

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**SPARK PLAZMA SİNERLEME SİSTEMİNDE TRANSPARAN Y_2O_3
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Esin KORKMAZ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

MART 2024

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**SPARK PLAZMA SİNERLEME SİSTEMİNDE TRANSPARAN Y_2O_3
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

**Esin KORKMAZ
(521092018)**

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN

MART 2024

ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY ★ GRADUATE SCHOOL

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF TRANSPARENT Y_2O_3
VIA SPARK PLASMA SINTERING**

PhD THESIS

**Esin KORKMAZ
(521092018)**

Department of Materials Science and Engineering

Materials Science and Engineering Programme

Thesis Advisor: Prof. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN

MARCH 2024

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 521092018 numaralı Doktora Öğrencisi Esin KORKMAZ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SPARK PLAZMA SİNERLEME SİSTEMİNDE TRANSPARAN Y_2O_3 ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Onuralp YÜCEL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gültekin GÖLLER
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ahmet TURAN
Yeditepe Üniversitesi

Teslim Tarihi : 03 Ocak 2024
Savunma Tarihi : 19 Mart 2024





Çocuklarım Batu Efe, Tuna Alp, Bigem ve Tahir Korkmaz'a,



ÖNSÖZ

Doktora tezimin yönetimini üstlenen, bilgi ve tecrübesiyle yol gösterici olan, sonsuz desteği ve hoşgörüsü ile her daim yanımda olan değerli hocam Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e,

Doktora tez çalışmalarım süresince yardım ve önerileriyle katkılarını esirgemeyen, analiz laboratuvarlarının tüm imkanlarını bizlere sunan değerli hocam Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e,

Numune hazırlama esnasındaki desteklerinden ve tez boyuncaki yardım ve önerilerinden dolayı değerli hocam Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e,

Kaplama işlemleri esnasında ve ısı ışık geçirgenliği analizlerinde destek olan Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e ve asistanlarına,

Tez çalışmam süresince öneri ve katkılarını esirgemeyen Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ'a,

Karakterizasyon çalışmalarımın gerçekleşmesinde emeği geçen, yardım ve desteklerini esirgemeyen Tek. H.Hüseyin SEZER'e,

Numunelerin üretimi ve analizler sırasında emeği geçen, her türlü paylaşımı ve desteği eksik etmeyen çalışma arkadaşlarım Yük Müh. Seyran SARIDAŞ, Dr. Meral CENGİZ, Dr. Burcu APAK, Dr. Can Burak DANIŞMAN, Dr. Barış YAVAŞ, Dr. Leyla YANMAZ, Yük Müh. Demet AYDOĞMUŞ ve tüm bölüm asistanlarına,

Hayatımın her anında olduğu gibi tez sürecimde de hep yanımda olan, benden sevgi, destek ve anlayışlarını esirgemeyen sevgili annem Perihan ALYAZ'a, babam Faruk ALYAZ'a, ablam Aysel EREN'e ve dostum Metalurji Mühendisi Eren ÖZEREN'e,

Doktora sürecim boyunca ve her zaman her konuda tüm desteğiyle varlığını hissettiren kıymetli eşim Makine Mühendisi Barlas KORKMAZ'a,

Her türlü grafik çizim desteği için yeni İTÜ'lü İnşaat Mühendisi adayı oğlum Batu Efe KORKMAZ'a,

Sevgileri ile bana güç veren çocuklarım Tuna Alp, Bigem ve Tahir KORKMAZ'a,

1325 nolu 39327 kodlu proje kapsamında bu tezin gerçekleştirilmesindeki maddi desteği için İTÜ BAP Birimi'ne,

Sonsuz teşekkür, sevgi ve saygılarımla...

Ocak 2024

Esin KORKMAZ
(Yüksek Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY	xxvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	3
1.2 Literatür Araştırması	4
1.3 Tezin Kapsamı ve Hipotez	8
1.3.1 Tezin kapsamı	8
1.3.2 Hipotez	9
2. TRANSPARAN (SAYDAM) SERAMİKLER.....	11
2.1 Saydam Polikristalin Seramiklerin Gelişimi ve Kullanım Alanları	13
2.2 Saydamlık ve Temel Kavramları.....	16
2.3 Saydamlığa Etki Eden Faktörler	22
3. TRANSPARAN Y ₂ O ₃ SERAMİKLERİ.....	27
3.1 Genel Özellikleri	27
3.2 Kristal Yapısı.....	29
3.3 Mekanik Özellikleri.....	31
3.4 Termal Özellikleri	33
3.5 Optik Özellikleri.....	34
3.6 Y ₂ O ₃ Toz Sentezi ve Üretim Yöntemleri	38
3.7 Kullanım Alanları.....	40
4. SİNERLEME	43
4.1 Sinterlemenin Aşamaları	43
4.2 Katı Hal Sinterlemesi	46
4.3 Sıvı Faz Sinterlemesi.....	50
4.4 Sinterlenmeyi Yönetebilmek İçin Kontrol Edilmesi Gereken Parametreler	54
4.4.1 Toz özellikleri	54
4.4.2 Tane sınırı, tane büyümesi ve kabalaşma.....	59
4.4.3 Katkılar.....	61
4.4.4 Isıtma hızı.....	62
4.4.5 Basınç.....	64
4.4.6 Sinterleme atmosferi	64
4.5 Basınç Yardımlı Sinterleme	65
4.5.1 Sıcak presleme (HP).....	66
4.5.2 Sıcak izostatik presleme (HIP).....	67
4.5.3 Spark plazma sinterleme (SPS).....	68

4.6 Transparan Polikristalin Y_2O_3 'nın Sinterlenmesi	80
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	95
5.1 Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu	95
5.2 Deneylerin Yapılışı.....	98
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMESİ	107
6.1 Sinterleme Sıcaklığının Y_2O_3 Sinterlenmesine Etkisinin İncelenmesi	107
6.1.1 XRD faz analizi	107
6.1.2 Yoğunluk analizi	109
6.1.3 Çekilme davranışı analizi	111
6.1.4 Mikroyapı analizi	112
6.1.5 Işık geçirgenliği analizi	116
6.1.6 Sertlik ve kırılma tokluğu analizi	118
6.2 Sinterleme Süresinin Y_2O_3 Sinterlenmesine Etkisinin İncelenmesi.....	119
6.2.1 XRD faz analizi	119
6.2.2 Yoğunluk analizi	120
6.2.3 Çekilme davranışı analizi	121
6.2.4 Mikroyapı analizi	122
6.2.5 Işık geçirgenliği analizi	125
6.2.6 Sertlik ve kırılma tokluğu analizi	126
6.3 La_2O_3 Katkısının Y_2O_3 Sinterlenmesine Etkisinin İncelenmesi.....	126
6.3.1 XRD faz analizi	127
6.3.2 Yoğunluk analizi	128
6.3.3 Çekilme davranışı analizi	130
6.3.4 Mikroyapı analizi	131
6.3.5 Işık geçirgenliği analizi	135
6.3.6 Sertlik ve kırılma tokluğu analizi	138
6.4 Önbasıncın Y_2O_3 Sinterlenmesine Etkisinin İncelenmesi	139
6.4.1 XRD faz analizi	140
6.4.2 Yoğunluk analizi	141
6.4.3 Çekilme davranışı analizi	143
6.4.4 Mikroyapı analizi	145
6.4.5 Işık geçirgenliği analizi	145
6.4.6 Sertlik ve kırılma tokluğu analizi	147
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	149
KAYNAKLAR.....	155
ÖZGEÇMİŞ.....	167

