan modelleme çalışmalarıyla gerçekleştirilebileceği düşünülmüştür. Ancak bu hesaplamalar için de sistemde mevcut olan fazların tek başlarına sahip oldukları iç iletkenlik değerlerinin bilinmesi gerekmektedir.

Malzemelerin sahip oldukları iç termal iletkenlik birkaç yolla hesaplanabilmektedir. Teorik iç termal iletkenlik hesabı ilk olarak Slack ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [7]. Daha yakın bir dönemde ise bu eşitlik Bruls ve arkadaşları tarafından daha hassas parametrelerin kullanımıyla iyileştirilmiştir [37]. Ancak bu tez çalışmasında, Slack denklemi ve onun modifiye edilmiş versiyonun, bu malzemenin bir katı çözelti olması nedeniyle güvenilir

sonuç vermediği görülmüştür. Ayrıca özellikle α -SiAlON sisteminde durum daha karmaşık bir hale gelmektedir çünkü yapıya giren metal katyonu miktarı değişim gösterebilmektedir.

8.2. Çalışmanın Önemi

Bu çalışmada Y-Sm/ α -SiAlON seramiklerinin maksimum termal iletkenlik değerlerinin belirlenmesi ve sonlu elemanlar analizi uygulaması ile elde edilen iletkenlik değeri ve deneysel olarak elde edilen iletkenlik karşılaştırılmıştır. Sonlu elemanlar analizinde kullanılan maksimum iletkenlik değerleri, malzemenin sıcaklığa bağlı deneysel ters difüzyon verilerinin lineer ekstrapolasyonu ile belirlenmiştir. En güvenilir sonuçları elde edebilmek için, gerçek görüntülerden hareketle oluşturulan iki boyutlu çözüm düzlemi üzerinde ısı özellikleri işlenmiş ve sonlu eleman esaslı bir yazılım olan Ansys¹ kullanılarak termal iletkenlik belirlenmiştir. Sayısal analiz sonuçları deneysel iletkenlik sonuçlarıyla karşılaştırılarak, modellemenin uygunluğu değerlendirilmiştir.

8.3. Teorik Yaklaşım

8.3.1. Kristalin olmayan malzemelerde teorik termal iletkenliğin hesaplanması-Slack denklemi

Malzemelerin optimizasyonu ve kullanım şartlarındaki performansının belirlenmesi için, o malzemeden elde edilebilecek maksimum teorik termal iletkenlik büyük önem taşımaktadır. Latis titreşimleri ile termal iletkenliğin gerçek büyüklüğü ilk olarak Liebfried ve arkadaşları tarafından bir birim hücrede bir atom içeren yapılar için incelenmiştir. Elde ettikleri sonuçlar daha sonra Julian tarafından, düzeltme faktörleri ile geliştirilmiş ve şu bağıntı ile açıklanmıştır[37]:

$$\kappa \propto \frac{\overline{M} \delta \theta^3}{\gamma^2 T}$$

¹ Ansys inc.. Lisanslı ürünüdür.

Burada $\overline{M}$ [kg/mol], ortalama atom kütlesi, δ^3 [m³] birim hücre içindeki bir atomun ortalama hacmi, θ [K] Debye sıcaklığı, γ_0 [-] $T=\theta$ 'deki Grüneisen parametresidir. Bu bağıntı eşitlik haline getirildiğinde:

$$\kappa = \frac{\overline{BM} \delta \theta^3}{\gamma^2 T} \quad (40)$$

olur. Burada B [W.mol/kg.m².K³], 3.04*10⁷ değerinde bir eşitlik sabitidir.

Slack ise Julian formülünü daha karmaşık latisler için ($n>1$) düzenlemiş ve ısı transferinin temel olarak akustik titreşimler ile sağlandığını kabul ederek 1 nolu denklemi geliştirmiştir [37]:

$$\kappa = \frac{\overline{BM} \delta \theta^2}{\gamma^2 n^{2/3}} \frac{\theta}{T} \quad (41)$$

Karmaşık sistemlerin teorik termal iletkenliğinin hesaplanmasında uygulanan bu denklemde n, kristalografik verilerden elde edilen, birim hücredeki atom sayısını ifade etmektedir. Slack, θ için elastik sabitler yada 0 K'deki ısı kapasitesi verilerini, γ için ise termodinamik Grüneisen parametresini $T=\theta=\theta_0$ (γ_0) değerlendirmiştir.

Azot seramikleri de dahil olmak üzere çeşitli seramik malzemelerin teorik termal iletkenliklerinin belirlenmesi için Slack tarafından geliştirilmiş ve yukarıda verilmiş olan 41 nolu eşitlik kullanılmaktadır ve Çizelge 8.1 özellikle yüksek iletkenliğe sahip bazı malzemelerin teorik olarak hesaplanmış termal iletkenlik değerlerini göstermektedir.

Son yıllarda yürütülmüş olan çalışmalar β -Si₃N₄ seramiklerinin, tanelerin yönlendirilmesi sonucu oda sıcaklığında 150 W/m.K'den yüksek termal iletkenlik davranışı gösterdiğini göstererek, en yüksek termal iletkenliğe sahip seramik malzemelerden biri olduğuna dikkati çekmiştir. [40,41]. β -Si₃N₄'ün sahip olduğu $\theta_D=1100$ K, $M=20$ g, $\delta=0.218$ nm ve $\gamma=0.72$ [6] değerleri Tablo 1'de verilmiştir ve bu değerler SiC'ün sahip olduğu $\theta_D=1080$ K, $M=20.1$ g, $\delta=0.218$ nm ve $\gamma=0.76$ [2] ve AlN'ün sahip olduğu $\theta_D=950$ K, $M=20.5$ g, $\delta=0.218$ nm ve $\gamma=0.77$

[2] değerlerine hemen hemen eşittir. Bu sonuçlar, β -Si₃N₄'ün yüksek iletkenlik şartlarını sağladığını göstermektedir.

Çizelge 8.1. Çeşitli malzemelere ait teorik termal iletkenlik(κ), Debye sıcaklığı (θ_D), ortalama kütle (M), bir atomun kapladığı ortalama hacim (δ), Grüneisen parametresi (γ) değerleri[38]

Kristal	κ [W/m.K]	θ_D [K]	M [g]	δ [10^{-10} m]	γ
Elmas	2000	2240	12	1.78	1.3
BN	760	1900	12.4	1.81	
SiC	540	1080	20.1	2.18	0.76
BeO	370	1280	12.5	1.90	
BP	360	985	20.9	2.27	
AlN	320	950	20.5	2.18	0.77
Si ₃ N ₄	320	1100	20	2.18	0.72

β -Si₃N₄'ün teorik termal iletkenliğinin hesaplanması büyük önem taşımaktadır. Haggerty ve Lightfoot [76] SiC ve β -Si₃N₄'ün, birim hücredeki atom sayısı dışında hemen hemen aynı olduklarını vurgulamış ve iletkenliğin $n=14$ değeri için ~ 200 W/m.K ve $n=7$ için ~ 320 W/m.K olduğunu bulmuşlardır.

Teorik termal iletkenliğin anlaşılması ve hesaplanabilmesi için yukarıda belirtilmiş olan parametrelerin ayrıntılı olarak incelenmesi gerekmektedir. Bu parametrelerden Debye sıcaklığı elastik sabitler E (Young's modülü) ve ν (Poisson oranı) kullanılarak hesaplanabilirken, Grüneisen parametresi için sıcaklığın fonksiyonu olarak elastik sabitlerin hesaplanması gerekmektedir.

8.3.2 Debye sıcaklığı

Debye sıcaklığı (θ_D) bir malzemenin önemli karakteristik özelliklerinden biridir ve o malzemenin yapısının kararlılığı, yapıda bulunan farklı elementler arasındaki bağın kuvveti, yapı hataları (dislokasyonlar, porlar, mikroçatlaklar) ve yoğunluğuna göre değişmektedir.

8.3.2.1 Debye sıcaklığının elastik sabitlerden hesaplanması

Debye sıcaklığı katılar için oldukça önemli bir parametredir. Özellikle atomik vibrasyonlardan ortaya çıkan özelliklerin tanımlanmayan eşitliklerde ve fononları içeren teorilerde bulunmaktadır. Debye sıcaklığının hesaplanmasında kullanılan standart metodlardan biri elastik sabit verilerdir. Bunun nedeni Debye sıcaklığının (θ) ortalama ses hızıyla (v_s) şu eşitliğe göre orantılı olmasıdır [77]:

$$\theta = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \frac{N\rho}{M} \right]^{\frac{1}{3}} v_s \quad (42)$$

ve burada h/k kuantum fiziğinde her zaman kullanılan anlamındadır (yani h : Plancks sabiti, k : Boltzmann sabiti), N Avogadro sayısı, ρ yoğunluk, M molekül ağırlığı ve n bir moleküldeki atom sayısını ifade etmektedir (yani n değeri örneğin NaCl için 2, CaF₂ için 3'tür).

42 nolu denklemin kullanılmasındaki en büyük zorluk v_s 'in hesaplanmasıdır. Gerinim, bir gerginlik miktarıdır ve bir kristaldeki her bir yön için gerinim bileşenlerinin karışım fonksiyonu olan üç hız vardır. Ortalama ses hızı olan v_s [m/s], boylamasına v_l ve enlemesine v_t ses hızlarından, hesaplanmaktadır:

$$v_s = \left(\frac{1}{3} \left[\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right] \right)^{\frac{1}{3}} \quad (43)$$

8.3.3. Grüneisen Parametresi

Yukarıda da belirtilmiş olduğu gibi SiAlON seramiklerinin termal iletkenlik davranışının anlaşılması için iç termal iletkenliğinin bilinmesi gerekmektedir ve bunun hesaplanması için gerekli olan bir diğer parametre de Debye sıcaklığındaki Grüneisen parametresidir (γ_θ)[78]:

T sıcaklığındaki termodinamiksel Grüneisen parametresi şu şekilde ifade edilmektedir:

$$\gamma(T) = \beta B V_m / C_v \quad (44)$$

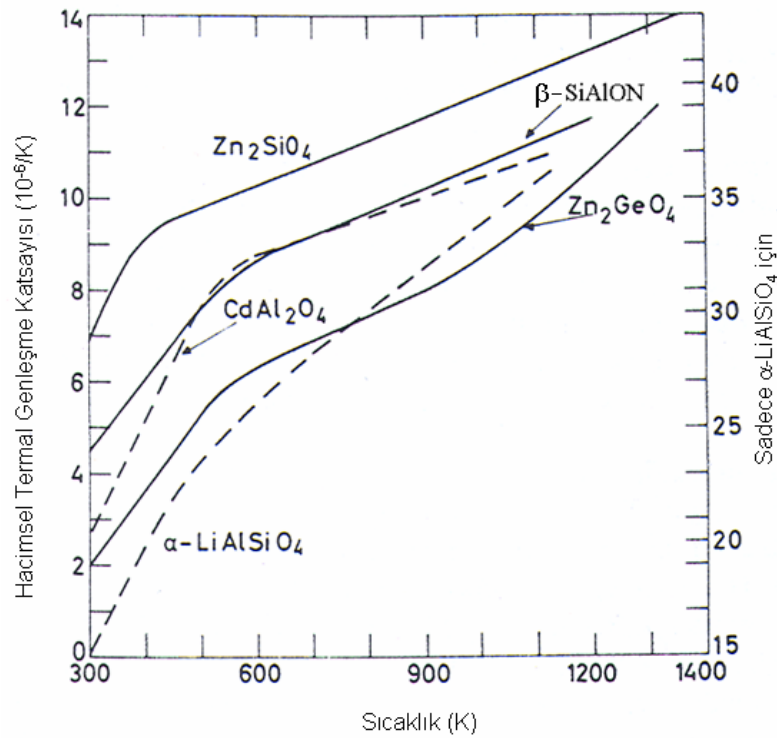
β : Hacimsel termal genleşme katsayısı

B: İzotermal bulk modül

C_v : Isı kapasitesi

V_m : Molar hacim

Çeşitli kristaller için T sıcaklığındaki γ değerlerini, $\gamma(T)$, hesaplamak için literatürdeki $\beta(T)$ değerleri kullanılmaktadır ve Şekil 8.1 ve Çizelge 8.2’de fenasit yapısına sahip bazı malzemelerin termal genleşme değerleri verilmiştir.



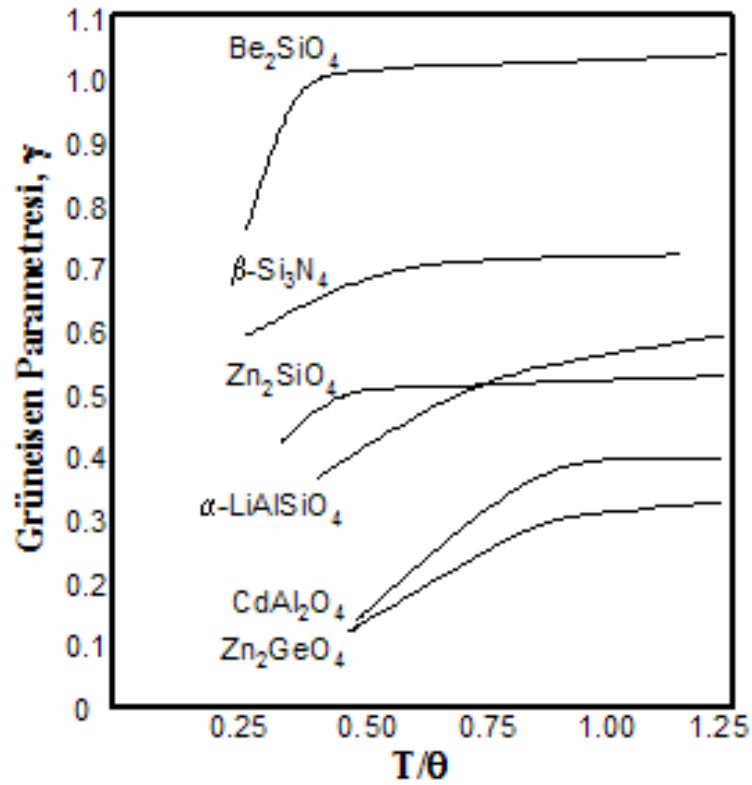
Şekil 8.1. Fenasit yapısına sahip bazı malzemelerin sıcaklığa karşılık hacimsel termal genleşmesi[79]

Çizelge 8.2. Bazı malzemelerin sıcaklığa karşılık hacimsel termal genleşme katsayısı [79]

	$\beta(T)$, $10^{-6}/\text{derece}$		
Malzeme	300 K	650 K	1000 K
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	4.4	8.7	10.4
Be_2SiO_4	9.0	19.5	21.8
$\alpha\text{-LiAlSiO}_4$	15.1	27.3	33.9
Zn_2SiO_4	69	105	123
$\beta\text{-SiAlON}$	2.6	9.0	10.7

γ 'nin sıcaklığa bağlı olarak değişimi, C_v ve β 'nin sıcaklığa bağlılığından kaynaklanmaktadır. V_m ve B sıcaklıktan hemen hemen bağımsızdır.

Şekil 8.2, çeşitli malzemeler için hesaplanmış olan Grüneisen parametrelerinin sıcaklığa karşılık değişimini göstermektedir.



Şekil 8.2. Altı farklı fenisit yapısı için T/θ 'ya karşılık Grüneisen parametresinin değişimi[78]

8.3.4. Termal Genleşme Katsayısı

Termal genleşme, pratik (altlık ve kaplama arasında termal genleşme uyumsuzluğu gibi) ve teorik nedenlerden dolayı (termal iletkenliğin modellenmesinde önemli bir parametre olan Grüneisen parametresinin belirlenmesinde) önemli bir malzeme özelliğidir. Bu nedenle SiAlON seramiklerinin farklı sıcaklıklara termal genleşmelerinin incelenmesi önem taşımaktadır.

8.3.4.1 Termal genleşme kavramı

Termal genleşme genel olarak birim sıcaklık değişimiyle birlikte boyda meydana gelen fraksiyonel artışı ifade etmektedir. Tanımlama, genleşmenin belli bir sıcaklıkta (gerçek termal genleşme katsayısı) yada bir sıcaklık aralığında (ortalama termal genleşme katsayısı) olmasına göre yapılmaktadır. Gerçek termal genleşme katsayısı boy-sıcaklık eğrisinin eğimine tanjantına bağlıyken, ortalama termal genleşme katsayısı bu eğrideki iki nokta arasında kirişin eğimine bağlıdır. Termal genleşme katsayıları arasındaki önemli fark, büyük oranda uygulanan teknikten kaynaklanmaktadır.

Seramik malzemelerde termal genleşme $1-27 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ aralığında değişmektedir. Ancak ileri teknoloji seramikleri için önemli olan yüksek sıcaklık termal genleşme verilerinde hala eksikler bulunmaktadır.

Termal genleşme katsayısının ölçülmesinde uygun bir sıcaklık rejiminde iki fiziksel büyüklüğün, sıcaklık ve boyut değişiminin, takip edilmesi gerekmektedir. Bu amaç için çeşitli teknikler uygulanabilmektedir. Temel olarak uygulanan teknikler:

Mekanik dilatometre: Bu teknik termal genleşme ölçümünde uygulanan en yaygın yöntemlerden biridir. Burada uygun olarak hazırlanan numune bir fırın içinde ısıtılarak, numunenin iki ucunun yer değiştirme miktarı, basma çubuklarının yer değiştirme algılayıcılarıyla takip edilir. Bu basma çubuklarının uygulamaya göre silika, alümina yada daha özel uygulamalar için grafitten yapılabilir. Bu çubukların genleşmesinin telafi edilmesiyle yaklaşık %1-2 hassasiyette ölçüm alınabilmektedir.

Optik İnterferans Tekniği: Bu teknikte numunedeki yer değiştirme monokromatik ışığın dalga boyu ile ölçülmektedir ve dilatometreden çok daha hassas sonuçlara ulaşılabilmektedir. Ancak ölçümün güvenilirliği optik yansımaya bağlı olduğundan 700°C'nin üzerindeki uygulamalarda kullanılmamaktadır.

Optik Görüntüleme: Burada yüksek sıcaklık uygulamaları yapılabilmektedir. Bu teknikte optik rota, yer değiştirme yönüne dik olarak konumlandırılmıştır ve iki hedefin uzaysal yer değiştirmesi uzunluk boyunca takip edilmektedir. Görüntü, arka yüzeyin aydınlatılması şeklinde yada daha yüksek sıcaklıklarda numunenin yaydığı ışıma bağlı olarak oluşturulmaktadır. Elde edilen görüntü daha sonra telemikroskop yada CCD kameralarla izlenmektedir.

X-Işınları Difraksiyonu: Bu teknikte malzemenin latis parametresindeki değişiklik sıcaklık değişimine bağlı olarak takip edilmektedir. Ancak bu her zaman yığinsal termal genleşmeye karşılık gelmemektedir çünkü sistemde meydana gelen faz değişimleri yada boşluk konsantrasyonunda meydana gelen değişiklik de sonucu etkileyebilmektedir.

Diğer özel metotlar; lazer esaslı nokta paterni interferometresi, elektrik sinyaliyle ısıtma tekniği, gerinim ölçücü, nötron ve elektron difraksiyonları.

Kısaca rutin olarak uygulanan iki teknikten dilatometre, sıcaklığa karşılık numunenin boyutları yada hacmindeki değişime bağlı olarak bilgi verirken, X-ışınları difraksiyonu, kristalin birim hücredeki atom pozisyonları ve latis parametreleri ile daha ayrıntılı bilgi vermektedir. Bu nedenle SiAlON gibi tek kristal olmayan yapılarda anizotropik termal genleşme davranışın belirlenmesinde en sağlıklı yöntem difraksiyon tekniğidir.

8.3.4.2 Hacimsel termal genleşme

Hacimsel termal genleşme katsayısı $\beta(T)$, Huseby ve arkadaşları tarafından sıcaklığa karşılık logaritmik hacmin derivasyonu olarak tanımlanmıştır[79]:

$$\beta(T) = \frac{d \ln V}{dT} \quad (45)$$

β -Si₃N₄ ve β -SiAlON gibi fenasit tipi bileşikler düşük termal genleşme değerine sahiptir. Bu malzemelere ait hacimsel termal genleşme grafikleri Şekil 8.1’de verilmiştir.

Lineer katsayılar dilatometre eğrilerinin eğimlerinden hesaplanmıştır çeşitli malzemeler için 300, 650 ve 1000 K’deki $\beta(T)$ değerleri de daha önce verilmiş olan Çizelge 8.2’de görülmektedir. Bu tablodan da anlaşılabacağı gibi, yüksek sıcaklıkta kristaller hemen hemen izotropiktir.

8.3.5 Isı Kapasitesi

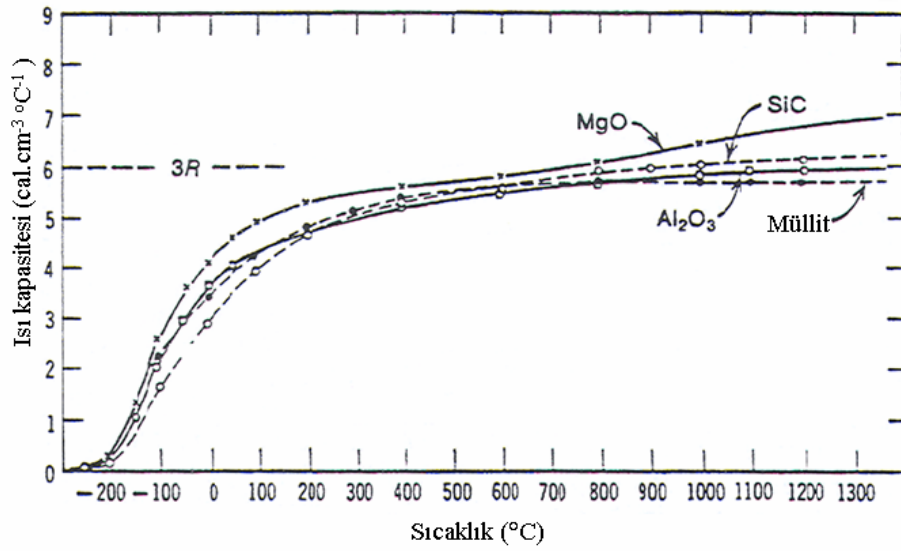
Bir malzemenin termal özelliklerini anlamak için, o malzemenin sıcaklığa bağlı olarak spesifik ısısının değişiminin hassas olarak bilinmesi gerekmektedir. Isı kapasitesi, termal difüzivite verileri kullanılarak termal iletkenliğin hesaplanması için de gerekli olmaktadır. Isı kapasitesi aynı zamanda termal iletkenliğin teorik modellenmesi için önemli bir parametre olan Debye sıcaklığının belirlenmesinde de kullanılabilir.

Isı kapasitesinden söz ederken birkaç farklı terim kullanılmaktadır. Termal kapasite ısı kapasitesiyle eş anlamlıdır; molar ısı kapasitesi, bir malzemenin bir molekül ağırlığının sıcaklığını 1°C arttırmak için gerekli olan ısı miktarını ve spesifik ısı ise, bir malzemenin ısı kapasitesinin, 15°C’deki suyun ısı kapasitesine oranını ifade etmektedir. Bu bir oranı ifade ettiğinden birimsizdir. Suyun 15°C’deki ısı kapasitesi 0.99976 cal/g.°C yani yaklaşık 1 cal/g.°C ‘dır. Bu nedenle sayısal anlamda ısı kapasitesi ve spesifik ısı birbirine eşittir [80].

Bir malzemenin sıcaklığının artması için gerekli olan enerji, sıcaklık değişimine bağlı olarak ; atomların latis pozisyonlarında çeşitli şiddet ve frekansta titreşmesine, yapıdaki elektronların enerji seviyesinin artmasına ve atomik pozisyonların değişmesine neden olabilir. Bu tür değişiklikler, iç enerji ve konfigürasyona bağlı entropinin de artması anlamına gelmektedir. Pek çok kristalin seramik malzeme için ısı kapasitesi 0 K’den 1000°C’ye çıkıldıkça 0’dan 6 cal/g°C’ye çıkmaktadır.

Şekil 8.3, ısı kapasitesinin malzemenin kristal yapısı yada kompozisyonundan etkilenmediğini göstermektedir. Pratik uygulamalar açısından,

malzemenin temelde gözenek miktarı incelenmelidir. Gözenek miktarı yüksek olan bir malzemede tam yoğun bir malzemeye göre, birim hacimde daha az miktarda katı malzeme olacaktır. Bu nedenle gözenekli bir malzemenin sıcaklığını yükseltmek için daha az enerjiye ihtiyaç duyulurken yoğun olan daha fazla enerjiye ihtiyaç duyacaktır.



Şekil 8.3. Bazı malzemelerin sıcaklığa karşılık ısı kapasitelerinin değişimi[10]

8.3.6. Elastik Sabitlerin Hesaplanması

SiAlON seramiklerinin termal özelliklerini anlamak için iç termal iletkenliğin belirlenmesi gerekmektedir. İç termal iletkenliği belirleyen iki parametre de Debye sıcaklığı θ [K] ve Grüneisen parametresidir γ [-] [76, 78]. Debye sıcaklığı, elastik sabit E (Young's modülü) [Pa] ve ν (Poisson oranı) [-]'dan hesaplanabilmektedir. Grüneisen Parametresinin hesaplanabilmesi için ise elastik sabitin sıcaklığa göre fonksiyonu gereklidir (8.2.3 Nolu bölüm).

Oda sıcaklığında boyuna v_l [ms⁻¹] ve enine v_t [ms⁻¹] ses hızı hesaplamaları için de pulse-eko metodu kullanılabilir. Bu metotta, gerçek kalınlığı bilinen bir numuneye, bir transistör yardımıyla tahmini bir hızda ses dalgası gönderilerek, bu hız değerine bağlı olarak numunenin ölçülen kalınlığı

kaydedilmektedir. Bu tahmini hız değeri seramik malzemeler için genel olarak boyuna ses hızı hesaplamasında 10000m/sn, enine ses hızı hesaplamasında ise 5000m/sn'dir. Böylece numunenin gerçek kalınlığına ve ölçülen kalınlığına bağlı olarak enine ve boyuna gerçek hız değerleri şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$v_{gercek} = a * \frac{h_t}{h_m} \quad (46)$$

Burada v_{gercek} gerçek hız değeri, a tahmini hız değeri, h_t gerçek kalınlık, h_m ise ölçülen kalınlıktır. Bu formül hem v_l hem de v_t hesaplamalarında kullanılmaktadır.

Hesaplanan bu ses hızları ve yoğunluk değerlerinden de Young's modülü E [Pa] ve Poisson oranları ν [-], şu formüller kullanılarak hesaplanır [37]:

$$\nu = \frac{\left[\left(\frac{v_l}{v_t} \right)^2 - 2 \right]}{2 \left(\frac{v_l}{v_t} \right)^2 - 2} \quad (47)$$

$$E = 2 v_t^2 \rho (1 + \nu) \quad (48)$$

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda Young's modülünün sıcaklığa bağlılığı, Watchman'ın çeşitli oksit seramikler, Bruls ve arkadaşlarında AlN ve MgSiN₂ için kullandığı aşağıdaki formül ile açıklanmıştır[37]:

$$E = E_0 - BT \exp(-T_0 / T) \quad \dots\dots\dots(48)$$

Burada E_0 [Pa] 0 K'deki Young's modülü, B [Pa K⁻¹] ve T_0 [K] ise uyum parametreleridir. Ancak Bruls ve arkadaşlarını azot seramikleri üzerine yaptığı çalışmalar, bu malzemelerde Young's modülünün sıcaklığa bağlılığının ihmal

edilebilir düzeyde olduğunu göstermiştir. Örneğin, E_0 değeri AlN ve Si_3N_4 için sırasıyla 314 ve 320 GPa iken aynı malzemelerin E_{293} değeri 312 ve 319 GPa'dır.

8.4. Teorik İletkenliğin Hesaplanması

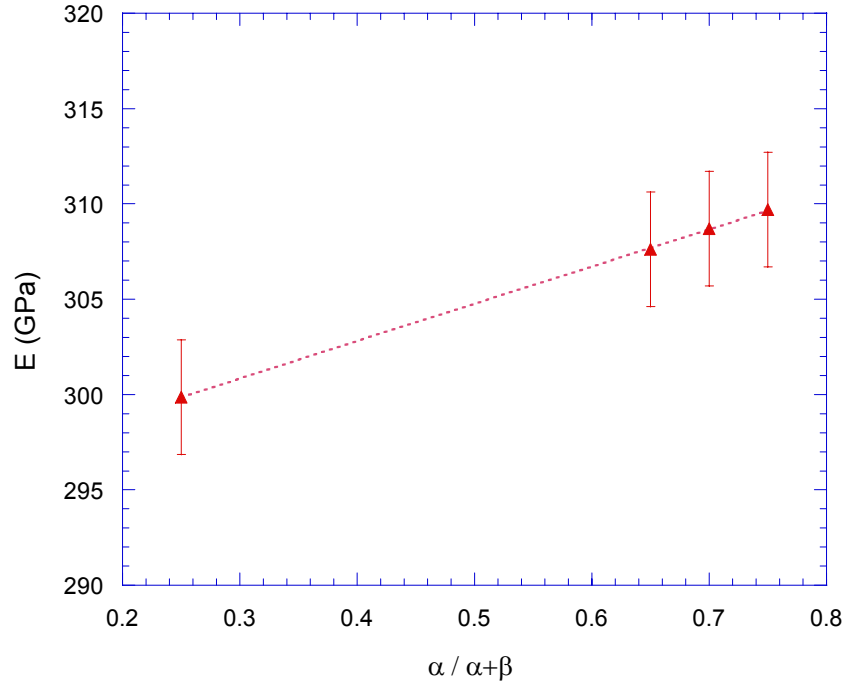
Bu çalışmada Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinden θ ve 300 K'de elde edilebilecek maksimum termal iletkenliğin Slack denklemi ile hesaplanması gerçekleştirilmiştir. Bunun için öncelikle Debye sıcaklığındaki teorik değerler hesaplanmıştır.

47 ve 48 nolu formüller kullanılarak hesaplanan Young's modülü ve Poisson oranları Çizelge 8.3'te verilmiştir. Şekil 8.4 ise elastik modülün kompozisyona karşı elastik modül değişimini göstermektedir. Bu hesaplamalar için her kompozisyondan iki numune incelenmiştir.

Çizelge 8.3. Bazı numunelerin Young's modülü ve Poisson oranları

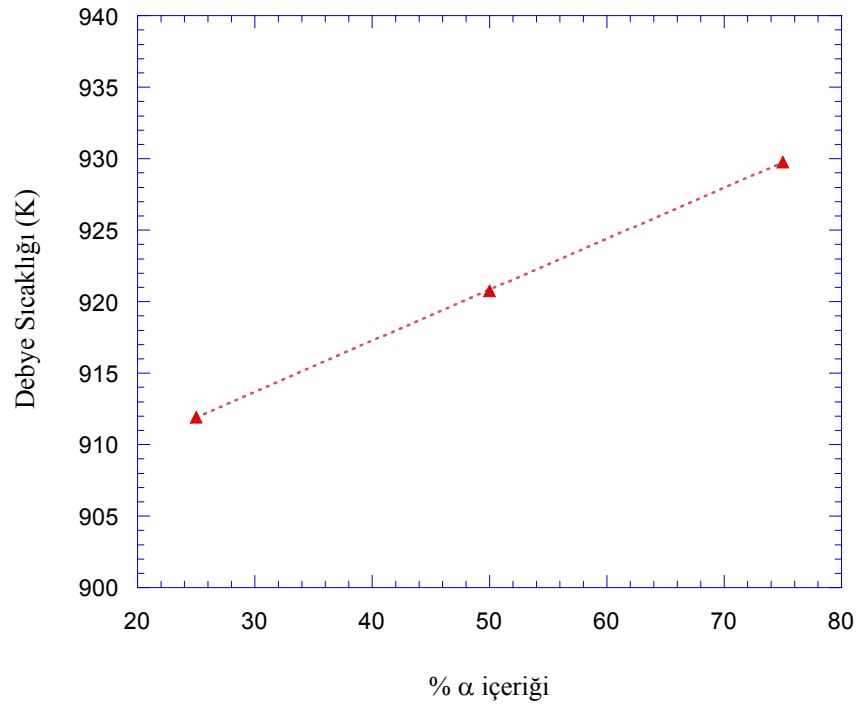
Numune	Ortalama E (GPa) (± 3)	Ortalama ν (± 0.01)
25A	299.87	0.318
65A	307.62	0.256
70A	309.47	0.268
75A	309.70	0.293

α -SiAlON oranının artışıyla birlikte elastik modülde bir artış olduğu görülmektedir. Elastik modül, bağların bozunma enerjisi ile bağlantılıdır. Bağ miktarındaki artış elastik modülün artmasına sebep olacağından, daha sıkı paket yapı olan α -SiAlON daha yüksek elastik modüle sahip olacaktır. Benzer bir davranış tane sınır fazı miktarındaki ve türündeki değişim sonucunda da gözlemlenebilir. Bu durum yine azotun koordinasyon sayısının oksijeninkinden daha yüksek olmasıyla açıklanabilir. Sistemin azot içeriğinde değişim anlamına gelmektedir ve bu azot miktarındaki artış elastik modülün artması ile sonuçlanmaktadır [81].



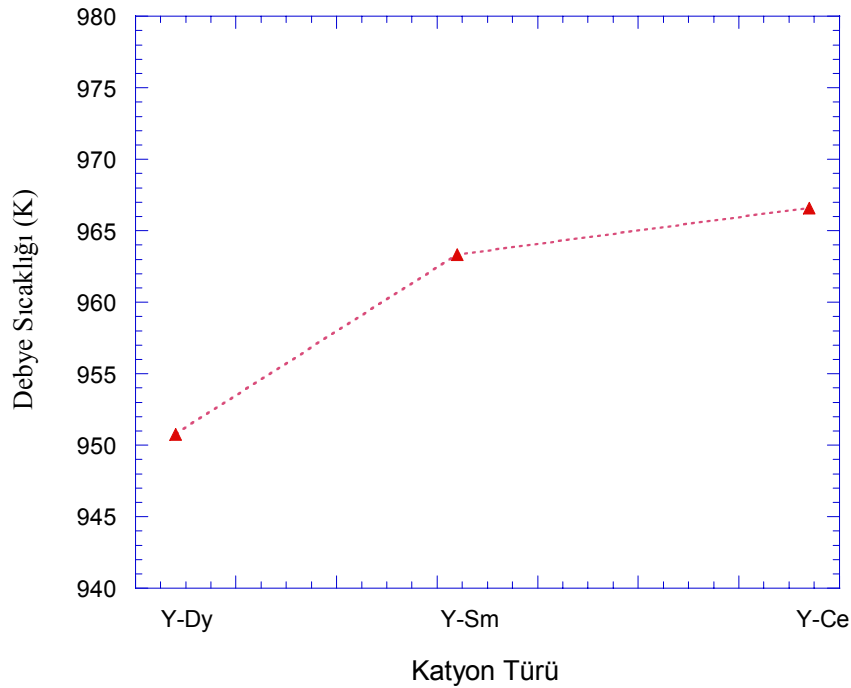
Şekil 8.4. Kompozisyona bağlı olarak elastik modülün değişimi

46 ve 47 nolu formüller kullanılarak hesaplanan oda sıcaklığı Young's modülü, Poisson oranı ve yoğunluk değerleri kullanılarak hesaplanan kompozit olmayan sistemlerin Debye sıcaklıkları Şekil 8.5'te verilmiştir. Buna göre hazırlanan kompozisyonların Debye sıcaklıkları 910-930 K aralığındadır.



Şekil 8.5. Kompozisyona bağlı olarak Debye Sıcaklığının değişimi

Elastik modülün artmasıyla birlikte Debye sıcaklığında da bir artış olduğu gözlenmektedir. Bu durum Debye sıcaklığının elastik sabitlerle bağıntılı olmasından kaynaklanmaktadır. Monolitik α -SiAlON sisteminde katyon yarıçapının değişimine bağlı olarak Debye sıcaklığının değişimi de Şekil 8.6’da verilmiştir. Burada da Y^{3+} (0.893Å) ile birlikte sisteme giren Dy^{3+} (0.908Å), Sm^{3+} (0.964Å) ve Ce^{3+} (1.034Å)’nin etkisi incelenmiştir. Buna göre iyon boyutundaki artışa bağlı olarak Debye sıcaklığının da arttığı görülmüştür.