KISALTMALAR

a.k.b	: Atomik Kütle Birimi
AC	: Alternatif Akım
BET	: Brunauer Emmett Teller
DC	: Doğru Akım
ECAS	: Elektrik Akım Destekli Sinterleme
FAST	: Alan Destekli Sinterleme Tekniği
FS	: Flaş Sinterleme
GPa	: Gigapaskal
HIP	: Sıcak İzostatik Pres
HP	: Sıcak Pres
LDY	: Lantan Katkılı İttriya
MPa	: Megapaskal
nm	: Nanometre
PAS	: Plazma Aktive Edilmiş Sinterleme
PECS	: Darbeli Elektrik Akımı Sinterleme
ppm	: Milyonda Parça Sayısı
SPS	: Spark Plazma Sinterleme
UV	: Ultraviyole
XRD	: X-Işını Difraktometresi



SEMBOLLER

Y₂O₃ : İttriya (itriyum oksit)
La₂O₃ : Lantanyum oksit
YAG : İttriyum alüminyum garnet





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Farklı yöntemlerle üretilmiş itriya saydam seramiklerinin tane boyutları ve 700 nm'deki doğrusal ışık geçirgenliği değerleri	6
Çizelge 3.1 : Y_2O_3 genel özellikleri	28
Çizelge 3.2 : Y_2O_3 'da arayer konumlarının özellikleri	30
Çizelge 3.3 : Sesquioksitlerin kristallografik özellikleri	30
Çizelge 3.4 : İtiryum oksidin mekanik özellikleri	31
Çizelge 3.5 : Katkısız ve La katkılı itriyum oksidin mekanik özellikleri	32
Çizelge 3.6 : Lamba zarflarında kullanılan saydam seramiklerin özellikleri	32
Çizelge 3.7 : La katkılı itriyum oksidin mekanik ve termal özelliklerinin diğer transparan seramiklerle karşılaştırması	32
Çizelge 3.8 : Sesquioksitlerin optik özellikleri.....	35
Çizelge 3.9 : Tek kristalli itriyanın ultraviyole absorpsiyon katsayısı değerleri	35
Çizelge 3.10 : Ülkelere göre metrik bin ton oksit cinsinden itriyum rezervleri	38
Çizelge 4.1 : Sinterleme aşamaları ve bu aşamalarda meydana gelen değişimler	44
Çizelge 4.2 : Sinterleme türlerine ait taşınım mekanizmaları ve sinterleme için itici güç	48
Çizelge 4.3 : Sinterlemede kütle taşınım mekanizmaları	49
Çizelge 4.4 : SPS sistemi ile üretimi mümkün olan malzeme grupları ve örnekleri	79
Çizelge 4.5 : SPS ve HIP kıyaslaması	80
Çizelge 4.6 : Katkıların (MO_x) iyonik yarıçapları ve Y_2O_3 içindeki çözünürlükleri.....	83
Çizelge 4.7 : Katkısız ve La katkılı itriyum oksidin fiziksel özellikleri	90
Çizelge 5.1 : İtiryumoksit sentezi için kullanılan başlangıç tozlarının özellikleri.	95
Çizelge 5.2 : Y_2O_3 tozlarının BET analiz sonuçları ve hesaplanan tane boyutları.	98
Çizelge 5.3 : Katkısız Y_2O_3 tozları ve grafit folyo ile farklı sinterlenme sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylere ait spark plazma sinterleme parametreleri.....	101
Çizelge 5.4 : Katkısız Y_2O_3 tozları ve Mo kaplı grafit folyo ile farklı sinterlenme sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylere ait spark plazma sinterleme parametreleri.....	102
Çizelge 5.5 : Katkısız Y_2O_3 tozları ve grafit folyo ile farklı sinterlenme sürelerinde gerçekleştirilen deneylere ait spark plazma sinterleme parametreleri.	103
Çizelge 5.6 : La_2O_3 katkılı Y_2O_3 tozları ile gerçekleştirilen deneylere ait spark plazma sinterleme parametreleri.	104
Çizelge 5.7 : Katkısız Y_2O_3 tozları ile farklı ön basınçlarda gerçekleştirilen deneylere ait spark plazma sinterleme parametreleri.....	105
Çizelge 6.1 : Grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait rölatif yoğunluk değerleri.	109
Çizelge 6.2 : Mo kaplı grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait rölatif yoğunluk değerleri.	110