Şekil 8.6. α -SiAlON’da ilave katyon türüne bağlı olarak Debye Sıcaklığının değişimi

β -SiAlON seramiklerine ait Grüneisen parametresi Slack ve arkadaşları tarafından incelenmiş ve 0.62 olarak tespit edilmiştir. Bu parametrenin aynı kişiler tarafından β -Si₃N₄ için 0.72 olduğu bulunmuştur. Bu nedenle bu çalışma döneminde α -SiAlON için Grüneisen parametresinde yaklaşık değerler kabul edilmiştir.

Buna göre elde edilen parametreler ışığında Slack denklemine bağlı olarak teorik termal iletkenlikler hesaplanmış ve sonuçlar farklı malzemelerle

literatürden elde edilen veriler veriler kullanılarak daha önce yapılmış olan çalışmalarla karşılaştırılmıştır (Çizelge 8.4).

Çizelge 8.4. Teorik termal iletkenlik değeri ve ilgili parametreler

	Debye sıcaklığı (K)	M (kg)	1 atomun ortalama hacmi (m)	Grüneisen parametresi (-)	Basit hücre başına düşen atom sayısı (-)	$\kappa_{(\theta)}$ (K)	$\kappa_{(300\text{ K})}$ (K)
SiC	1080	0.021	2.18E-10	0.76	8	53	253
Si ₃ N ₄	837	0.02	2.18E-10	0.61	14	45	124
AlN	818	0.0205	2.18E-10	0.93	4	47	128
Elmas	2240	0.012	1.78E-10	1.3	8	48	360
MgSiN ₂	741	0.0201	2.20E-10	0.97	16	14	34
α -SiAlON	808	0.0215	2.86E-10	0.6	28	38	103
β -SiAlON	780	0.0201	2.30E-10	0.62	14	40	103

Ancak SiAlON sisteminin katı çözelti olması ve Slack denkleminde bu durumun göz önünde bulundurulmaması elde edilen sonuçlarda sapmaya neden olmuştur. Bu durumda Si_3N_4 ve β -SiAlON sistemleri incelendiğinde, katı çözelti oluşumu sonucu Al-O çiftlerindeki artış ve buna bağlı olarak meydana gelen yeni titreşim frekanslarının etkisi, buna bağlı olarak da sistemin iç saçılım parametresindeki değişim göz ardı edilmektedir. Buna bağlı olarak da teorik olarak elde edilebilir maksimum iletkenlik değerleri gerçek değerlerden daha yüksek hesaplanmaktadır.

Bu sonuçlardan yola çıkılarak, sistemin iç ve dış saçılım faktörlerinin bulunmasıyla, bir sistemden elde edilebilecek maksimum iletkenlik değerleri deneysel veriler yardımıyla bulunmaya çalışılmıştır. İlk kısımda değinilmiş olduğu üzere, α^{-1} -T diyagramı kullanılarak eğim ve kesişim değerlerinden iç ve dış saçılım faktörleri belirlenmiştir.

8.5. Elde Edilebilir Maksimum Termal İletkenliğin Ters Difüzivite- Sıcaklık Grafiğinden Hesaplanması

Elektriksel olarak iletken olmayan malzemelerde elde edilebilir maksimum iletkenliğin hesaplanabileceği bir diğer yol olan sıcaklığa karşılık termal direncin değişim grafiği verilerinin ekstrapolasyonu, Bruls ve arkadaşları tarafından N içeren bazı sistemlerde incelenmiştir [18]. Bu çalışmada $MgSiN_2$, AlN ve β - Si_3N_4 seramiklerinin 300 K’de hesaplanan iletkenlik değerlerinin, bu malzemeler için şimdiye kadar elde edilmiş olan en yüksek deneysel verilerle uyumlu olduğu açıklanmıştır.

Literatürde, elde edilebilir maksimum termal iletkenliğin bulunmasında Chavat ve Kingery’nin farklı bir metot geliştirmiş olduğu görülmektedir [19]. Bu metot, ölçülmüş olan termal iletkenliğin tersi olan termal rezistivitenin mutlak sıcaklığa göre değişim grafiğinin lineer ekstrapolasyonu temeline dayanmaktadır. Genellikle bu grafikteki eğimin, latis karakteristiği (iç özellikler) ve 0 K’deki kesişimin de hatalar ile belirlendiği kabul edilmektedir [19-21]. Ancak hata ilişkisinin Bruls ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda genel olarak uygulanamayacağı öne sürülmüş ve termal difüzivite verilerinin kullanılmasının gereği açıklanmıştır.

Teorik termal iletkenliğin hesaplanamadığı durumlarda, deneysel verilerden yola çıkılarak bir sistemden elde edilebilecek maksimum iletkenlik değerleri hesaplanabilmektedir.

8.5.1. Termal difüzivite ve iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı

Isı transferinin latis titreşimleriyle gerçekleştiği fonon iletkenlerinde termal difüzivitenin ortalama fonon hızını ve fononların ortalama serbest yolu ile bağıntısı giriş bölümünde belirtilmiştir (17 nolu denklik). Ortalama fonon hızı, v_s , sıcaklıktan hemen hemen bağımsızdır. Dolayısıyla a , l_{top} ’a bağlı olarak değişmektedir. Eğer sistemde ikinci bir fazın olmadığı kabul edilirse, toplam fonon ortalama serbest yolu, latis özellikleri (iç özellikler) ve malzemedeki hata

ve tane sınırına (dış özelliklere) bağlıdır. Bu durum, Giriş bölümünde verilmiş olan 27 nolu eşitliğin düzenlenmesiyle aşağıdaki gibi ifade edilebilir [82-84]:

$$\frac{1}{l_{top}} = \frac{1}{l_{pp}} + \frac{1}{l_{pd}} + \frac{1}{l_{gb}} + \sum_x \frac{1}{l_x} \quad (50)$$

Burada l_{pp} [m] termal fonon-fonon saçılımına bağlı olan ortalama serbest yol, l_{pd} [m] fonon-hata saçılımına (boşluk, empürite, izotoplar) bağlı olan ortalama serbest yol, l_{gb} [m] fonon-tane sınırı saçılımına bağlı olan ortalama serbest yol ve l_x [m] ise diğer saçılım mekanizmalarına (örneğin dizilim hataları, dislokasyonlar) bağlı ortalama serbest yoldur.

Saf kristalin malzemelerde termal fonon-fonon saçılımına bağlı fonon ortalama serbest yolunun sıcaklığa bağlantısının yaklaşık olarak [37]:

$$l_{pp} = l_0 \left[\exp\left(\frac{\tilde{\theta}}{bT}\right) - 1 \right] \quad (51)$$

olduğu bilinmektedir. Burada da l_0 [m] ön eksponansiyel faktör, $\tilde{\theta}$ [K] ise azaltılmış Debye sıcaklığı olarak bilinen karakteristik bir sıcaklıktır. Bu değer de:

$$\tilde{\theta} = \frac{\theta}{n^{1/3}} \quad (52)$$

olarak ifade edilir ve Umklapp prosesinin yok olmaya başladığı sıcaklık olarak bilinir [84]. b [-] yaklaşık 2 değerindeki bir sabittir [37]. T [K] mutlak sıcaklık, θ [K] Debye sıcaklığı ve n [-] ise birim hücredeki atom sayısıdır.

Pek çok malzeme için 50 numaralı denklikteki sadece ilk üç terim büyük önem arz etmektedir [82,85]. l_x ise sıcaklıktan bağımsız olarak kabul edilebilir [37]. Fonon-hata saçılımının, l_{pd} , sıcaklığa bağılılığı ise ayrı ayrı Klemens [86] ve Ambegaokar [87] tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmalarda düşük hata konsantasyonlarında l_{pd} hemen hemen sıcaklıktan bağımsızdır. Fonon-tane sınırı

saçılımı ise termal genişlemenin etkisi ihmal edildiği sürece sıcaklıktan bağımsızdır. Dolayısıyla l_{top} 'ın sıcaklığa bağıllığında l_{pp} baskın mekanizmadır ve diğer terimlerin sıcaklığa bağıllığı ihmal edilebilir [82,86]. Dolayısıyla düşük sıcaklık l_{top} değeri sıcaklıktan bağımsız olan dış saçılım proseslerine (hata ve tane sınırları), yüksek sıcaklıklarda etkin olan iç fonon-fonon saçılım proseslerine bağlıdır.

Eğer sıcaklık yeterince yüksekse ($T > \tilde{\theta}/b$), yukarıda belirtilen tüm mekanizmalar göz önünde bulundurularak termal difüzivitenin tersi olarak:

$$\frac{1}{a} \sim \frac{1}{l_{top}} \sim \frac{A}{\left[\exp\left(\frac{\tilde{\theta}}{bT}\right) - 1 \right]} + B =$$

$$\left(\frac{bT}{\tilde{\theta}}\right) A \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\tilde{\theta}}{bT}\right) + \frac{1}{12} \left(\frac{\tilde{\theta}}{bT}\right)^2 + \dots \right] + B \approx$$

$$A \left[\left(\frac{bT}{\tilde{\theta}}\right) - \frac{1}{2} \right] + B = \left(\frac{bA}{\tilde{\theta}}\right) T + (B - 1/2A)$$

yazılabilir. Bu denklemdeki A sıcaklığa bağlı fonon-fonon proseslerine (iç latis difüzivite) bağlı bir sabit, B ise sıcaklıktan bağımsız fonon saçılım proseslerine (empürite, hata, tane sınırı vs.) bağlı bir sabittir. Bu denklem a^{-1} ve T arasında lineer bir bağıntı olduğunu göstermektedir:

$$a^{-1} = A'T + B' \quad (T \geq \tilde{\theta}/b \text{ için}) \quad (39)$$

7. bölümde daha önce verilmiş olan bu denklikte eğim $A' (=bA/\tilde{\theta})$ [$s/m^2.K$] iç latis özellikleri ile (fonon-fonon saçılım mekanizması) ve kesişim $B' (=B - 1/2A)$ [s/m^2] ise safsızlık ve mikroyapı (B:sıcaklıktan bağımsız saçılım prosesleri) ve iç latis karakteristiklerine (A) bağlıdır. 53 nolu denklikten, saf, hata içermeyen tek

kristal malzemelerin ($B=0$), $T > \tilde{\theta}/b$) sıcaklığındaki ölçümlerde termal difüzivitenin tersi mutlak sıcaklık grafiğinin 0 K'e ekstrapolasyonu yapılırsa, sıcaklık eksenini $T > \tilde{\theta}/b$ ($= -1/2 A/A'$)'de kesen negatif kesişime sahip düz bir çizgi elde edilir.

Eğer sıcaklık yeterince yüksekse, ısı kapasitesi sıcaklıktan bağımsız olur ($T \geq \theta$ [34]), böylece $\kappa \sim a(\sim l_{\text{top}})$ ve termal direnç için bilinen lineer ilişki sonuç olarak şu şekilde tanımlanır [82,86]:

$$\kappa^{-1} = A''T + B'' \quad (T \geq \theta \text{ için}) \quad (54)$$

Bu denklik genellikle A'' ($\sim bA/\tilde{\theta}$)'nin iç latis difüzivitesi, ki bu yaklaşım doğrudur ve kesişim değeri B'' ($\sim (B-1/2A)$)'nin de mikroyapı ve empürite ile belirlendiği şeklinde olarak yorumlanır ki bu yaklaşım yanlıştır. Burada $B''=0$ yerine $B=0$ olmasıyla, tek kristal malzemelerin termal direnç-mutlak sıcaklık grafiğinin orijinden geçmesi gerekmektedir [88].

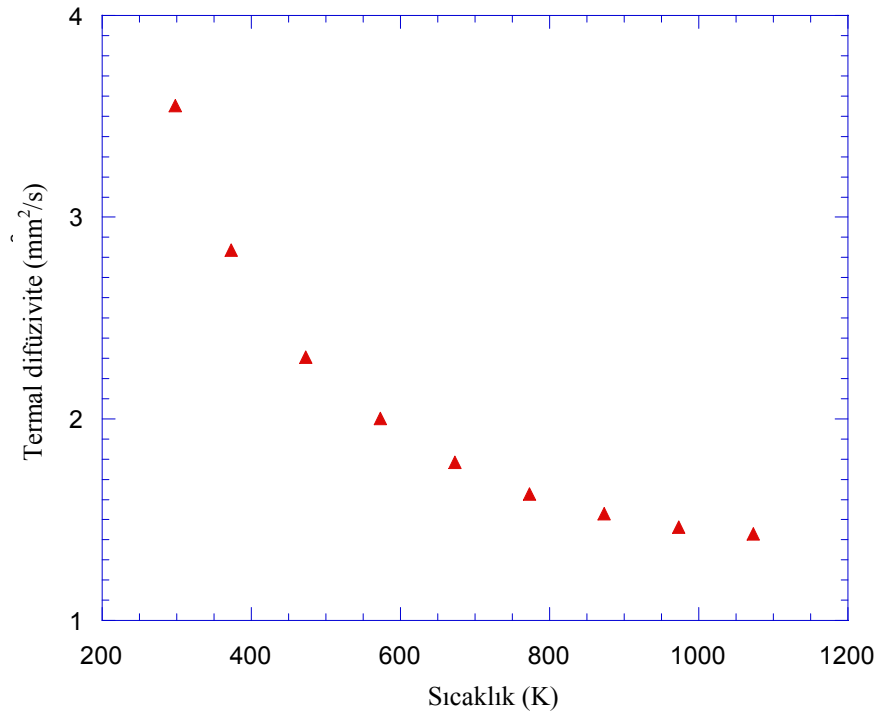
Fonon ortalama serbest yolunun atomlar arası uzaklıklarla sınırlı olduğu çok yüksek sıcaklıklarda ($T \geq 2\theta$) 53 ve 54 nolu denklikler fonon ortalama serbest yolunun sıfıra düşmesi nedeniyle geçerliliğini kaybetmektedir. Pek çok malzeme için $n > 1$ olduğundan $\tilde{\theta} < \theta$ 'dır. Yukarda açıklanmış olduğu üzere termal difüzivitenin tersinin sıcaklığa lineer bağlılığı çok daha düşük sıcaklıklarda gözlenirken ($T > \tilde{\theta}/b$), ısı kapasitesinin hala sıcaklığa bağlı olması nedeniyle ($T \leq \theta$ 'de) termal rezistivite için çok daha yüksek sıcaklıklar gereklidir. Dahası, termal difüzivite, toplam ortalama serbest yola direkt bağlıdır ki bu yol iletkenliğin artırılması için mümkün olan en yüksek değere çıkartılmalıdır. Bu nedenle de sistemde baskın olan saçılım mekanizmasının tespit edilmesi için termal iletkenlik yerine termal difüzivite üzerine çalışmak daha ilgi çekici olmaktadır.

Bu nedenle modelleme çalışması için gerekli olan elde edilebilir maksimum termal iletkenlik değerlerinin belirlenmesinde Slack denklemi yerine yeni bir metod olan $a^{-1}-T$ grafiği verilerinin kullanılmasının sağlıklı olacağı sonucuna varılmış ve çalışmalar bu yöne kaydırılmıştır.

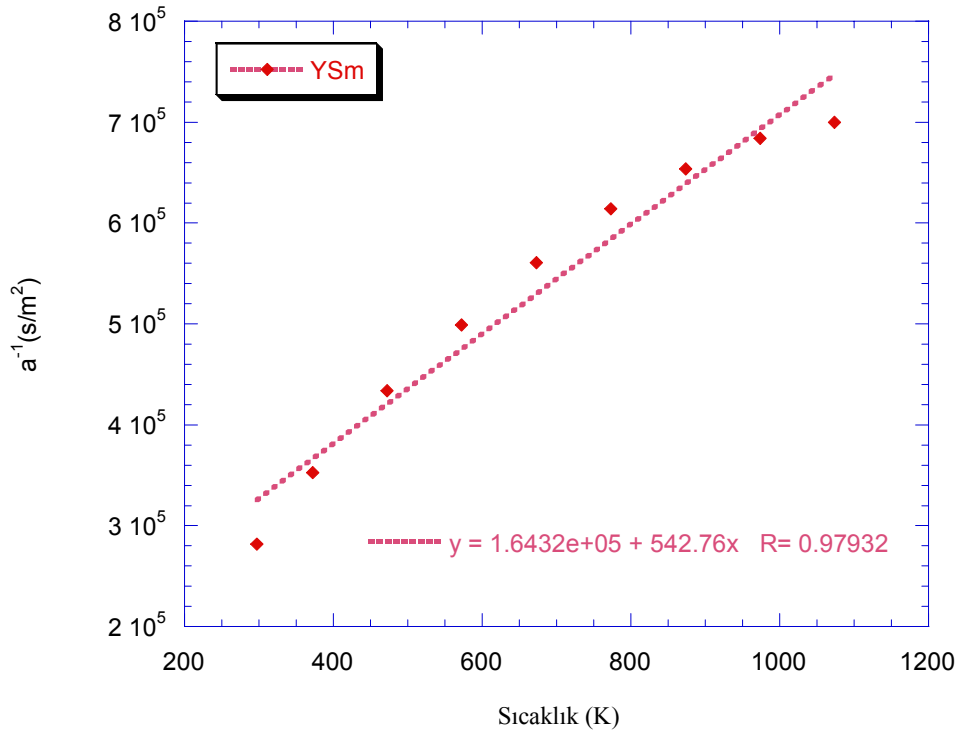
8.6. Sonlu Elemanlar Analizi

Bu sonuçlardan yola çıkılarak, sistemin iç ve dış saçılım faktörlerinin bulunmasıyla, bir sistemden elde edilebilecek maksimum iletkenlik değerleri deneysel veriler yardımıyla bulunmaya çalışılmıştır. İlk kısımda değinilmiş olduğu üzere, a^{-1} -T diyagramı kullanılarak eğim ve kesişim değerlerinden iç ve dış saçılım faktörleri belirlenmiştir.

Çalışmada tek bir sistem üzerine yoğunlaşılması uygun bulunmuştur. Kompleksliği azaltmak amacıyla monolitik % 100 Y-Sm/ α -SiAlON sisteminde çalışılmıştır. Bu amaçla sıcaklığa karşılık termal difüzyivite değişim grafiği Şekil 8.7’de ve bu verilerden yararlanarak çizilen a^{-1} -T grafiği de Şekil 8.8’de verilmiştir.



Şekil 8.7. YSm/ α -SiAlON numunesinde termal difüzyivitenin sıcaklığa göre değişimi



Şekil 8.8. YSm/ α -SiAlON numunesine ait a^{-1} -T grafiği

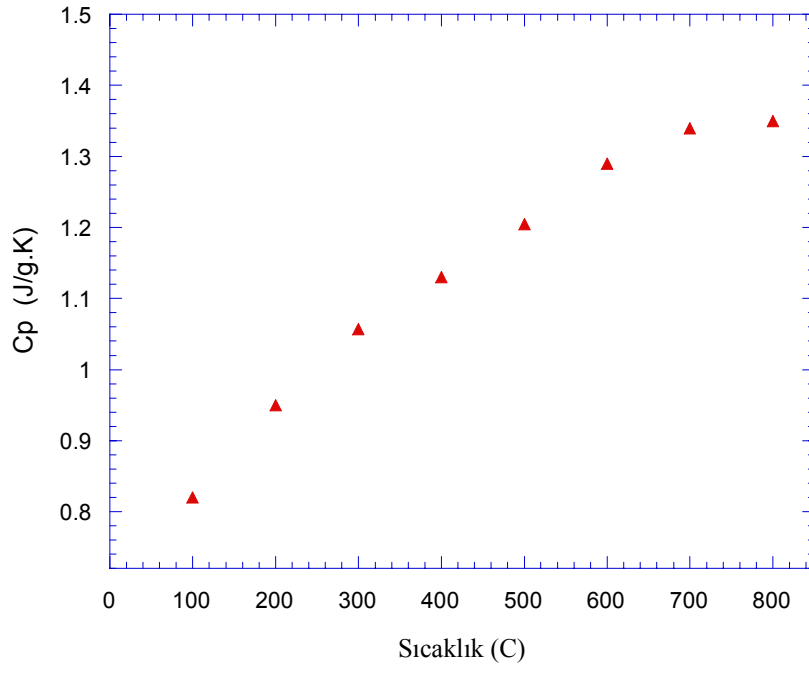
YSm/ α -SiAlON numunesine ait a^{-1} -T grafiğinden elde edilen veriler Çizelge 8.5'te verilmiştir.

Çizelge 8.5. YSm/ α -SiAlON numunesine ait eğim ve kesişim değerleri

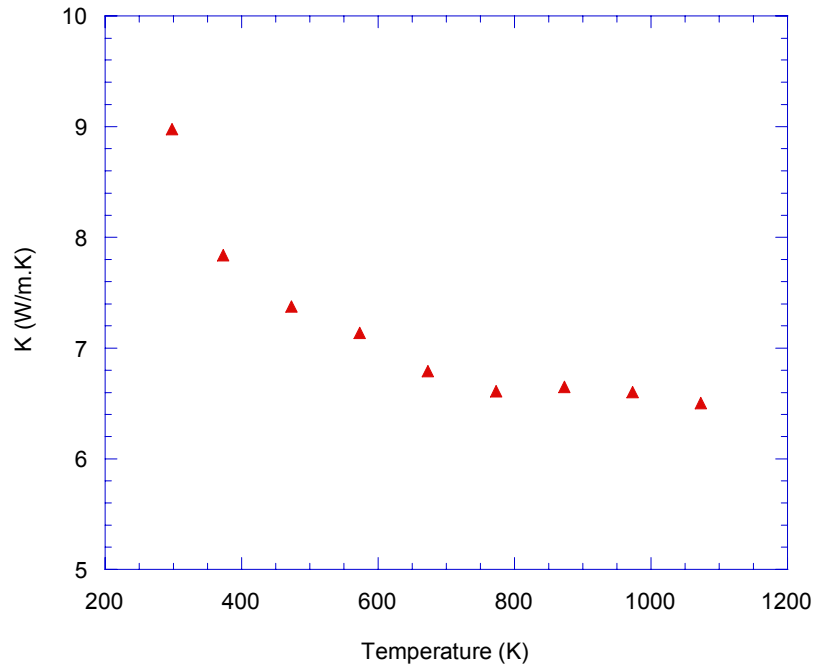
Numune	A' (Eğim)(s/m ² K)	B'(s/m ²)	R ²
YSm/ α -SiAlON	5,4276	1,64E+03	0.98

YSm/ α -SiAlON numunesine ait ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişim grafiği Şekil 8.9'da verilmiştir. Bu eğri DSC ünitesi ile elde edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda DSC verilerinin çok hassas olmadıkları bilinmektedir. Bu nedenle özellikle 700°C üzerinde görülen artış ve azalmalar normalize edilerek bu grafik çizilmiştir.

Şekil 8.10 ise YSm/ α -SiAlON numunesin ısı kapasitesi, termal difüzyivite ve yoğunluk datalarından belirlenen, iletkenliğinin sıcaklığa göre değişim eğrisini göstermektedir.



Şekil 8.9. YSm/ α -SiAlON numunesinde ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi



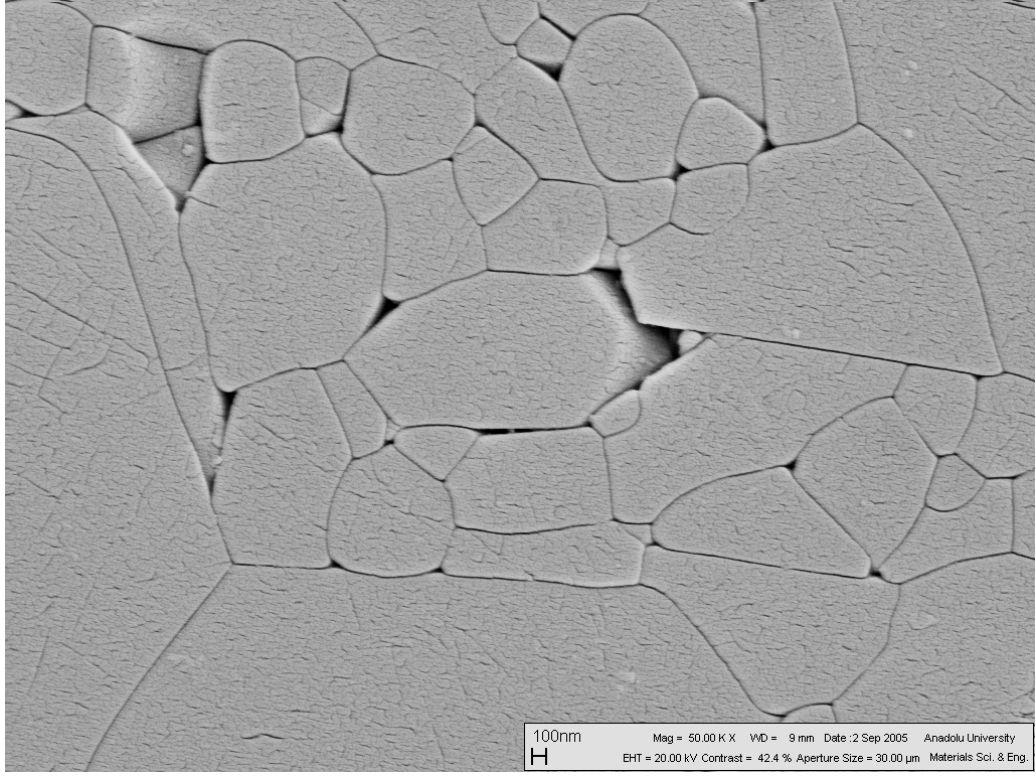
Şekil 8.10. YSm/ α -SiAlON numunesinde termal iletkenliğin sıcaklığa göre değişimi

Şekil 8.8’de verilmiş olan a^{-1} -T grafiğindeki eğim ve kesişim değerleri ve malzemenin ısı kapasitesi ve yoğunluk değerleri kullanılarak elde edilebilir maksimum iletkenlik hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklar için hesaplama sonucunda belirlenen bu elde edilebilir maksimum iletkenlik değerleri Çizelge 8.6’da verilmiştir.

Çizelge 8.6. YSm/ α -SiAlON numunesinden elde edilebilir maksimum termal iletkenlik değerleri ve bunu belirleyen veriler

Sıcaklık (K)	A' (s/m ² K)	Kesişim (K)	b (s/m ²)	a _{teo} (m ² /s)	ρ (mol/m ³)	Cp (J/mol K)	Maks. κ (W/mK)
298	5,4276	44,29	-240,41	7,26	3,37	0.75	21.27
373	5,4276	44,29	-240,41	5,61	3,37	0.82	15.49
473	5,4276	44,29	-240,41	4,30	3,37	0.95	13.76
573	5,4276	44,29	-240,41	3,48	3,37	1.057	12.41
673	5,4276	44,29	-240,41	2,93	3,37	1.13	11.16
773	5,4276	44,29	-240,41	2,53	3,37	1.205	10.27
873	5,4276	44,29	-240,41	2,22	3,37	1.29	9.67
973	5,4276	44,29	-240,41	1,98	3,37	1.34	8.96
1073	5,4276	44,29	-240,41	1,79	3,37	1.35	8.15
1173	5,4276	44,29	-240,41	1,63	3,37	1.36	7.48

Parlatılıp, % 85’lik H₃PO₄ (fosforik asit) solüsyonunda yaklaşık 150°C’de 5 dakika dağlanan YSm/ α -SiAlON numunesinden alınan bazı geri yansıyan görüntülerinden biri, örnek teşkil edilmesi açısından Şekil 8.11’de verilmiştir. Numunelerin dağlamasının nedeni bu görüntülerin işleme çalışmalarında kolaylık sağlamasıdır. Dağlama işlemi uygulamadan önce yapılan analizlerde tane sınırı ve tanelerin ayırt edilmesinde zorlukla karşılaşılmış, bu nedenle dağlama işlemi uygulanmasına karar verilmiştir. Optimum sıcaklık ve süre, yapılan bir seri çalışma sonucunda tespit edilmiştir.

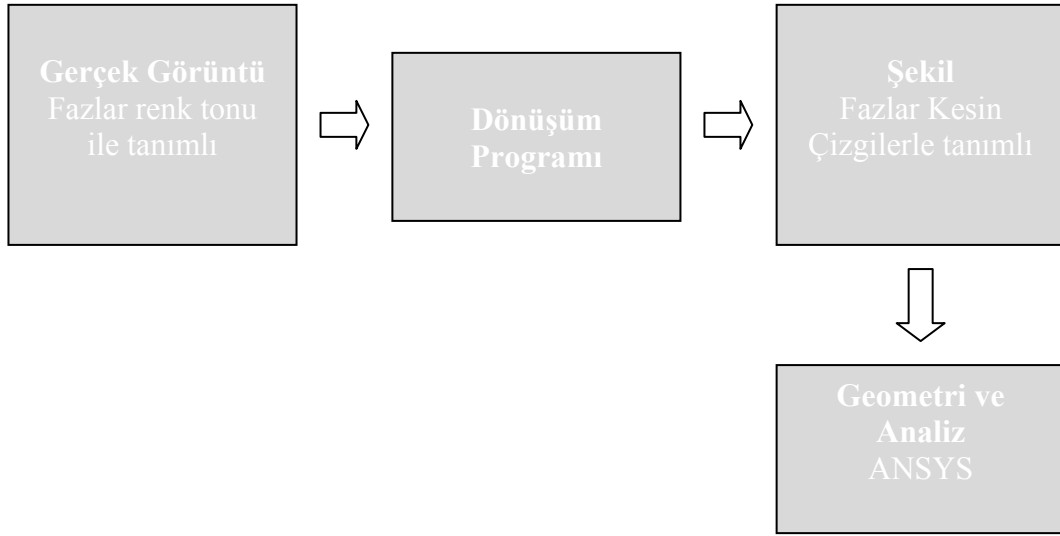


Şekil 8.11. Kimyasal dağlama uygulanmış YSm/ α -SiAlON numunesinde geri yansıyan elektron görüntüsü

Elde edilen görüntülerden sayısal hesaplamaya uygun geometriler oluşturulmuştur. Bu oluşturma Şekil 8.12’de şematik olarak gösterildiği gibi, öncelikle fotoğrafın Autocad veya Mechanical Desktop gibi yazılıma aktarımından sonra fotoğrafta görülen farklı faz hatları noktalar(Keypoint) yardımıyla çizgilere (Lines) dönüştürülmektedir. Bu çizgiler ana faz, tane sınır fazını ve varsa diğer fazları birbirinden ayıran sınırlardır. Bunların fotoğraf üzerinden noktalarla belirlenmesi çok dikkatle yapılmalıdır. Çünkü fotoğrafta sınırlar keskin çizgilerle değil griden siyaha doğru renk tonu farkı ile ayırt edilebilmektedir. Fazların sınırları kesin çizgilerle belirlendikten sonra Sonlu Eleman esaslı bir yazılım olan ANSYS² programına transfer edilmektedir. Transfer fotoğraf olarak değil nokta ve çizgilerden oluşan bir şekil olarak alınmaktadır. Bu şekil üzerinde sayısal çözümlemeler yapmak için problem mevcut nokta (Keypoint) ve Çizgiler (Lines) kullanılarak, iki boyutlu ise alanlar üç boyutlu ise alanlar ve hacimler tanımlanmalıdır. Bu çalışmada problemin

² ANSYS , ANSYS, Inc. Firmasının Lisanlı bir yazılım paketidir.

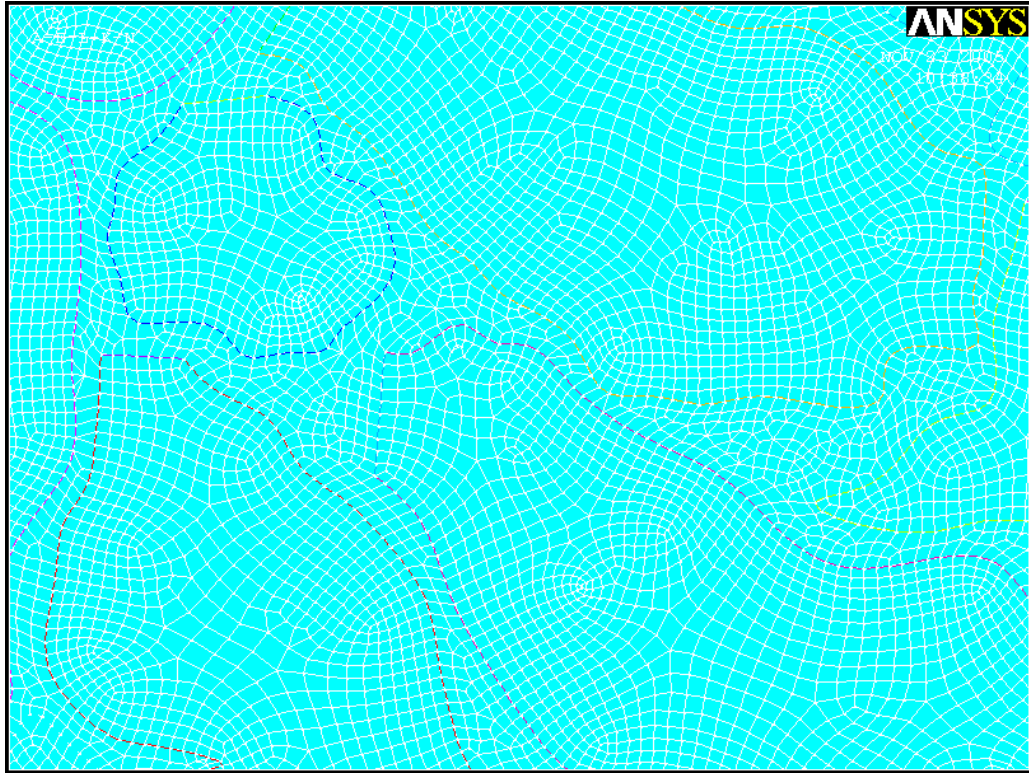
özelliklerinden dolayı iki boyutlu bir uygulama yapılmış ve alanlar oluşturulmuştur.



Şekil 8.12. Elektron mikroskobu görüntüsünden sayısal modelin elde edilmesi.

Geometrik büyüklükleri belirlenmiş, bir başka deyişle nokta, çizgi ve alanları oluşmuş şeklin sayısal çözüme uygun hale getirilmesi için düğüm noktaları oluşturulmalıdır (MESH). Bu noktalar hesaplama sonucu elde edilecek veya çözümden önce bilinen büyüklüklerin yüklendiği düğümlerdir. Bu çalışmada termal iletkenlik hesaplamak için bu düğümlere sıcaklık ve fazların ısı iletim katsayılarını yüklemek yeterli olmaktadır. Isı iletim katsayısı dışındaki diğer ilgili fiziksel büyüklüklerin sıcaklıkla değişmediği varsayılmaktadır.

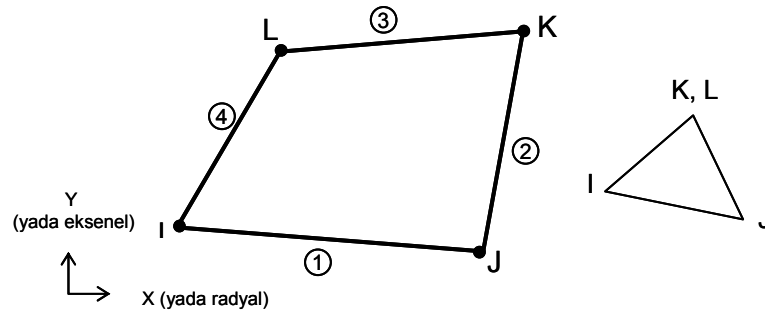
Şekil 8.13'te görülen bütün düğümlerde sıcaklık, ısı akısı ve ısı iletim katsayısı saklanabilmektedir.