Çizelge 6.3 : Farklı sıcaklıklarda 35 dk sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait çekilme değerleri.	111
Çizelge 6.4 : Farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerinin ortalama tane boyutları.	113
Çizelge 6.5 : Grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait ışık geçirgenliği değerleri.	116
Çizelge 6.6 : Mo kaplı grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait ışık geçirgenliği değerleri.	117
Çizelge 6.7 : Grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.	118
Çizelge 6.8 : Mo kaplı grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.	119
Çizelge 6.9 : Farklı sürelerde 1300 °C’de sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait rölatif yoğunluk değerleri.	120
Çizelge 6.10 : Farklı sürelerde 1300 °C’de sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait çekilme değerleri.	122
Çizelge 6.11 : Farklı sürelerde 1300 °C’de sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait ortalama tane boyutları.	124
Çizelge 6.12 : Farklı sürelerde 1300 °C’de sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait ışık geçirgenliği değerleri.	126
Çizelge 6.13 : Farklı sürelerde 1300 °C’de sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.	126
Çizelge 6.14 : Katkısız ve farklı konsantrasyonlarda La_2O_3 katkılı 1300 °C’de 45 dakika sinterlenmiş Y_2O_3 numunelere ait (222) düzleminden hesaplanan kafes parametreleri.	128
Çizelge 6.15 : Farklı miktarlarda La_2O_3 katkısı ile 1300°C’de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 seramiklerine ait kristalografik ve rölatif yoğunluk değerleri.	129
Çizelge 6.16 : Farklı miktarlarda La_2O_3 katkısı ile 1300°C’de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 seramiklerine ait çekilme değerleri.	131
Çizelge 6.17 : Farklı miktarlarda La_2O_3 katkısı ile 1300 °C’de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 seramiklerine ait ortalama tane boyutları.	133
Çizelge 6.18 : Farklı miktarlarda La_2O_3 katkısı ile 1300 °C’de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 seramiklerine ait ışık geçirgenliği değerleri.	135
Çizelge 6.19 : Literatürdeki La_2O_3 katkılı Y_2O_3 seramiklerine ait ışık geçirgenliği sonuçları.	137
Çizelge 6.20 : Farklı miktarlarda La_2O_3 katkısı ile 1300 °C’de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 seramiklerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.	139
Çizelge 6.21 : Farklı önbasınçlarda 1300 °C’de 40 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait rölatif yoğunluk değerleri.	143
Çizelge 6.22 : Farklı önbasınçlarda 1300 °C’de 40 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait çekilme değerleri.	144
Çizelge 6.23 : Farklı önbasınçlarda 1300 °C’de 40 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait ışık geçirgenliği değerleri.	146
Çizelge 6.24 : Farklı önbasınçlarda 1300 °C’de 40 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.	147

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Elektromanyetik radyasyonun spektrumunun genel dalgaboyu aralığı . .	17
Şekil 2.2 : Saydam malzeme-ışık ilişkisi	17
Şekil 2.3 : Farklı kırılma indisine sahip ortamlarda ışığın kırılması	18
Şekil 2.4 : Metal dışı malzemelerde foton absorpsiyon mekanizması	20
Şekil 2.5 : Doğrusal geçirgenlik ile gerçek doğrusal geçirgenlik ölçümleri arasındaki farkın gösterimi	22
Şekil 2.6 : Seramik bir malzemede ışık saçıcı kaynaklar	23
Şekil 2.7 : Malzeme kalınlığının ışık geçirgenliğine etkisi	25
Şekil 3.1 : İtiryum-Oksijen ikili faz diyagramı	28
Şekil 3.2 : Kübik C-tipi Y_2O_3 (biksibit) yapısı	30
Şekil 3.3 : Y_2O_3 ve diğer saydam seramiklerin kızılötesi geçirgenlikleri	36
Şekil 3.4 : Y_2O_3 ve diğer saydam seramiklerin a) ultraviyole-yakın kızılötesi, b) orta kızılötesi dalga boyu aralıklarındaki ışık geçirgenlikleri	37
Şekil 3.5 : Tek kristalli, polikristalin ve La katkılı Y_2O_3 ün ultraviyole ve görünür bölgedeki geçirgenlikleri	37
Şekil 4.1 : Sinterlenme aşamalarında rölatif yoğunluğun zamanla değişimi	45
Şekil 4.2 : Sinterlemenin üç aşaması için idealize edilmiş model	46
Şekil 4.3 : Çok kristalli malzemelerin sinterleme mekanizmaları	49
Şekil 4.4 : Sıvı faz sinterlenmesi boyunca toz kütlelerinin şematik gösterimi	50
Şekil 4.5 : A bileşeninin eklenmesiyle B bileşeninin sıvı faz sinterlemesi için uygun olan özellikleri gösteren hipotetik ikili faz diyagramı	51
Şekil 4.6 : Sıvı faz sinterleme sırasında mikro yapı değişikliklerinin şematik bir gösterimi	52
Şekil 4.7 : Yoğunlaşma sırasında gözenek değişiminin şematik gösterimi	52
Şekil 4.8 : Sıvı faz sinterlemesinde örtüşen yoğunlaşma adımları	53
Şekil 4.9 : Yoğunluk ve sıvı içeriği etkileşiminin belirlenmesi ve sıvı içeriğinin önemli bir rol oynadığı yoğunlaşma olaylarının haritası	54
Şekil 4.10 : Çok kristalli katılarda por yapısı	59
Şekil 4.11 : Sinterlenmede örnek bir ısıtma programı	63
Şekil 4.12 : Sıcak pres sisteminin şematik gösterimi	67
Şekil 4.13 : Sıcak izostatik presleme sisteminin şematik gösterimi	68
Şekil 4.14 : SPS yöntemi ve teknolojisinin tarihsel gelişimi	71
Şekil 4.15 : Dünyada SPS cihazlarının artan kullanımı; sağ alt köşe 1989-2020 yılları arasındaki tahmini SPS ünite sayısı, sol üst köşe Japon yapımı SPS cihazlarının kullanım durumu	72
Şekil 4.16 : a) 1. nesil SPS cihazı örneği (açık hava sistemi), b) 5.Nesil SPS cihazı örneği (vakum sistemi)	73
Şekil 4.17 : a) Açık-kapalı DC darbeleri akım yolu, b) toz parçacıklarının içinden geçen darbeleri akımı	74
Şekil 4.18 : Açık-kapalı darbeleri doğru akımın etkileri	76
Şekil 4.19 : Spark plazma ile boyun oluşumunun temel mekanizmaları	76

Şekil 4.20 : a) SPS Syntex Inc. tarafından üretilen pilot ölçekli bir SPS ekipmanı (SPS5.40MK-VI; 15 kA, 50 t), b) Kavramsal konfigürasyon, c) Uygulanan darbe dizisi	77
Şekil 4.21 : Y_2O_3 kristal yapısı	85
Şekil 4.22 : a) Nadir toprak (RE) oksitlerinin faz diyagramı, b) La_2O_3 - Y_2O_3 için Contures ve Foex faz diyagramı	86
Şekil 4.23 : Y_2O_3 'a %1 oranında katkılanan üç değerlikli katkıların tane sınırı hareketliliğine etkisi	90
Şekil 5.1 : Proses akış şeması.	96
Şekil 5.2 : Y_2O_3 tozlarının temin edildiği şekilde ve ısıtıl işlem sonrası XRD paternleri.....	97
Şekil 5.3 : Tüm deneyler boyunca kullanılan grafit kalıp.....	99
Şekil 5.4 : SPS (7.40 MK VII, SPS Syntex Inc.) Cihazı.	99
Şekil 5.5 : SPS sisteminde kullanılan üç basamaklı sıcaklık rejimi ve çift basamaklı basınç sisteminin şematik çizimi.	99
Şekil 5.6 : SPS ile üretilen numunenin kumlama işlemi sonrası görünümü.....	104
Şekil 6.1 : Grafit folyo kullanılarak a) Sinterlenmemiş Y_2O_3 tozu ile , b)1200 °C , c) 1250 °C, d) 1300 °C, e) 1350 °C'de 35 dakika sinterlenen katkısız Y_2O_3 seramiklerin XRD diyagramları.	107
Şekil 6.2 : Mo kaplı grafit folyo kullanılarak, a)1200 °C , b)1350 °C'de 35 dakika sinterlenen katkısız Y_2O_3 seramiklerin XRD diyagramları.	108
Şekil 6.3 : Grafit folyo ve Mo kaplı grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenen katkısız Y_2O_3 seramiklerinin rölatif yoğunluk değerleri.....	110
Şekil 6.4 : Grafit folyo ve Mo kaplı grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenen katkısız Y_2O_3 seramiklerin çekilme eğrileri.	112
Şekil 6.5 : 850 °C'de 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait SEM görüntüsü.	113
Şekil 6.6 : a) 1200 °C, b) 1250 °C, c) 1300 °C, d) 1350 °C'de 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerinin SEM görüntüleri.....	114
Şekil 6.7 : Grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait rölatif yoğunluk ve ortalama tane boyutu değerleri.....	115
Şekil 6.8 : a) Grafit folyo, b) Mo kaplı grafit folyo kullanılarak 1300 °C'de 35 dakika sinterlenen katkısız Y_2O_3 seramiklerinin SEM görüntüleri.	115
Şekil 6.9 : Grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait ışık geçirgenliği değerleri.....	117
Şekil 6.10 : Mo kaplı grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait ışık geçirgenliği değerleri.	118
Şekil 6.11 : a) 15 dakika, b) 25 dakika, c) 45 dakika, 1300 °C'de sinterlenen katkısız Y_2O_3 seramiklerin XRD diyagramları.	120
Şekil 6.12 : Farklı sürelerde 1300 °C'de sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait rölatif yoğunluk değerleri.	121
Şekil 6.13 : Farklı sürelerde 1300 °C'de sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait çekilme eğrileri.	122
Şekil 6.14 : 1300 °C'de a)15 dakika, b) 25 dakika, c) 40 dakika, d) 45 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelerin SEM görüntüleri.	124
Şekil 6.15 : Farklı sürelerde 1300 °C'de sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait ışık geçirgenliği değerleri.	125

Şekil 6.16 : a) Katkısız, b) %4 mol La_2O_3 , c) %7 mol La_2O_3 , d) %10 mol La_2O_3 katkısı ile 1300 °C’de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 seramiklerine ait XRD diyagramları.	128
Şekil 6.17 : Farklı miktarlarda La_2O_3 katkısı ile 1300 °C’de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 seramiklerine ait rölatif ve kristalografik yoğunluk değerleri.....	129
Şekil 6.18 : Farklı miktarlarda La_2O_3 katkısı ile 1300 °C’de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 seramiklerine ait çekilme değerleri.	131
Şekil 6.19 : a) Katkısız, b) %4 mol, c) %7 mol, d) %10 mol La_2O_3 katkısı ile 1300 °C’de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 seramiklerine ait dağlanmış yüzey SEM görüntüleri.....	132
Şekil 6.20 : a) Katkısız, b) %4 mol, c) %7 mol, d) %10 mol La_2O_3 katkısı ile 1300 °C’de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 seramiklerine ait kırık yüzey SEM görüntüleri.	132
Şekil 6.21 : Farklı miktarlarda La_2O_3 katkısı ile 1300 °C’de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 seramiklerine ait ışık geçirgenliği değerleri.	136
Şekil 6.22 : a) %0, b) %4, c) %7, d) %10 mol La_2O_3 katkısı ile 1300 °C’de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 numunelerinin kağıt üzerindeki, e) %7 mol katkısı ile 1300 °C’de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 numunesinin 30 cm mesafeden ortamdaki fotoğrafları.	138
Şekil 6.23 : a)10 MPa, b) 50 MPa, c) 100 MPa önbasınçta 1300 °C’de 40 dakika sinterlenen katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait XRD diyagramları.	141
Şekil 6.24 : Farklı önbasınçlarda 1300 °C’de 40 dakika sinterlenen katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait rölatif yoğunluk değerleri.	143
Şekil 6.25 : Farklı önbasınçlarda 1300 °C’de 40 dakika sinterlenen katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait çekilme değerleri.	144
Şekil 6.26 : a)10-100 MPa, b) 30-100 MPa, c) 50-100 MPa, d) 70-100 MPa, e) 100-100 MPa’da 1300 °C’de 40 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait SEM görüntüleri.	145
Şekil 6.27 : Farklı önbasınçlarda 1300 °C’de 40 dakika sinterlenen katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait ışık geçirgenliği değerleri.	146



SPARK PLAZMA SİNERLEME SİSTEMİNDE TRANSPARAN Y_2O_3 ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Transparan polikristalin itriya (Y_2O_3) seramikleri, yüksek ergime sıcaklıkları, yüksek korozyon direnci, ergime sıcaklığına kadar iyi ısı kararlılık, yüksek ısı iletkenlik, UV-görünür ve kızılötesi ışık spektrumunda geniş ışık geçirgenliği aralığı, görünür ışık spektrumunda yüksek kırılma indisi, kübik kristal yapı özellikleri ile ışık geçirgenliği gerektiren lazer uygulamalarında, sintilatörlerde, kızılötesi cam, füze domlarında ve ampul zarflarında ana malzeme olarak yüksek kullanım yeri bulmuş, malzeme biliminin ilgi alanında olan önemli seramik malzemelerdir. Bu seramiklerin savunma sanayiinde hem dayanıklılık gerektiren aynı zamanda da optik iletkenlik gerektiren uygulamalarda çokça kullanılması sadece ışık geçirgenliği değil mekanik dayanım özelliklerinin de göz önünde bulundurularak üretilmelerini gerektirmektedir. Transparan polikristalin Y_2O_3 seramiklerinin yüksek yoğunlukta sinterlenmesi, özellikle ışık geçirgenliği özelliğinin önemli olduğu yerlerde kullanımının gerekli olduğu koşullarda, üretiminde büyük bir zorluktur. Transparan polikristalin itriyanın ışık geçirgenliği özelliklerinde iyileştirme istenirse, genellikle mekanik özelliklerde bir azalma olur. Sinterleme sıcaklığı ve bekletme süresi arttıkça, tane büyümesi hızlanır ve bu da ışık geçirgenliği ve mekanik özellikleri olumsuz etkiler. Transparan Y_2O_3 seramiklerinin üretiminde spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi, tek eksenli basınç ve darbeli akımın uygulandığı, düşük sıcaklıklarda kısa sürelerde yüksek yoğunluklu bir sinterlenme sağlaması avantajları ile oldukça tercih edilen bir yöntemdir. Yüksek ışık geçirgenliği için bir zorunluluk olan yüksek rölatif yoğunlukta seramikler üretebilmek için sinterleme parametrelerinin çok iyi optimize edilmesi gereklidir. Polikristalin Y_2O_3 seramiklerinin sinterlemesini geliştirmek ve ışık geçirgenliği özelliklerini iyileştirmek için çeşitli florür ve oksit katkı malzemeleri kullanılmaktadır. Y_2O_3 seramiklerine Lantan (La^{+3}) gibi nadir toprak iyonlarının katkılanırılması en çok çalışılmış konulardan biridir ve bunun için lantanyumoksit bileşği (La_2O_3) kullanılır.