Şekil 8.13. Numuneden alınan bir bölgenin dönüştürülmesinden sonra elde edilen sayısal modelin bir bölümünün sonlu eleman yapısı.

8.6.1. Kullanılan element özellikleri

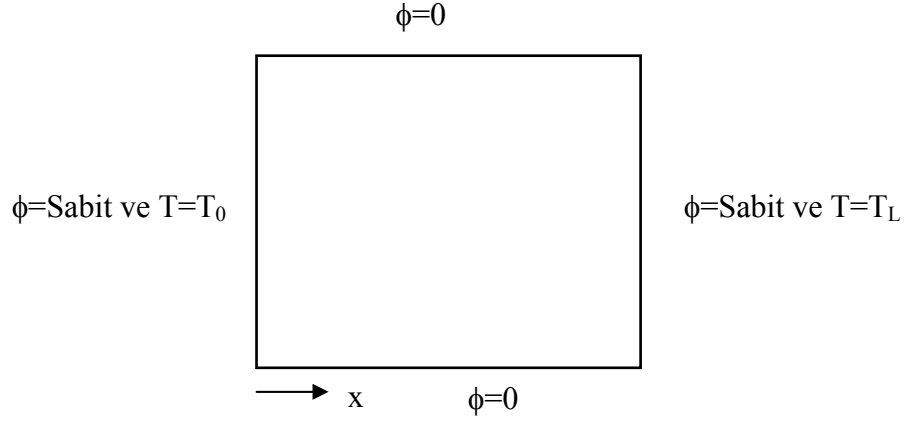
Sayısal çözümler için sonlu eleman tipi olarak aşağıdaki Şekil 8.14'te gösterilen üçgen elemanlar kullanılmıştır. Bu elemanlardan veya elemanların düğüm noktalarından (Nodes) ne kadar bulunduğu ilişkin bilgiler sonuçlar kısmında verilmektedir. Bu düğümlerin fazla veya azlığı sonucu belli oranda etkilemekte olup fazla düğüm fazla bilgisayar belleği gerektirmektedir.



Şekil 8.14. Sayısal çözümler için kullanılan sonlu eleman tipi

8.6.2. Sayısal hesaplama

Oluşturulan sayısal modelin çözümü için Fourier ısı iletim kanununda yararlanılarak iki boyutlu bir çözüm yapılmıştır. Problemin çözümü için sabit duvar sıcaklığı ve sabit ısı akısı sınır şartları kullanılmıştır (Şekil 8.15).

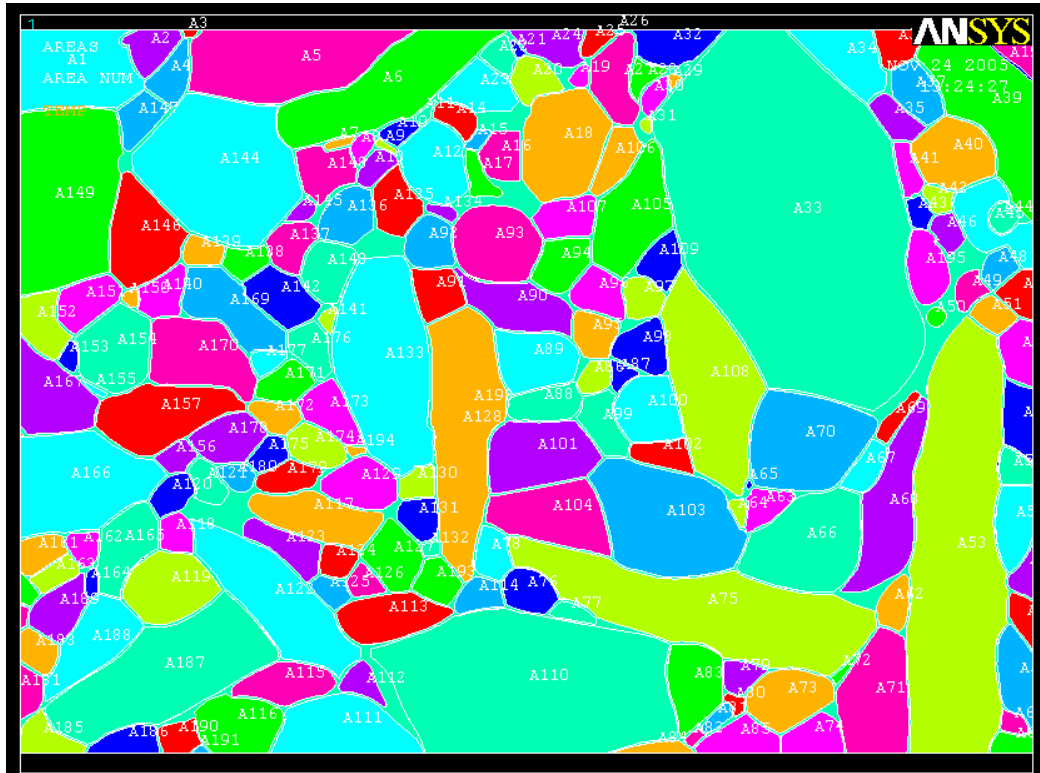
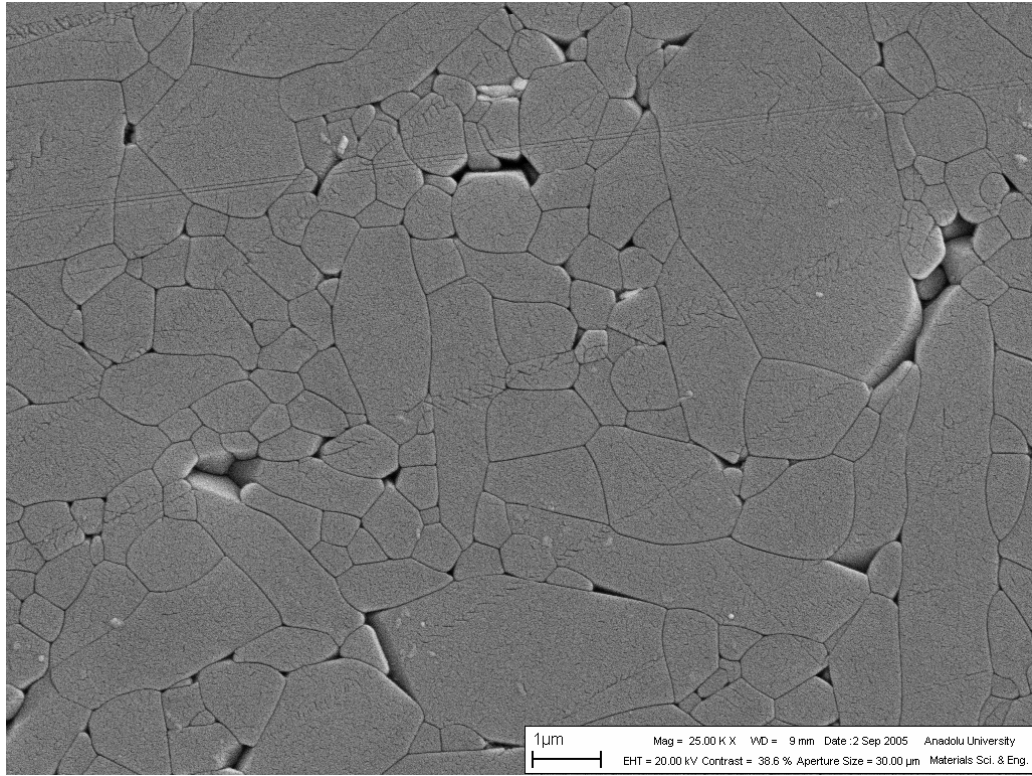


Şekil 8.15. Fourier ısı iletim kanununa göre bir sistemde ısı akışı

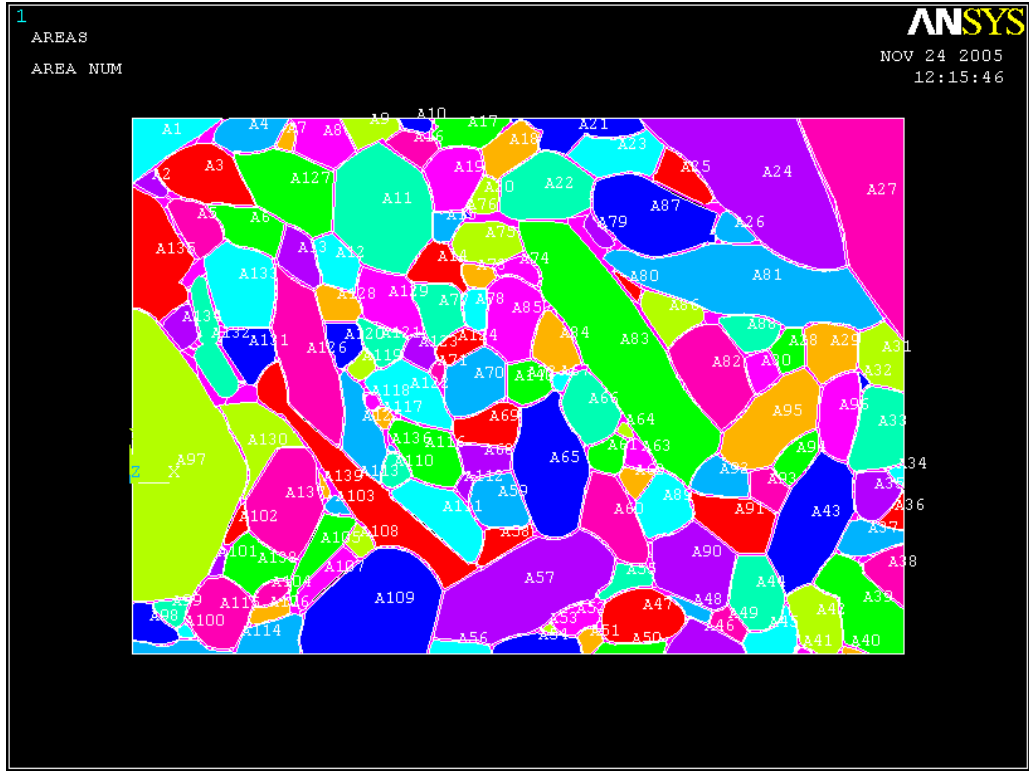
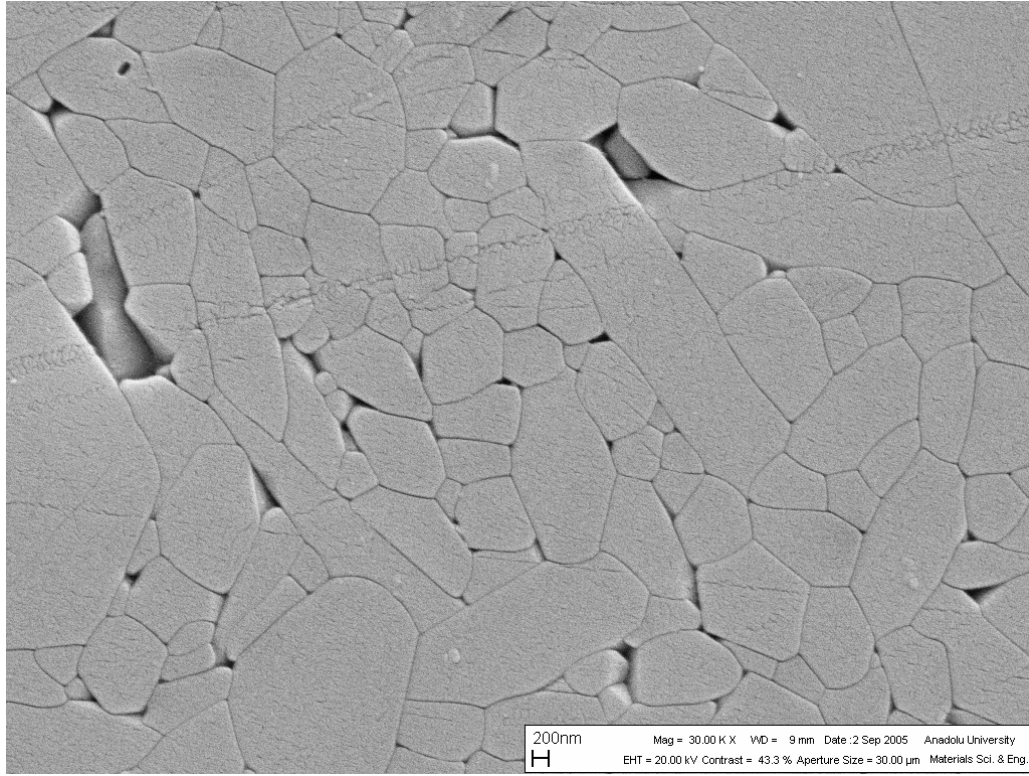
Bütün düğümler için sıcaklık ve ısı akısı dağılımları bulunduktan sonra $X=0$ için ortalama ısı akısı (ϕ) değeri belirlenmektedir. Çözüm sonucu sıcaklık dağılımı bilindiğinden 3 nolu denklikte verilmiş olan Fourier Kanunu'na göre termal iletkenlik (κ) bulunmuştur.

Hesaplamalarda kullanılan ($x=0$) noktasındaki ısı akısı büyüklükleri her üç model için aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

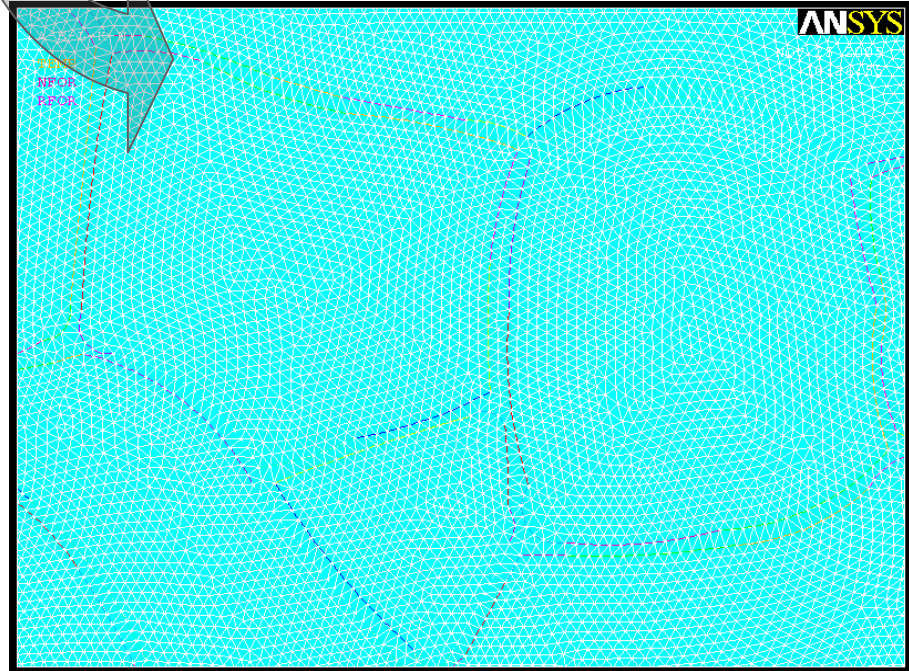
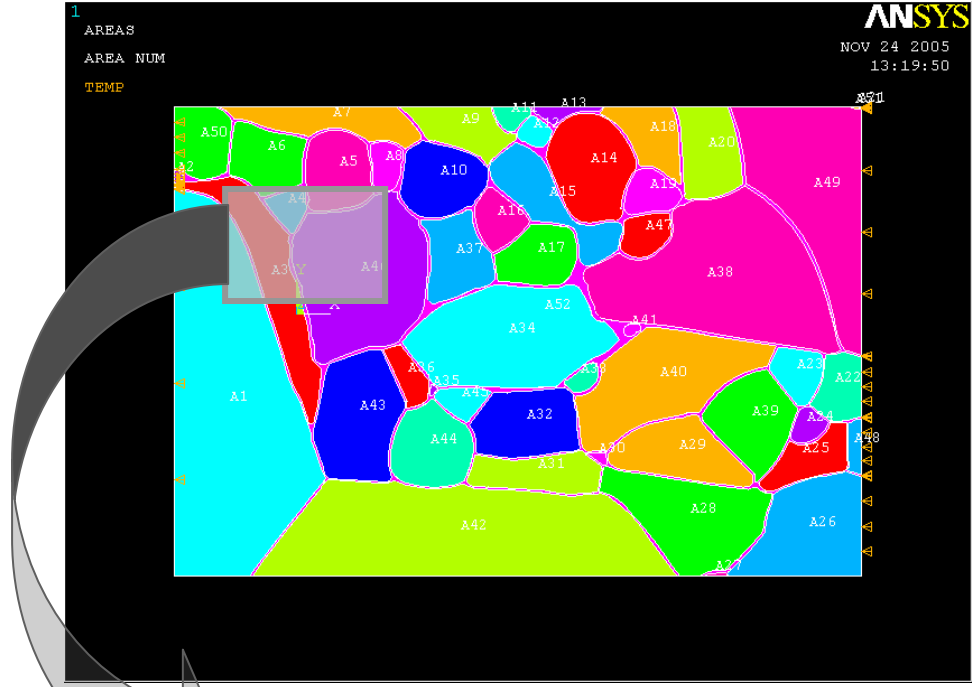
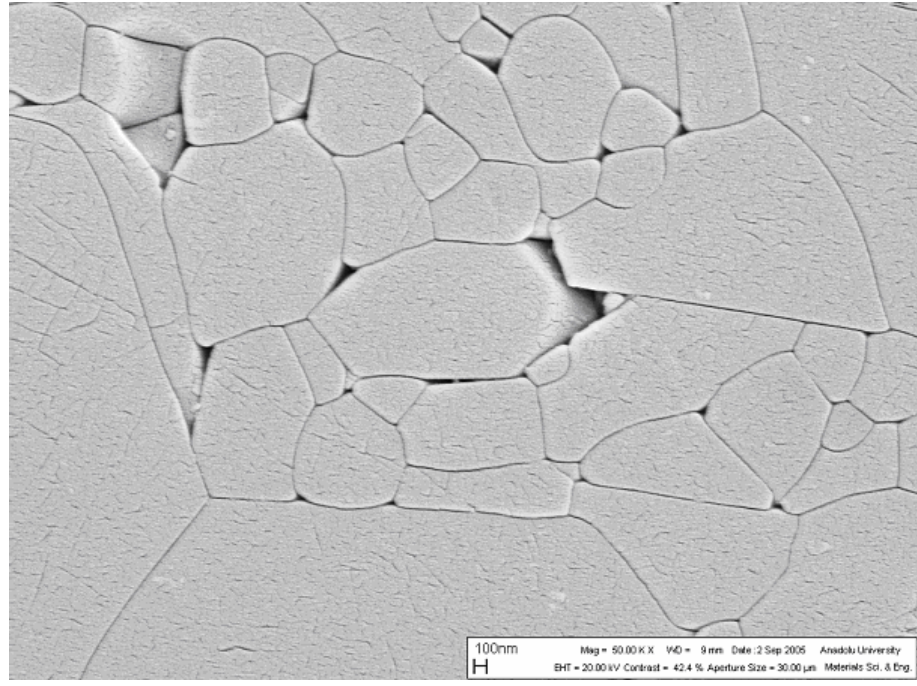
Şekil 8.16 ve 8.17, malzemenin çeşitli bölgelerinden alınan görüntüleri ve bunların ANSYS görüntülerini, Şekil 8.18 ise bunlara ek olarak ANSYS görüntüsünün belli bir bölgesinden alınan görüntüde büyütülmüş olarak ağ yapısı göstermektedir.