Bu tez çalışmasında ışık geçirgenliği gerektiren uygulamalarda kullanılması hedeflenen transparan polikristalin Y_2O_3 seramikleri, katkısız ve La_2O_3 katkılı olarak spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilmiştir. Sinterleme parametrelerinden sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve önbasıncın, katkısız sinterlenmiş seramiklerin yoğunluğu, mikroyapısı, ışık geçirgenliği, sertlik ve kırılma tokluğu özelliklerine etkileri ve La_2O_3 katkı miktarının katkılı sinterlenmiş seramiklerin yoğunluğu, mikroyapısı, ışık geçirgenliği, sertlik ve kırılma tokluğu özelliklerine etkileri belirlenmiştir. Üretilen malzemelerin faz analizleri X-ışını difraktometresi (XRD) ile, rölatif yoğunlukları Arşimet prensibiyle, mikroyapı analizleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile, ışık geçirgenlikleri ultraviyole-görünür (UV-Vis) spektrofotometre ile, Vickers sertlik (H_V) ve indantasyon kırılma tokluğu (K_{IC}) analizi Vickers indantasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalar beş ana bölümden oluşmuştur. Tüm deneylerde 50 mm iç çapa sahip grafit kalıba 1000 °C'de 2 saat ısıtma işlemi görmüş nanoboyutlu Y_2O_3 tozları 1,5 mm yüksekliğinde yüklenmiş, grafit kalıptan kaynaklanan kirlenmeyi önlemek amaçlı grafit folyo veya molibden kaplı grafit folyo kullanılarak kalıplanan nanotozlar SPS işlemine tabi tutulmuştur. İlk bölümde, Y_2O_3 tozları hiçbir katkı ilave edilmeden spark plazma sinterleme işlemine tabi tutulmuş, 1200-1350 °C aralığında farklı sinterlenme sıcaklıkları ile 35 dakika sinterlenme hedef alınmıştır. 50 MPa başlangıç basıncı ile, oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar 100 °C/dk, 600 °C'den 1000 °C'ye 25 °C/dk ısıtma hızıyla yükselerek, 1000 °C'de 5 dakika bekleme yapılmış ve basınç 100 MPa'a yükseltilmiştir. 1000 °C'den sinterlenme sıcaklıklarına kadar ise 10 °C/dk ısıtma hızıyla gelinerek, sinterlenme sıcaklığında 35 dakika tutulmuştur. Sinterlenme boyunca basınç 100 MPa olarak uygulanmaya devam edilmiştir. Kalıplama sırasında grafit folyo kullanılmıştır. Farklı sinterleme sıcaklarında üretilen seramiklerin kübik Y_2O_3 kafes yapısında ve tek fazlı olduğu XRD analizi ile saptanmıştır. Seramiklerin rölatif yoğunluk değerleri artan sinterleme sıcaklığıyla artmış, 1350 °C sinterlemede %98,5 değerine ulaşılabilmiştir. 1200 °C ve 1250 °C'de sinterlenen seramikler opak bir görünüm sergilerken, 1300 °C sinterlenenler 2000 nm dalga boyunda %62,7 ve 1350 °C'de sinterlenenler %71,7 ışık geçirgenliği sergilemişlerdir. Artan sinterleme sıcaklığı ile ışık geçirgenliğindeki iyileşme, mikroyapı analizinde tanelerin büyümesi ve porların azalması ile desteklenmiştir. Seramiklerin sertlik değerleri 7,87 GPa ile 6,51 GPa arasında, kırılma tokluk değerleri ise 1,12 MPa.m^{1/2} ile 0,98 MPa.m^{1/2} arasında ölçülmüştür.

Deneysel çalışmaların ikinci bölümünde, ilk bölümdeki sinterleme parametrelerin aynısı uygulanmış ancak kalıplamada grafit folyo yerine katodik ark yöntemi ile Mo kaplanmış grafit folyo kullanılmıştır. İlk bölümdeki sonuçlara benzer şekilde, artan sinterleme sıcaklıkları ile yoğunluk değerleri yükselmiş, 1350 °C sinterleme ile %98,6 rölatif yoğunluğa ulaşılmıştır. Mo kaplı grafit folyo kullanılarak üretilen seramiklerin mikroyapılarında, grafit folyo kullanılarak üretilen seramiklerin mikroyapılarına göre çok yakın tane boyutları ölçülmüştür. Işık geçirgenliğinde görünür bölgede kayda değer bir fark olmasa da kızılötesi bölgede 1680 nm'de %74,1 maximum ışık geçirgenliği sağlanmıştır. Mo kaplı grafit folyo kullanımının genel olarak hem mekanik hem ışık geçirgenliği özellikleri bakımından beklenen iyileştirmeyi sağlamadığı sonucuna varılmış, üretim zorlukları da göz önüne alınarak ilerleyen bölümler sadece grafit folyo kullanılarak sürdürülmüştür.

Deneysel çalışmaların üçüncü bölümünde, katkısız Y_2O_3 tozlarından 1300 °C'de 15-45 dakika arasında farklı sinterleme sürelerinde ve ilk iki bölümde uygulanan ısıtma ve basınç sistemi ile spark plazma sistemi kullanılarak kübik kafes yapısında tek fazlı Y_2O_3 seramikleri üretilmiştir. Sinterleme süresinin artmasıyla rölatif yoğunluk değerlerinde artış gözlenmiş, 45 dakikalık sinterlemede %99,1 değerine ulaşmıştır. 45 dakika sinterlemede elde edilen %99,1 en yüksek rölatif yoğunluk değeri, çekilme sonuçları ile desteklenmiştir. Mikroyapı analizlerine göre, 15-40 dakika arası sinterlemelerde tane boyutu 200-600 nm aralığında iken, 45 dakika sinterlemede ortalama tane boyutu 1,29 µm'ye yükselmiştir. Rölatif yoğunluktaki artış ile ışık geçirgenliğinde görünür bölgede 680 nm'de %63,9, kızılötesi bölgede 2000 nm'de %78,2 ile en yüksek ışık geçirgenlik değerleri elde edilmiştir. Farklı sürelerde sinterlenen seramiklerde, sertlik değerlerinin 6,48 ile 7,92 GPa arasında, kırılma tokluğu değerlerinin ise 0,91 ile 1,20 MPa.m^{1/2} arasında olduğu belirlenmiştir.

Deneysel çalışmaların dördüncü bölümünde 1300 °C sinterleme sıcaklığı ve 45 dakikada sinterleme süresinde aynı üç basamaklı sıcaklık (100 °C/dk, 25 °C/dk, 10

°C/dk) ve iki basamaklı basınç sistemi (50 MPa-100 MPa) uygulanarak molce %4, %7 ve %10 La₂O₃ katkılı Y₂O₃ seramikleri üretilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda La₂O₃ katkısı ile üretilen üç malzemede de ikincil faza rastlanmamış ve tüm fazların kübik Y₂O₃ fazında olduğu gözlenmiştir. XRD analizinde elde edilen difraksiyon açılarından yola çıkarak kafes parametreleri hesaplanmış, katkı oranının arttırılmasıyla kafes parametresinin 1,059 nm'den 1,069 nm'ye yükseldiği sonucu ile La₂O₃ katkısının Y₂O₃ kafesinde distorsiyona sebep olduğu belirlenmiştir. Katkı miktarı %10'a yükseltildiğinde rölatif yoğunluktaki artış yerini düşüşe bırakmıştır. Çekilme analizleri ile %7 mol'e kadar olan katkılamalarda, katkı miktarı arttıkça çekilmeler daha yüksek sıcaklıklarda başlayıp daha yüksek sıcaklıklarda sona ermiş, % 7 La₂O₃ katkısında çekilme başlangıcı yaklaşık 80°C , çekilmenin yavaşladığı sıcaklık 250°C daha yüksek sıcaklıklara ötelenmiştir. Mikroyapı analizi ile %7 mole kadar olan La₂O₃ katkısının tane büyümesini önlemekte etkili olduğu ve porozitenin azaldığı bir mikroyapı gözlenmiş, katkısız Y₂O₃ için 1,29 µm olan ortalama tane boyutunun 480 nm'ye düştüğü, %10 mol katkılamada ise tane irileşmesinin yeniden oluştuğu belirlenmiştir. En yüksek ışık geçirgenlik değeri 2000 nm'de %82,3 olarak %7 mol La₂O₃ katkılı Y₂O₃ seramiklerinde elde edilmiş, katkı miktarı %10 mole yükseltildiğinde 2000 nm'de %76,2 değerine düşmüştür. Kırık yüzey analizlerinden La₂O₃ katkısı ile kırılma modunun taneler arası kırılmadan, tane içi kırılma moduna döndüğü belirlenmiştir.

Deneysel çalışmaların son bölümünde katkısız Y₂O₃ tozları farklı önbasınçlarda (10-30-50-70-100 MPa) 1300 °C'de 40 dakikada spark plazma sinterlenerek Y₂O₃ seramikleri üretilmiştir. 100 MPa önbasınç ve 100 MPa sonbasınçla sinterlenerek üretilen seramikler %99,6 rölatif yoğunluğa sahip olmuşlardır. Önbasıncın 10 MPa'dan 70 MPa'a yükseltilmesi ile tanelerin neredeyse iki kata yakın büyüme gerçekleştirdiği mikroyapı analizi ile belirlenmiştir. En yüksek ışık geçirgenliği değeri, 10 MPa önbasınç ile sinterlenen numunede 2000 nm'de %76,7 olarak elde edilmiştir. Işık geçirgenlik değeri, önbasınç arttıkça kademeli olarak azalmıştır. İki basamaklı basınç sistemi ile sinterlenen numuneler içinde en yüksek sertlik değeri 8,32 GPa'a, en yüksek kırılma tokluğu 1,25 MPa.m^{1/2} değerine 10 MPa önbasınçta sinterleme ile ulaşılmıştır.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, üç basamaklı sıcaklık (100 °C/dk, 25 °C/dk, 10 °C/dk) ve iki basamaklı basınç sistemi (50 MPa-100 MPa) uygulanarak, 1300 °C sinterleme sıcaklığı ve 45 dakikada sinterleme ile % 7 mol La₂O₃ katkısı ile teorik ışık geçirgenliğinin %99,7 sine karşılık gelen geçirgenlikte transparan polikristalin Y₂O₃ seramiklerinin spark plazma sinterleme yöntemi ile üretimi başarı ile gerçekleştirilmiştir. La₂O₃ katkısının belli bir konsantrasyona kadar (% 7 mol) Y₂O₃ sinterlenmesinde tane büyümesini bastırarak daha küçük taneli, rölatif yoğunluğu daha yüksek ve daha az gözenekli seramiklerin üretimine imkan vererek, hem sertlik hem de ışık geçirgenliği özelliklerini iyileştirdiği belirlenmiştir. İki basamaklı basınç sistemi kullanarak, tek basamaklı basınç sistemine kıyasla daha üstün ışık geçirgenliği ve mekanik özelliklere ulaşılabilirdiği tespit edilmiştir. Sonuçlar, SPS üretim parametrelerinin belirlenmesi ve uygun La₂O₃ katkı miktarlarının belirlenebilmesi için SPS sistemi ile üretilcek transparan polikristalin Y₂O₃ ile yapılacak gelecek çalışmalara ışık tutması açısından büyük önem arz etmektedir.



PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF TRANSPARENT Y_2O_3 VIA SPARK PLASMA SINTERING

SUMMARY

Transparent polycrystalline yttria (Y_2O_3) ceramics are important materials in the field of materials science, finding widespread applications as a host material in laser applications, scintillators, infrared windows, missile domes, and bulb envelopes, where high melting temperatures, high corrosion resistance, good thermal stability up to the melting temperature, high thermal conductivity, a broad optical transparency range in the UV-visible and infrared light spectrum, and a high refractive index in the visible light spectrum are required. The use of these ceramics in defense industries, where both durability and optical transmittance are essential, demands careful consideration of not only optical transparency but also mechanical strength properties.