Şekil 8.16. YSm/ α -SiAlON umunesine ait ikincil elektron görüntüsü ve ANSYS'te alanlar



Şekil 8.17. YSm/ α -SiAlON umunesinin farklı bir bölgesinden alınmış bir ikincil elektron görüntüsü ve ANSYS'te alanlar



Şekil 8.18. Numunun farklı bir yerinden alınmış bir ikincil elektron görüntüsü, ANSYS'te alanlar ve sayısal çözüm düzlemi ağ yapısından büyütülmüş bir görüntü

Bu modellerin kullanılmasıyla, elde edilebilir maksimum termal iletkenlik değerleri de girilerek öncelikle oda sıcaklığında sayısal çözümlemeye gidilmiştir. Bunun için α -SiAlON tanelerinin oda sıcaklığındaki maksimum termal iletkenliği, Çizelge 8.6’da verilmiş olduğu gibi 21.27 W/m.K kabul edilmiştir. Tane sınır fazı için ise Graaf ve arkadaşlarının çeşitli lantanitler içeren Si-Al-O-N camlarıyla yapmış oldukları çalışmalar ışığında teorik termal iletkenlik değeri 0.6 W/m.K olarak kabul edilmiştir. Buna göre elde edilen sayısal çözüm sonuçları Çizelge 8.7’de verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi yaklaşık 166000 düğüm üzerinden çalışılmıştır.

Çizelge 8.7. YSm/ α -SiAlON malzemesinden oda sıcaklığında elde edilen sayısal analiz sonuçları

GÖRÜNTÜ	DÜĞÜM SAYISI	ALAN ORANI (Anafaz/Arafaz)	κ (W/m.K)
Şekil 8.16	41827	11,31	8.69
Şekil 8.17	82431	10,27	6.37
Şekil 8.18	91650	19,58	13.02

Sonuçların karşılaştırılması amacıyla Şekil 8.7 ve 8.10’daki deneysel sonuçların sayısal verilerinin dökümü Çizelge 8.8’de verilmiştir.

Çizelge 8.8. YSm/ α -SiAlON malzemesinden farklı sıcaklıklarda elde edilen ölçüm sonuçları

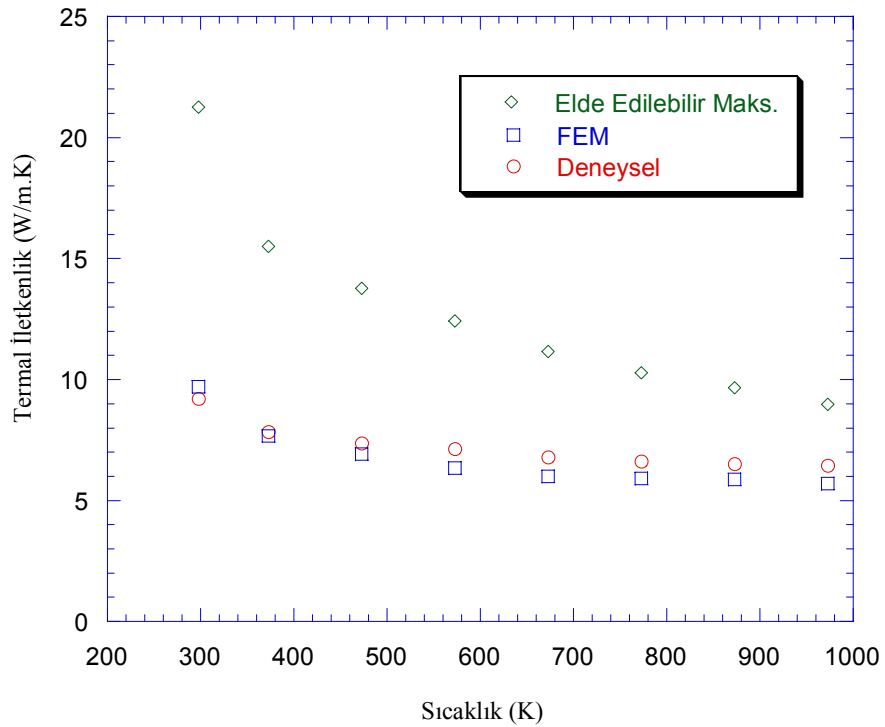
Sıcaklık (K)	Difüzivite (mm ² /s)	Std Sapma (mm ² /s)	κ (W/m.K)
298	3.553	0.018	8.98
373	2.836	0.024	7.84
473	2.304	0.005	7.38
573	2.003	0.014	7.13
673	1.783	0.01	6.79
773	1.628	0.01	6.61
873	1.53	0.013	6.65
973	1.462	0.097	6.60
1073	1.429	0.04	6.50

Deneysel sonuçlar ve farklı büyütme ölçeklerindeki şekiller için uygulanan sonlu elemanlar analizi çözüm sonuçları da Çizelge 8.9’da görülmektedir.

Çizelge 8.9. Deneysel ve sonlu elemanlar analizi çözüm sonuçlarının karşılaştırması

Sıcaklık (K)	Termal iletkenlik (κ)			
	Deneysel	Büyütme Oranları $\times 10^3$		
		25	30	50
298	8.980	8.69	6.37	13.02
373	7.837	7.16	5.32	10.50
473	7.376	6.32	4.94	9.40
573	7.135	5.68	4.58	8.65
673	6.790	5.14	4.32	8.00
773	6.611	4.63	3.98	7.51
873	6.651	4.47	3.80	7.18
973	6.602	4.00	3.50	6.71
1073	6.501	3.79	3.48	6.24

Sonlu elemanlar analizi ve deneysel olarak elde edilen iletkenlik değerinin gösterdiği benzerlik, Şekil 8.19’da görülmektedir. Elde edilen sonuçlar, sayısal çözümün deneysel sonuçlarla uyumlu olduğunu göstermiştir. Bu uyumun, üç boyutlu analiz ile daha da artacağı düşünülmektedir.



Şekil 8.19. Isı iletim katsayısı sonuçlarının karşılaştırılması

8.6.3. Sayısal çözüm ile ilgili ayrıntılar

Mikroyapı görüntüsü alınan malzemenin öncelikle sayısal hesaplamaya esas olan alanları ve bu alanları oluşturan kenarları bulunan dönüştürülmüş sayısal modeli kurulmuştur. Orijinaline mümkün olduğunca uyularak ana faz ve sınır faz sınırları kesin çizgilerle çizilmiştir. Ancak SEM görüntülerinden anlaşılabileceği üzere, tane sınır fazı uzaklaştırılarak taneler belirgin hale getirilmeye çalışılmış olmasına rağmen, iki faz arasındaki çizgiler net sınırlar değildir. Bunların sayısal modele dönüştürülmesinde tam temas noktaları belirlenerek çizgilere esas olacak anahtar noktalar belirlenmeye çalışılmıştır. Belirlenen bu anahtar noktalar kullanılarak çizgiler ve daha sonrasında çizgiler kullanılarak alanlar ve bu alanlar içerisinde de ısıl büyüklüklerin hesaplanacağı düğüm noktaları oluşturulmuştur. Bu düğüm noktaları kullanılan element büyüklüğüne göre 1×10^4 ile 1×10^5 arasında adetlerde oluşturularak hesaplamalar yapılmıştır. Şekiller bütün yapı içerisinde bir küçük parçanın büyütülmüş görüntüsü olduğundan, çok sayıda görüntü alınmış ancak, anafaz/arafaz oranı birbirinden çok farklı olan görüntüler seçilerek ortalamalar alınmıştır. Belirlenen anafaz ve arafaz alanlar sayısal hesaplamalara temel teşkil edecek şekilde ayrı ayrı fiziksel özelliklere bağlı iki farklı malzeme gibi düşünülebilir. Bu farklı özellikteki alanların ısı iletim katsayıları ve bunların sıcaklığa bağlı değişim fonksiyonları tanımlanarak problem karma malzemelerdeki ısı iletim problemi şekline indirgenmiş olur. Bu problem bu durumda iki boyutlu kararlı rejimde ısı iletimi problemidir. İstenilen sınır şartları altında çözüm gerçekleştirilebilir.

İki boyutlu ve kararlı rejimdeki ısı iletimi probleminde sıcaklık dağılımının elde edilebilmesi için Fourier ısı iletimi yasası olan 3 nolu eşitlikten görüleceği üzere, malzemenin termal iletkenliği bilinmediğinden, sınır şartları olarak sabit duvar sıcaklığı veya sabit ısı akısı sınır şartı verilerek çözüm yapılmalıdır.

İki boyutlu problemde her iki doğrultuda ısı akışı varsayılarak ele alınabileceği gibi dikey doğrultuda ısı geçişinin olmadığı varsayılarak tek boyutlu bir ısı geçiş problemine indirgenebilir. Bu varsayım çözüm düzleminin sınırları için söz konusu olduğu unutulmamalıdır. Değilse çözüm düzlemi içerisindeki

inceleme iki boyutlu ele alınmak durumundadır. Bu durumda ısı geçişi sadece yatay doğrultuda gerekleşiip (dT/dn) ifadesi (dT/dx) şekline dnüşp sınır şartları ise($x=0$) ve ($x=L$) noktalarında sabit duvar sıcaklığı sınır şartı olarak alınmıştır.

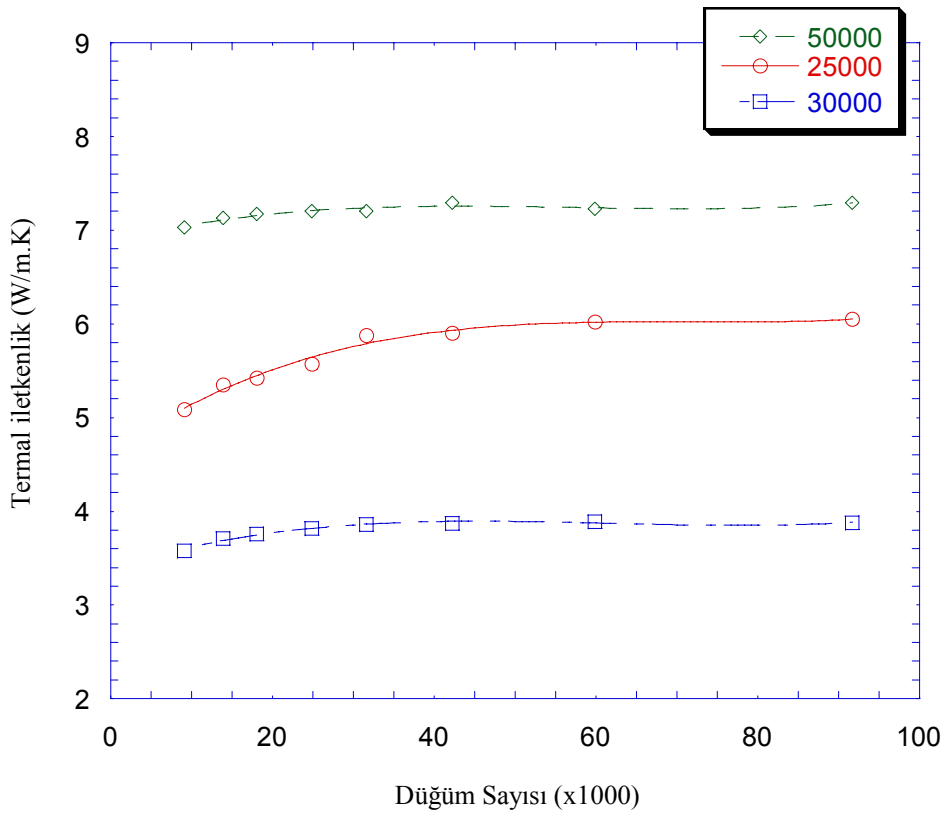
SEM görüntüsünün sonlu eleman esaslı bir yazılımda kullanılabilecek hale getirilmesi için bazı dönüşüm ve değişimin uygulanması gerekmiştir. Bunlar özetle fotoğraf öncelikle bir çizim programı tarafından okunup ana faz ve ara faz bölgeleri kesin nokta ve çizgilerle belirlenmiştir. Bu dönüşüm esnasında iki faz arasındaki sınırlar kesin olarak belirlenmiş ve sonlu elemanların oluşturulabileceği duruma getirilmiştir. Aktarılan geometride nokta ve çizgiler söz konusu olup alan ve alanı oluşturan sonlu elemanlar ve düğüm noktaları bulunmamaktadır. Bu aşamada ise çizim programından sonlu eleman esaslı bir analiz programı olan Ansys ortamına geometri transfer edilmiş alanlar, elemanlar ve düğüm noktaları bu program üzerinde oluşturulmuştur. Böylece seramik malzemenin SEM görüntüsünden sayısal model olarak adlandırılan ve üzerinde alanların, elemanların ve düğüm noktalarının bulunduğu modele ulaşılmıştır.

Malzemenin mikroyapı fotoğraflarından elde edilen sayısal modeller, tanımlı çizgi ve alanlardan oluşmaktadır. Bu model aynı zamanda elementlere bölünerek çözüm düğümlerinin koordinatlarını, sayılarını ve her bir düğümün fiziksel özelliklerini bulundurmaktadır.

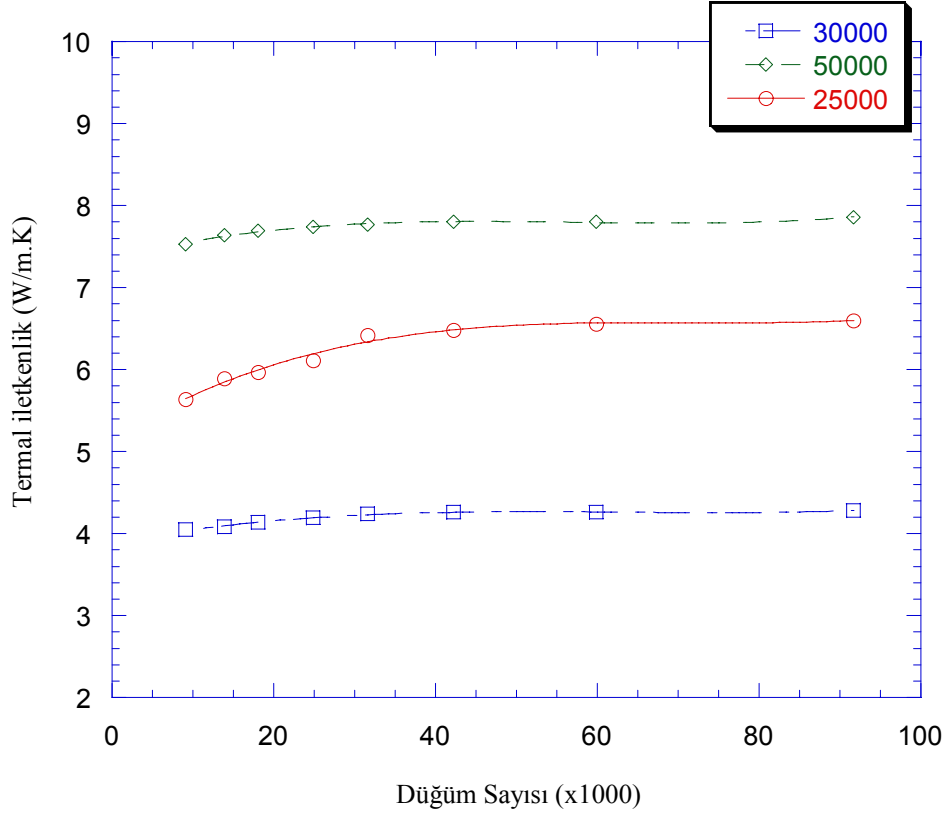
Termal iletkenliğin sayısal hesaplanmasında ana faz ısı iletim katsayısı iki farklı şekilde hesaplamaya sokulmuştur. Bunlardan ilki ölçülen deneysel sıcaklık değerlerinin her birinde sabit kabul edilerek bu sıcaklık için hesaplama yapılmıştır. Diğer durumda ise sıcaklık ve teorik değerler bir dizi şeklinde sayısal hesaplamaya dahil edilmişlerdir. İkinci durumda çözüm düzlemi sınır şartları en küçük ve en büyük sıcaklıkları kapsayacak şekilde tanımlanmışlardır. Böylece ısı iletim katsayısı sıcaklıkla değişken olacak şekilde hesaplamaya girmiştir.

zm düzlemindeki düğüm sayılarını farklı sayılarda alarak termal iletkenliğe etkisi malzeme özelliklerinin sabit ve değişken oluşlarına göre sırasıyla şekil 8.20 ve 8.21’de gösterilmiştir. Mikroyapı görüntülerinin büyütme oranları değiştikçe fazların alan oranları da değişmektedir. Ancak bu değişimin büyütme oranıyla bir ilgisi olup olmadığını tahmin etmek zordur. Çünkü aynı fotoğrafın

büyütülmüşü kullanılmadığından ve görüntüler malzeme üzerinde farklı noktalardan alındığından bu görüntü içerisindeki alanların dağılımı ve büyüklükleri gelişigüzel bulunmaktadır. Çok sayıda görüntüyü farklı büyütme oranlarında kullanarak alan oranlarıyla termal iletkenlik arasında bir ilişki kurmanın mümkün olduğu söylenebilir. Bu çalışmada farklı büyütme oranlarında görüntü alınmış olmasına rağmen, bunlar için anafaz/arafaz oranları farklılık gösteren örnek görüntüler üzerinde çalışmalar devam ettirilmiştir. Buna göre, büyütme oranı arttıkça termal iletkenliğin ana faz ısı iletkenliğine doğru büyüdüğü görülmüştür.