The high-density sintering of transparent polycrystalline yttria ceramics is a significant challenge in their production, especially under conditions where the transparency feature is crucial. If efforts are made to improve the light transmittance properties of transparent polycrystalline yttria, there is usually a trade-off, resulting in a decrease in mechanical properties. As sintering temperature and holding time increase, grain growth accelerates, negatively affecting optical transparency and mechanical properties. The Spark Plasma Sintering (SPS) method is a highly preferred technique for the production of transparent polycrystalline yttria ceramics due to its advantages in providing high-density sintering at low temperatures and short durations. Achieving high optical transparency necessitates the optimization of sintering parameters, especially when aiming for ceramics with high relative density. Various fluoride and oxide additives are employed to enhance sintering and improve optical transparency properties. One extensively studied area involves the addition of rare earth ions such as Lanthanum (La^{3+}) to Y_2O_3 ceramics, where lanthanum oxide compound (La_2O_3) is used for this purpose.

In this thesis study, transparent polycrystalline yttria ceramics intended for applications requiring light transparency were produced with and without La_2O_3 addition using the Spark Plasma Sintering (SPS) method. The effects of sintering parameters, including sintering temperature, sintering time, and preload, on the density, microstructure, light transparency, hardness, and fracture toughness properties of undoped sintered ceramics were investigated. Additionally, the effects of La_2O_3 addition on the density, microstructure, light transparency, hardness, and fracture toughness properties of doped sintered ceramics were determined. The phase analyses of the produced materials were conducted using X-ray diffraction (XRD), relative densities were determined using the Archimedes principle, microstructure analyses were performed using scanning electron microscopy (SEM), light transparencies were measured using ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrophotometry, and Vickers hardness (HV) and indentation fracture toughness (K_{IC}) analyses were carried out using the Vickers indentation method.

The experimental studies consist of five main sections. In all experiments, nanosized Y_2O_3 powders heat treated at 1000 °C for 2 hours were loaded into a graphite mold with a 50 mm inner diameter. To prevent contamination from the graphite mold, graphite foil or molybdenum-coated graphite foil was used to shape the nano-powders subjected to the SPS process. In the first section, Y_2O_3 powders were subjected to spark plasma sintering without any additives, targeting a 35-minute sintering duration at different sintering temperatures between 1200-1350 °C. With an initial pressure of 50 MPa, the temperature was raised from room temperature to 600 °C at a heating rate of 100 °C/min, followed by an increase from 600 °C to 1000 °C at a rate of 25 °C/min. The temperature was then held at 1000 °C for 5 minutes, and the pressure was increased to 100 MPa. The temperature was further increased to the sintering temperatures at a rate of 10 °C/min, and the ceramics were held at the sintering temperature for 35 minutes. Pressure was maintained at 100 MPa throughout the sintering process. Graphite foil was used during molding. Ceramics produced at different sintering temperatures were found to have a cubic yttria phase structure and were identified as single-phase through XRD analysis. The relative density values of the ceramics increased with the increasing sintering temperature, but the targeted relative density value for light transparency of over 99% could not be achieved. The highest density value, reaching 98,5%, was obtained at 1350 °C sintering. The obtained density values were supported by the tensile analysis, which detected higher tensile amounts at increasing temperatures, and microstructure analysis, which showed a decrease in pore quantity. Ceramics sintered at 1200 °C and 1250 °C exhibited an opaque appearance, while those sintered at 1300 °C showed 62,7% light transparency at a wavelength of 2000 nm, and those sintered at 1350 °C showed 71,7% light transparency. The improvement in light transparency with increasing sintering temperature was supported by the microstructure analysis, showing grain growth and reduced porosity. The hardness values of the ceramics ranged between 7,87 GPa and 6,51 GPa, and the fracture toughness values between 1,12 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ and 0,98 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

In the second section of the experimental studies, the same parameters as in the first section were applied, but Mo-coated graphite foil was used instead of graphite foil through the cathodic arc method. Similar to the results in the first part, density values increased with increasing sintering temperatures, reaching a relative density of 98,6% with 1350 °C sintering. Ceramic samples sintered for 35 minutes in the range of 1200 °C to 1350 °C without additives, using Mo-coated graphite foil, showed an improvement of approximately 0,1% in relative density compared to the ceramics prepared under the same conditions with graphite foil, while hardness and fracture toughness measurements were very close. In the microstructures of ceramics produced using Mo-coated graphite foil, similar grain sizes were measured compared to ceramics produced with graphite foil, while a decrease in porosity was observed. Although there was no significant difference in visible light transparency, a maximum light transparency of 74,1% at 1680 nm was achieved in the infrared region. This slight improvement in light transparency was supported by the decreased porosity revealed in microstructure analysis and slightly increased density values. It was concluded that the use of Mo-coated graphite foil did not generally provide the expected improvement in both mechanical and light transparency properties, and considering the production challenges, the subsequent sections were continued using only graphite foil.

In the third section of the experimental studies, single-phase yttria ceramics with a cubic lattice structure were produced from pure yttria powders at 1300 °C for different

sintering durations ranging from 15 to 45 minutes, using the spark plasma system with the heating and pressure system applied in the first two sections. An increase in relative density values was observed with the extension of the sintering time, reaching a relative density value of over 99% (99,1%) with 45 minutes of sintering, surpassing the targeted value. In ceramics sintered without additives for different durations at 1300 °C between 15 and 45 minutes, generally, as the sintering time increased, the shrinkage and expansion ranges remained almost the same, but after 40 minutes of sintering, expansions disappeared, and the shrinkage amount increased by 28% compared to 15 minutes of sintering in the case of 45 minutes of sintering. The highest relative density value of 99,1% obtained with 45 minutes of sintering was supported by the shrinkage results. According to microstructure analysis, while the grain size was in the range of 200-600 nm for sintering durations between 15 and 40 minutes, the average grain size increased to 1,29 μm with 45 minutes of sintering. A decrease in pores and an increase in relative density resulted in the highest light transmittance values, with 63,9% at 680 nm in the visible region and 78,2% at 2000 nm in the infrared region. In ceramics sintered for different durations, hardness values were determined to be between 6,48 and 7,92 GPa, and fracture toughness values ranged from 0,91 to 1,20 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