Şekil 8.20. Ana faz özelliklerinin sabit olduğu durum için termal iletkenliğin düğüm sayılarına göre değişimi

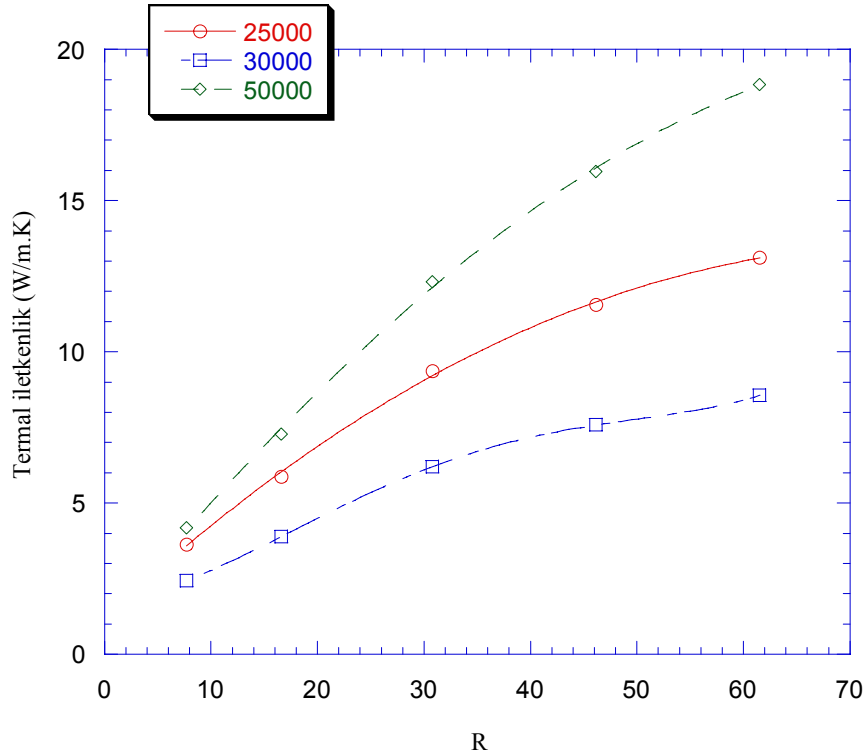


Şekil 8.21. Ana faz özelliklerinin değişken olduğu durum için termal iletkenliğin düğüm sayılarına göre değişimi.

Malzemenin deneysel, teorik ve sayısal hesaplanan efektif ısı iletim katsayılarının sıcaklıkla değişimi grafiksel olarak Şekil 8.19’da gösterilmiştir. Küçük sıcaklıklarda teorik değerlerle diğerleri arasında büyük bir fark olmasına karşın yüksek sıcaklıklarda değerlerin birbirlerine yaklaştığı görülmektedir. Deneysel sonuçlarla sayısal sonuçların birbirlerine çok yakın çıkması ve büyük bir sıcaklık aralığında bunu sağlaması sayısal çalışmanın etkinliğini ve iyi sonuç verdiği göstermektedir. Sayısal çözüm sonuçlarının hesaplanmasında sabit sıcaklık sınır şartında duvar tanımlı sınırlardan geçen ısı akıları (ϕ) hesaplanarak termal iletkenliğe gidilmiştir. Bu hesaplamada giriş ve çıkış sınır düğümlerinin yığılmalı ortalamaları kullanılmıştır. Eşitlik (54) ile tanımlanan yığılmalı ortalama yerine aritmetik ortalama kullanılmamasının nedeni düğümler arası mesafenin eşit olmamasıdır.

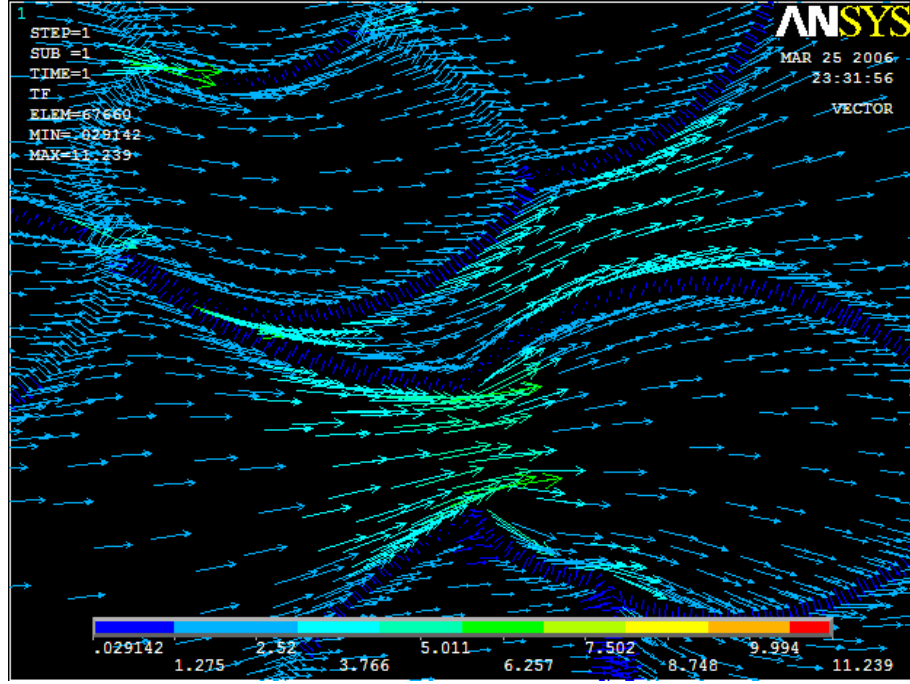
$$\phi_e = \frac{1}{A} \int_A \phi \cdot dA \quad (55)$$

Ancak sayısal çözümde iki boyutlu çalışılmış olmasının eksik olan tarafının üçüncü boyutta düzlemin değişmediği varsayımının olduğu unutulmamalıdır. Eğer mümkün olsa ve üç boyutlu tane büyüklükleri belirlenebilseydi sonuçlar mutlaka daha iyi örtüşecekti. Bu çalışmada ele alınmayan yüzey şekillerinden hareketle tanelerin üç boyutlu geometrilerini tahmin yöntemleri geliştirilmesi ilginç olabilirdi. İki boyutlu incelemelerde SEM görüntülerinin çok tane bulundurması dolayısıyla küçük büyütme oranlarındaki analizlerin iyi sonuçlar vereceği kesindir. Bu durumdaki tek olumsuz yön bu görüntülerin sayısal çözüm düzlemine aktarılma güçlükleridir. İncelemelerde ayrıca ana ve ara faz ısı iletim katsayılarının değişmesi durumunda efektif ısı iletim katsayısının nasıl etkileneceği Şekil 8.22’de gösterilmiştir. Beklendiği şekilde ana faz ısı iletim katsayısının artması bir diğer deyişle oranın (R) büyümesi efektif katsayının ana faz değerine yaklaşmasını tersinde ise ara faz değerine yaklaştığını göstermektedir.



Şekil 8.22. Tane ısı iletim katsayı oranlarına göre termal iletkenliğin değişimi

İncelenen malzemede tane sınır fazını ısı iletim katsayısı değeri ana faz değerine göre çok düşük olduğundan sınırlarda ısı direnç değerleri çok yüksektir. Buna bağlı olarak ısı akışın vektörel büyüklükleri ana faz içerisinde daha büyük sınır fazında ise buna oranla çok düşüktür. Bu düşüklük iletim katsayıları ile doğrudan ilgilidir. İncelenen sayısal çözüm düzlemindeki büyütülmüş bir görüntüde ısı akışının vektörel büyüklükleri Şekil 8.23. ile gösterilmiştir.



Şekil 8.23. Fazlar arasında ısı akışının herhangi bir bölgeden büyütülmüş vektörel gösterimi

9. GENEL SONUÇLAR

Termal iletkenlik davranışı SiAlON seramiklerinde potansiyel kullanım alanlarına bağlı olarak büyük önem taşımaktadır. Ancak bu malzemelerin sahip olduğu kompleks kristal yapı nedeniyle iletkenlik değeri sınırlı bir yere kadar arttırılabildiğinden bu konu yeterince ilgi görmemiş ve şimdiye kadar literatürde bir eksik olarak kalmıştır.

Bu doktora çalışmasında karmaşık bir yapıya sahip olan SiAlON seramiklerinde çeşitli parametrelerin iletkenliğe etkisi incelenmiştir ve aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur:

1. α/β -SiAlON kompozit sistemlerinde kristal yapının bir sonucu (asimetrisinin artması ve latisin yapısının daha kompleks olması) olarak α -SiAlON miktarındaki artışla beraber difüzivite azalmaktadır. Kompozisyon değişimi sonuçları literatür ile karşılaştırıldığında % 15'lik bir artış göstermektedir. Bu durum tane sınır fazı miktarı ve mikroyapının etkisi ile ilişkilendirilebilir.
2. Tane sınır fazının azalmasıyla birlikte fonon-tane sınır fazı saçılımı azaldığından difüzivite artmaktadır. Aynı şekilde tane sınır fazının amorf tan kristaline dönmesiyle difüzivitede artış sağlanmıştır. Ancak tane sınır fazındaki değişim ve kompozisyonel değişim karşılaştırıldığında kompozisyon değişiminin önemi daha büyüktür. Bunun temel nedeninin SiAlON seramiklerinde tane sınır fazının yapıda anafaz ile karşılaştırıldığında oransal olarak çok küçük olması, bu nedenle de difüziviteye minör etkisi olan bir mekanizma olmasıdır.
3. Tane boyutunun artması ve çubuksu tane gelişimi olması durumunda, yüzey alanını ve tane sınırının azalmasına bağlı olarak I_{gb} de azalmaktadır. Bu durum dış saçılımı azalttığından mikroyapısı değişim gösteren α -SiAlON seramiklerinde termal difüzivite değeri, tane boyutunun artmasıyla beraber artış göstermektedir.
4. α -SiAlON'ların termal iletkenliğinde mikroyapının etkisinin incelendiği çalışma, sıcaklık artışıyla birlikte difüzivitenin azaldığını ama azalma

oranının farklılık gösterdiğini ortaya koymuştur. Genellikle oda sıcaklığındaki difüzivite değerleri geniş bir aralıkta değişirken, sıcaklığın artışıyla birlikte difüzivite değerlerindeki bu fark gittikçe azalmıştır. Bu durum, düşük sıcaklıkta mikroyapıdaki farklılığın daha etkili olması, yüksek sıcaklıklarda ise iç fonon saçılım proseslerinin termal difüzivitede baskın mekanizma olmasından kaynaklanmaktadır.

5. β -SiAlON sisteminde z değerindeki artış, Al-O çiftlerindeki artışı ifade etmektedir ve bu durum yeni titreşim frekanslarının artışına neden olarak iç saçılım faktörünün sistemdeki Al miktarının artmasıyla birlikte yükselmesine ve buna bağlı olarak da difüzivitede azalmaya neden olduğu görülmüştür.
6. Asimetrisinin artması ve latisin yapısının daha kompleks olması nedeniyle sistemdeki α -SiAlON miktarının artması difüzivitede azalmaya neden olmuştur.
7. Termal difüziviteyi iyileştirmek amacıyla % 10, 15, 20 ve 25 oranlarında SiC ile takviye edilmiş α -SiAlON kompozisyonunda sırasıyla % 28, 39, 51 ve 71 oranında artış gözlenmiş ve bu artış yüksek sıcaklıklarda da korunmuştur.
8. β -SiAlON sistemine iki ayrı yüzey alanına sahip SiC ilavesi yapıldığında yüzey alanı küçük tozun daha yüksek termal difüzivite elde edilmesine neden olduğu görülmüştür. Bu durum ince SiC tanelerinin SiAlON fazı ile çevrelenerek hapsedilmesi etkisi ve kaba tanelerin perkülasyonunun daha düşük olması şeklinde açıklanabilir.
9. Yapılan deneysel çalışmalarda sinterleme iki şekilde gerçekleştirilmiştir: GPS ve SPS. Bu sinterleme teknikleri sonucunda elde edilen malzemelere yapılan termal difüzivite incelemeleri sonucunda, SPS ile sinterlenen numunelerde beklenenden daha düşük termal iletkenlik gözlenmiştir. Örneğin % 100 beta SiAlON kompozisyonların difüzivite değerleri, GPS ile sinterlenen ve % 50 α -SiAlON içeren sistemden daha düşük çıkmıştır. Bu nedenle SPS ile yöntemiyle sinterlenmiş numuneler termal iletkenlik açısından umut verici değildir. Bunun, SPS ile sinterleme esnasında

SiAlON taneleri yapısında oluşan hatalardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

10. Elde edilebilir maksimum termal iletkenliğin belirlenmesinde SiAlON'un katı çözelti olması nedeniyle Slack denkleminin uygulanması gerçek değerlerden sapmaya neden olmuştur. Bu nedenle yakın zamanda kullanım potansiyeli kazanan ve deneysel bir metod olan ters difüzyon-ısıtma verilerinden yararlanılarak bir örnek numunede ($\text{YSm}/\alpha\text{-SiAlON}$) modelleme çalışması yapılmıştır.
11. Modelleme çalışmasında uyumun artırılması için gerçek mikroyapı görüntüleri kullanılmıştır. Görüntülerin sayısal modele dönüştürülmesinde tam temas noktalarının belirlenmesi gerektiğinden, geri yansıyan elektron görüntüleri yeterli hassasiyeti sağlamamıştır. Bu nedenle bunun yerine alternatif olarak kimyasal boyama sonrasında elde edilen görüntüler alınmış ve bu görüntüler Autocad veya Mechanical Desktop gibi yazılıma aktararak gerçek temas noktaları belirlenmiştir.
12. Deneysel verilerden yola çıkılarak yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen 21.27 W/m.K'lik iletkenlik değeri, sayısal analiz sonucu malzemeden elde edilebilecek iletkenliğin 9.3 W/m.K olduğunu göstermiştir. Bu sonuç deneysel olarak elde edilen 8.98 W/m.K oda sıcaklığı iletkenlik değeri oldukça uyumlu olduğundan, benzer sayısal hesaplamaların farklı sistemlerden elde edilebilecek iletkenliğin belirlenmesinde uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Üç boyutlu görüntüler üzerinde çalışılması durumunda uyumun daha da artırılacağı düşünülmektedir.

Elde edilen bu sonuçlar Çizelge 9.1'de verildiği şekilde özetlenebilir.

Çizelge 9.1. Sonuç: SiAlON’da termal iletkenliği etkileyen parametreler ve etki oranları

Parametre	Difüziviteye etkisi	Açıklama
Kompozisyonun etkisi	▲ ▲ ▲	Sistemde β -SiAlON miktarındaki artış difüziviteyi arttırmaktadır. Fonon saçılımı en baskın mekanizmadır ve bu nedenle SiAlON iletkenliğinde en önemli parametredir.
Tane sınır fazının etkisi	▲	SiAlON sistemlerinde tane sınır fazı miktarı genel olarak hacimce % 5’i geçmediğinden önemi relatif olarak düşüktür.
Mikroyapının etkisi	▲ ▲	Tane boyutu büyüdükçe tane saçılımı azalarak fonon ortalama serbest yolu artar. Tek kristalde maksimum değere ulaşır ama pratikte kullanımı düşünüldüğünde ikincil öneme sahiptir.
İlave katyon türünün etkisi	▲ ▲	Yapıya giren metal iyonon boyut ve ağırlığı büyük değişiklik göstermediğinden, fonon harmonik hareketine olan etkisi kısmen düşüktür. Ancak bu, mikroyapıyı da etkiler.
z değerinin etkisi	▲ ▲ ▲	Fonon saçılımı en baskın mekanizma olduğundan yüksek öneme sahip bir parametredir
SiC ilavesinin etkisi	▲ ▲	Etki oranı yapılan ilave miktarına bağlı olarak değişmekle birlikte ikincil öneme sahiptir. Kompozisyonun değiştirilemediği durumlarda iletkenliği arttırmak için tercih edilebilir

10. ÖNERİLER

Tamamlanmış olan bu doktora çalışması ile, iletkenliği arttıran ikinci bir faz ilave edilmemesi durumunda iletkenlik davranışını etkileyen en büyük parametrenin kompozisyonel değişim olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni de en baskın saçılım mekanizmasının fonon saçılımı olmasıdır. Bu nedenle fonon saçılımını azaltmak amacıyla oksijen içermeyen Si-Al-N sistemi hazırlanarak iletkenlik davranışı incelenebilir.

Bu çalışma süresince yaşanan en büyük zorluk mikroyapı görüntülerin sayısal çözüm düzlemine aktarılmasında yaşanan güçlük olmuştur. Bunun için yeni geliştirilmekte olan ve geçici olarak internet üzerinden kullanıma açılan “OOF: An Image-Based Finite-Element Analysis of Material Microstructures” programının bu güçlüğü gidermekte önemli rol oynayacağı düşünülmektedir. Böylece elde edilebilir maksimum iletkenliklerden oluşturulacak bir veri kaynağı ile ilerleyen zamanlarda, deneysel ölçüme gerek kalmaksızın, mikroyapı görüntülerine bakılarak bir SiAlON sisteminden elde edilebilecek iletkenlik belirlenebilecek veya arzu edilen iletkenlik değeri için uygun malzeme tasarımı yapılabilecektir.

Bu modelleme çalışmasında, FEM analizi sonucu elde edilen iletkenlik ile deneysel olarak elde edilen iletkenlik değerlerinin uyumlu olduğu bulunmuştur. Bu nedenle deneysel ölçüme gerek kalmaksızın, mikroyapı ve faz oranı geçişimine bağlı olarak bir malzemenin termal iletkenlik değeri bulunabilecektir. Ancak bu yöntemin yaygın olarak uygulanabilmesi için rutin çalışmalar yapılarak monolitik α ve β -SiAlON sistemlerinde elde edilebilecek maksimum iletkenlik değerinin belirlenmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Jack, H.K. "Silicon Nitride, SiAlONs, and Related Ceramics," *High Technology Ceramics*, **3**, American Ceramic Society, Westerville, OH, 259-288, 1986.
- [2] Jack, K.H. ve Wilson, W. I., "Ceramics Based on the Si-Al-O-N and Related Systems," *Nat. Phys. Sci.* **238**, 28-29, 1972.
- [3] Hampshire, S., Park, H. K., Thompson, D. P. ve Jack, K.H., " α -SiAlON ceramics," *Nature*, **274**, 880-882, 1978.
- [4] Wang, P.L., Li, Y.W. ve Yan, D.S., "Effect of Amount and Atomic Ratio of Dual Modifiers Ca and Mg on Phase Formation and Mechanical Properties of Ca,Mg- α -SiAlONs," *J. Mater. Sci.*, **35**, 1585-1588, 2000.
- [5] Riley, F.L., "Silicon Nitride and Related Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 245-265, 2000.
- [6] Ferguson, P. ve Rae, A.W.J.M., "SiAlONs for Engineering and Refractory Applications", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **6** [9-10], American Ceramic Society, Westerville, OH, 1296-1304, 1985
- [7] Slack, G.A., Seutz, F., Turball, A.G., "The Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals," *Solid State Physics*, (Ed: Seitz, F., Turnbull, D. ve Ehrenreich, H.), **34**, Academic Press, New York, 1-71, 1979.
- [8] Zerr, A., Miehe, G., Serghiou, G., Schwarz, M., Kroke, E., Riedel, R., Fuess, H., Kroll, P. ve Boehler, R., "Synthesis of cubic silicon nitride," *Lett. Nature*, **400**, 340-342, 1999.
- [9] Hardie, D. ve Jack, K.H., "Crystal Structures of Silicon Nitride," *Nature*, **180**, 332-333, 1957.
- [10] Wang, C.M., Pan, X.Q., Ruhle, M., Riley, F.L. ve Mitomo, M., "Silicon Nitride Crystal Structure and Observations of Lattice Defects," *J. Mater. Sci.*, **31**, 5281-5298, 1996.
- [11] Westberg, S.-B., *Sintering Behaviour of α and β solid solution SiAlONs*, Doktora Tezi, Luleå University of Technology, Luleå, 1991.

- [12] Peng, H., *Spark Plasma Sintering of Si₃N₄-Based Ceramics*, Doktora Tezi, Department of Inorganic Chemistry, Stockholm University, Stockholm, 2004.
- [13] Jack, K.H., "SiAlONs and related nitrogen ceramics", *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135-1158, 1976.
- [14] Huang, Z.-K., Tien, T.-Y ve Yen, D.-S., "Subsolidus phase relationship in the Si₃N₄-AlN-Rare Earth oxide systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 241-242, 1986.
- [15] Kuang, S.-F., Huang, Z.-K., Sun, W.-Y. ve Yen, D.-S., "Phase relationships in the Li₂O-Si₃N₄-AlN system and the formation of lithium α -SiAlON" *J. Mater. Sci. Lett*, **9**, 72-74, 1990.
- [16] Kuang, S.-F., Huang, Z.-K., Sun, W.-Y. ve Yen, D.-S., "Phase Relationships in the System MgO-Si₃N₄-AlN," *J. Mater. Sci. Lett*, **9**, 69-71, 1990.
- [17] Hwang, C.J., Susnitzky, D.W. ve Beaman, D.R., "Preparation of Multication α -SiAlON. Containing Strontium," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 588-592, 1995.
- [18] Mandal, H. ve Hoffmann, M.J., "Preparation of Multi Cation α -SiAlON Ceramics Containing Lanthanum," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 229-232, 1999.
- [19] Söderlund, E. ve Ekström, T., "Pressureless Sintering of Y₂O₃-CeO₂ Doped SiAlON," *J. Mater. Sci.*, **25**, 4815-4821, 1996.
- [20] Ekström, T., Jansson, K., Olsson, P.-O. ve Persson, J., "Formation of an Y/Ce-doped α -SiAlON phase," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **8**, 3-9, 1991.
- [21] Kuşhan, Ş.R., *Si₃N₄ Başlangıç Tozlarının α -SiAlON Seramiklerini Mikroyapısına Etkisi* Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2000.
- [22] Messier D.R., Riley, F.L. ve Brook, R.J., "The α/β Silicon Nitride Phase Transformation," *J. Mater. Sci.*, **13**, 1199-1205, 1978.
- [23] Ziegler, G., Heinrich, J. ve Wötting, G., "Relationships Between Processing, Microstructure and Properties of Dense and Reaction-Bonded Silicon Nitride," *J. Mater. Sci.*, **22**, 3041-3086, 1987.

- [24] Rutten, J., Preparation, *Characterisation and Properties of Ca- α -SiAlON and Ca- α/β -SiAlON Composite Materials*, Doktora Tezi, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 2000.
- [25] Klemens, P. G., Thermal Conductivity and Lattice Vibrational Modes, *Solid State Phys.* (Ed: Seitz, F. ve Turnbull, D.), **7**, Academic Press, New York, 1-98, 1958.
- [26] Berman, R., *Thermal Conduction in Solids*, Oxford Clarendon Press, Oxford, 1976.
- [27] Watari, K. ve Shinde, S.L., “High Thermal Conductivity Materials”, *MRS Bull.*, 440-441, 2001.
- [28] Parrott, J.E. ve Stuckes, A.D., *Thermal Conductivity of Solids*, Pion Publishers, London, 1975
- [29] Pampuch, R., *Ceramic Materials*, Elsevier Science Publ. Comp. Oxford, 1976.
- [30] Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R., *Introduction to Ceramics*, Wiley Series of Science and Technology of Materials, 1975.
- [31] Eucken, A., *Ann. Phys.* **34**, 185, 1911.
- [32] Hintzen, H.T., Bruls, R.J., Delsing, A.C.A., Itatani, K., Tanaka, S., De With, G., Metselaar, R., “*Thermal Conductivity of M-Si-N (M= Mg, Ca, Sr, Ba) Compounds with Varying M/Si Ratio*,” Key Eng. Mater, **206-213**, 973-976, 2002.
- [33] Kingery, W.D., “Thermal Conductivity: XII, Temperature Dependence of Conductivity for Single-Phase Ceramics,” *J. Amer. Ceram. Soc.*, **38**, 251-255, 1955.
- [34] Speyer, R. F., *Thermal Analysis of Materials*, Marcel Dekker Inc, 1994.
- [35] ASTM E1461-01, *Standard test metod for thermal diffusivity of solids by the flash method*, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA
- [36] Roosen, A., “Modern Substrate Concepts for the Microelectronic Industry,” *Electroceramics IV*, (Ed. Wasser, R., Hoffmann, S., Bonnenberg, D. Ve Hoffmann, Ch.), **2**, 1089-1093, 1994.

- [37] R.J.Bruls, *The Thermal Conductivity of Magnesium Silicon Nitride and Related Materials*, Doktora Tezi, Eindhoven University of Technology, 2000.
- [38] Watari, K., “High Thermal Conductivity Non-Oxide Ceramics,” *J. Ceram. Soc. Japan*, **109** [1], 7-16, 2001.
- [39] Hirosaki, N., Okamoto, Y., Ando, M., Munakata, F. ve Akimune, Y., “Thermal Conductivity of Gas-pressure Sintered Silicon Nitride,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2978-2982, 1996.
- [40] Hirao, K., Watari, K., Brito, M.E., Toriyama, M. ve Kanzaki, S., “Hot Isostatic Pressing to Increase Thermal Conductivity of Si_3N_4 ,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2485-2488, 1996.
- [41] Akimune, Y., Munakata, F., Matsuo, K., Hirosaki, N., Okamoto, Y. ve Misono, K., “High Thermal Conductivity in Silicon Nitride with Anisotropic Microstructure,” *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**, 339-342, 1999.
- [42] Lange, F. F., Siebeneck, K. J. ve Hasselman, D. P. H., “Thermal Diffusivity of Four Si-Al-ON Compositions,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 454-455, 1976.
- [43] Kuriyama, M., Inomata, Y., Kujima, T. ve Hasegawa, Y., “Thermal Conductivity of Hot-pressed Si_3N_4 by the Laser Flash Method,” *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 1119-1122, 1978.
- [44] Kitayama, M., Hirao, K., Tsuge, A., Watari, K., Toriyama, M. ve Kanzaki, S., “Thermal Conductivity of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$: II. Effect of Lattice Oxygen,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1985-1992, 2000.
- [45] Kitayama, M., Hirao, K., K., Toriyama, M. ve Kanzaki, S., “Thermal Conductivity of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$: I. Effect of Various Microstructural Factors,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 3105-3112, 1999.
- [46] Ziegler, G. ve Hasselman, D.P.H., “Effect of Phase Composition and Microstructure on the Thermal Diffusivity of Silicon Nitride,” *J. Mater. Sci.*, **16**, 495-503, 1981.
- [47] Tsukuma, K., Shimada, M. ve Koizumi, M., “Thermal Conductivity and Microhardness of Si_3N_4 with and without Additives,” *Am. Ceram. Soc. Bull*, **60**, 910-912, 1981.

- [48] Bentsen, L.D., Hasselman, D.P.H. ve Tien, T.Y., "Effect of Crystallization of the Grain Boundary Phase on the Thermal Diffusivity of a SiAlON Ceramic," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 85-86, 1984.
- [49] Hirosaki, N., Okamoto, Y., Munakata, F. ve Akimune, Y., "Effect of Seeding on the Thermal Conductivity of Self-Reinforced Silicon Nitride," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 2183-2187, 1999.
- [50] Hirai, T., Hayashi, S. ve Niihara, K., "Thermal Diffusivity, Specific Heat and Thermal Conductivity of Chemically Vapor-Deposited Si₃N₄," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 1126-1130, 1978.
- [51] Watari, K., Brito, M. E., Toriyama, M., Ishizaki, K., Cao, S. ve Mori, K., "Thermal conductivity of Y₂O₃-doped Si₃N₄ ceramic at 4 to 1000 K," *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 865-867, 1999.
- [52] Klemens, P.G., "The Thermal Conductivity of Dielectric Solids at Low Temperatures", *Proc. Roy. Soc.*, **A208**, 108-133, 1951.
- [53] Lee, S.W., Chae, H.B., Park, D.S., Choa, Y.H., Niihara, K. ve Hockey, B.J., "Thermal Conductivity of Unidirectionally Oreinted Si₃N_{4w}/Si₃N₄ Composites," *J. Mater. Sci.*, **35**, 4487-4493, 2000.
- [54] Watari, K., Hirao, K., Toriyama, M. ve Ishizaki, K., *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 777-779, 1999.
- [55] Kramer, M., "Topotactically Oriented α -Si₃N₄ Cores in Sintered β -Si₃N₄," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**[6], 1627-1929, 1993.
- [56] Fayette, S., Smith, D.S., Smith, A. ve Martin, C., "Influence of grain size on the thermal conductivity of tin oxide ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 297-302, 2000.
- [57] Liu, D.M., Chen, D.J. ve Lee, R.R.-R., "Thermal Diffusivity/Conductivity in SiAlON Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **77**, 494-496, 1995.
- [58] Petrovski, V., "Dielectric Properties and Thermal Conductivity of SiAlON with Titanium Additives," *Key Eng. Mater.*, **89**, 455-460, 1994.
- [59] Ekström, T. ve Ingelström, I., "Characterization and Properties of SiAlON Materials," *Proc. International Conference Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics*, London, Applied Science Publishers, 231-253, 1986.

- [60] Mandal, H., Kara, F., Turan, S. ve Kara, A., "Performance of New α - β SiAlONs in Turning Operations," *Key Eng. Mater.*, **206**, 929-932, 2002.
- [61] Mandal, H., Thompson, D.P. ve Ekström, T., "Reversible $\alpha \leftrightarrow \beta$ SiAlON Transformation in Heat-Treated SiAlON Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **12**, 421-429, 1993.
- [62] Mandal, H., Oberacker, R., Hoffmann, M.J. ve Thompson, D.P., " α -SiAlON Ceramics Densified with Mixed Oxide Sintering Additives," *Mater. Sci. Forum*, **207**, 325-326, 2000
- [63] Mandal, H., Kara, F., Turan, S. ve Kara, A., *Doped Alpha-Beta SiAlON Ceramics*, A.B.D. Patent No: US 7,064,095 B2, 2002.
- [64] Liddell, K., *X-Ray Analysis of Nitrogen Ceramic Phases*, Master Tezi, University of Newcastle Upon Tyne, Newcastle, 1979
- [65] Albers, A. P. F., Restivo, T. A. G., Pagano, L., Baldo, J. B., "Effect of Testing Conditions on the Laser Flash Thermal Diffusivity Measurements of Ceramics," *Thermochimica Acta*, **370**, 111-118, 2001.
- [66] Shen, Z., Peng, H. ve Nygren, M., "Formation of in situ reinforced microstructures in α -SiAlON ceramics: I, Stoichiometric oxygen-rich compositions," *J. Mater. Res.*, **17**, 336-342, 2002.
- [67] Zhang, C., Narimatsu, E., Komeya, K., Tatami, J. ve Meguro, T., "Control of Grains Morphology in Ca- α -SiAlON by changing the Heating Rate," *J. Mater. Sci. Lett.*, **43**, 315-319, 2000.
- [68] Shen, Z. ve Nygren, M., "Tailoring the microstructures of SiAlON ceramics by manipulating the kinetics," *Key Eng. Mater.*, **237**, 149-156, 2003.
- [69] Peng, H., Shen, Z. ve Nygren, M., "Formation of in situ reinforced microstructures in α -SiAlON ceramics: II, In the Presence of a Liquid Phase," *J. Mater. Res.*, **17**, 1136-1142, 2002.
- [70] Lange, F. F., "Effect of Microstructure on the Strength of Si_3N_4 -SiC Composite System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 445-450, 1973.
- [71] Niihara, K., "New Design Concept of Structural Ceramics-Ceramic Nanocomposites," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99** [10], 974-982, 1991.

- [72] Pezzotti, G. ve Nishida, T, “ Effect of Size and Morphology of Particulate SiC Dispersions on Fracture Behaviour of Si_3N_4 Without Sintering Aids,” *J. Mater. Sci.*, **29** [5], 1765-1772, 1994.
- [73] Liu, Q., Gao, L., Yan, D. S., Mandal, H. ve Thompson, D.P., “The effect of heat-treatment on the performance of sub-micron SiCp-reinforced α - β SiAlON composites: III. Mechanical properties,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 593-598, 1997.
- [74] Liu, Q., Gao, L., Yan, D. S., Mandal, H. ve Thompson, D.P., “The Effect of Heat-Treatment on the Performance of Sub-Micron SiCp-Reinforced α - β SiAlON Composites: I. Preparation of agglomerate-free starting powders,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 581-585, 1997.
- [75] Liu, Q., Gao, L., Yan, D. S. ve Thompson, D.P., “Hard SiAlON Ceramics Reinforced with SiC Nanoparticles, *Mater. Sci. Eng. A*, **269**, 1-7, 1999.
- [76] Haggerty, J. S. ve Lightfoot, A., “Opportunities for Enhancing the Thermal Conductivities of SiC and Si_3N_4 Ceramics Through Improved Processing,” *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **16**, 475-487, 1995.
- [77] Anderson, O. L., “Simplified Method for Calculating the Debye Temperature from Elastic Constants,” *J. Phys. Chem. Solids.*, **24**, 909-917, 1963.
- [78] De With, G. ve Groen, W.A., “Thermal Conductivity Estimates for New (Oxy)-Nitride Ceramics,” *Proc. Fourth Euro Ceramics*, **3**, (Ed. Meriani, S. and Sergo, V.), Faenza, Italy, 405-410, 1995.
- [79] Slack, G.A. ve Huseby, I.C., “Thermal Grüneisen Parameters of CdAl_2O_4 , β - Si_3N_4 , and Other Phenacite-Type Compounds,” *J. Appl. Phys.*, **53**, 6817-6822, 1982.
- [80] Richerson, D.W., *Modern Ceramic Engineering*, Marcel Dekker Inc, New York, 1992.
- [81] Hampshire, S., Nestor, E., Flynn, R., Besson, J.L., Rouxel, T., Lemerrier, H., Goursat, P., Sebai, M., Thompson, D.P. ve Liddell, K., “Yttrium Oxynitride Glasses: Properties and Potential to Crystallisation,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **14**, 261-273, 1994.

- [82] Chavat, F.R. ve Kingery, W.D., "Thermal Conductivity: XIII, Effect of Microstructure on Conductivity of Single-Phase Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40**, 306-315, 1957.
- [83] Roufosse, M. ve Klemens, P.G., "Thermal Conductivity of Complex Dielectric Crystals," *Phys. Rev. B.*, **7**, 5379-5386, 1973.
- [84] Watari, K., Ishizaki, K., Tsuchiya, F., "Phonon Scattering and Thermal Conduction Mechanisms of Sintered Aluminium Nitride Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **28**, 3709-3714, 1993.
- [85] Collins, A.K., Pickering, M.A. ve Taylor, R.L., "Grain Size Dependence of the Thermal Conductivity of Polycrystalline Chemical Vapor Deposited β -SiC at Low Temperatures," *J. Appl. Phys.*, **68**, 6510-6512, 1990.
- [86] Klemens, P. G., "Thermal Resistance due to Point Defects at High Temperatures," *Phys. Rev.*, **119**, 507-509, 1960.
- [87] V. Ambegaokar, "Thermal Resistance due to Isotopes at High Temperatures," *Phys. Rev.*, **114**, 488-489, 1959.
- [88] Liu, D.-M. ve Lin, B.-W., "Thermal Conductivity in Hot-Pressed Silicon Carbide," *Ceram. Int.*, **22**, 407-413, 1996.