In the fourth section of the experimental studies, lanthanumoxide-doped yttria ceramics were produced with different concentrations of La_2O_3 addition. The optimization of sintering parameters was based on the results of the previous section, determining a sintering temperature of 1300 °C and a sintering time of 45 minutes, which achieved the highest relative density (99,1%), light transmittance (78,2% at 2000 nm), and fracture toughness (1,20 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) values. Using the same three-stage temperature (100 °C/min, 25 °C/min, 10 °C/min) and two-stage pressure system (50 MPa-100 MPa) applied in the previous sections, yttria ceramics with 4%, 7%, and 10% La_2O_3 addition were produced. Secondary phases were not observed in any of the three materials produced with different concentrations of La_2O_3 addition, and it was observed that all phases were in the cubic yttria phase. Lattice parameters were calculated based on the diffraction angles obtained in the XRD analysis of the produced ceramics. It was determined that the lattice parameter increased from 1,059 nm to 1,069 nm as the La_2O_3 addition ratio increased, indicating distortion in the yttria lattice due to La_2O_3 addition. Crystallographic densities were also calculated from the diffraction angles obtained in the XRD analysis, and it was determined that the crystallographic densities increased as the La addition amount increased. However, when the addition amount reached 10%, the increase in relative density gave way to a decrease. With shrinkage analyses up to 7 mol% addition, as the La_2O_3 addition amount increased, shrinkages started at higher temperatures and ended at higher temperatures. In the case of 7% La_2O_3 doping, the onset of shrinkage was approximately 80°C, and the temperature at which the shrinkage slowed down was shifted to 250°C higher temperatures. With 7 mol% addition, the shrinkage amount increased by 17,5%. Microstructure analysis revealed that the average grain size, which was 1,29 μm in undoped yttria, decreased to 480 nm with 7% addition, and in 10% addition, grain coarsening occurred again. The highest light transmittance value was achieved in yttria ceramics with 7 mol% La_2O_3 addition, with values of 71,9% at 680 nm and 82,3% at 2000 nm. This value corresponds to 99,7% of the theoretical light transmittance, providing materials with less than 0,3% deviation from the theoretical light transmittance value. While an increase in light transmittance was observed with La_2O_3 addition up to 7 mol%, light transmittance values decreased when the La_2O_3 addition amount was increased to 10 mol%. Up to 7 mol% La_2O_3 addition

was effective in preventing grain growth and reducing porosity in the microstructure. The highest hardness value in lanthanumoxide-doped yttria ceramics was obtained with 7 mol% La_2O_3 addition, reaching 7,21 GPa. From fracture surface analyses, it was determined that with La_2O_3 addition, the fracture mode shifted from intergranular fracture to intragranular fracture.

In the final section of the experimental studies, yttria ceramics were produced by spark plasma sintering at 1300 °C for 40 minutes using undoped yttria powders with different preloads (10-30-50-70-100 MPa). The ceramics produced by sintering with a preload of 100 MPa and a final load of 100 MPa achieved a relative density of 99,6%. In this ceramic material, where the highest shrinkage was observed, it was determined that the onset temperature of shrinkage decreased by 86 °C, and the final temperatures decreased by 32 °C compared to those sintered with a preload of 50 MPa and a final load of 100 MPa. Microstructure analysis revealed that increasing the preload from 10 MPa to 70 MPa led to almost a two-fold increase in grain size. At 30 MPa preload, it was suggested that the rapid grain boundary diffusion could not remove the pores from the structure fast enough, resulting in trapped pores inside the grains and causing a decrease in light transmittance. With the increase in preload from 50 MPa to 100 MPa, although there was not much change in the average grain size and the porosity decreased, a continuous decrease in light transmittance was observed. Highest transparency with a value of 76,7% at 2000 nm was achieved when studied with 10 MPa preload. Transparency value has decreased gradually with the increasing preload. Among the samples sintered with a two-step pressure system, the highest hardness value of 8,32 GPa and the highest fracture toughness of 1,25 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ were achieved with a preload of 10 MPa.

Evaluating all the results, the production of transparent polycrystalline yttria ceramics with spark plasma sintering method, achieving light transmittance equivalent to 99,7% of theoretical light transmittance, was successfully carried out at a sintering temperature of 1300 °C and a sintering time of 45 minutes, applying a three-stage temperature profile (100 °C/min, 25 °C/min, 10 °C/min) and a two-stage pressure system (50 MPa-100 MPa) with a 7% mol La_2O_3 addition. The addition of La_2O_3 suppressed grain growth in Y_2O_3 sintering up to a certain concentration, allowing the production of ceramics with smaller grains, higher relative density, and fewer pores, improving both hardness and optical transmittance properties. It was found that using a two-step pressure system could achieve superior light transmittance and mechanical properties compared to a single-step pressure system. The results are of great importance in shedding light on future studies involving the production of transparent polycrystalline yttria with the SPS system, determining SPS production parameters, and identifying appropriate La_2O_3 addition amounts.

1. GİRİŞ

Endüstride ve günlük hayatta farklı uygulamalarda kullanılan ışık geçirgenliğine sahip geleneksel malzemeler; camlar, polimerler ve alkali hidritlerdir. Bu malzemeler düşük mekanik dayanıma, düşük kimyasal ve fiziksel karalılığa sahiptirler. Geleneksel saydam malzemeler IR (kızılötesi) aralıkta yüksek absorpsiyona sahip olduklarından, bu spektral bölgedeki uygulamalarda ve 600 °C'den daha düşük ergime sıcaklığına sahip oldukları için yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılamazlar. Geleneksel saydam malzemelerin bu eksikliklerinden dolayı malzeme bilimi yeni saydam malzemeler arayışına girmiş ve tek kristal malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır [1], [2].

Malzeme biliminde yeni teknolojilerin gelişmesi ile IR camlar için safir (Al_2O_3), lazerler için YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), elektro-optikler için PZN-PT ($\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$) gibi bazı bileşiklerin tek kristalleri yüksek sıcaklık ve yüksek dayanım gerektiren ortamlarda kullanılabilecek yeni saydam malzemeler haline gelmişlerdir. Fakat, tek kristallerin büyütülebilmesi çok karmaşık süreçler gerektirdiğinden ve uzun sürede gerçekleştiğinden maliyeti yüksektir. Ayrıca, büyütülmüş tek kristallerin şekilleri proses şartlarından daha çok kafes yapıları ile belirlenebildiği için, belli uygulamalar için bu tek kristallerin işlenmesi çok zordur. Büyük ölçekli üretime uygun değildir. Bu sebeplerden dolayı polikristalin saydam seramiklerin üretilmesi çok daha önemli hale gelmektedir. Polikristalin saydam seramiklerin tek kristallere göre düşük maliyet, büyük ölçekli üretim, şekil kontrolü ve daha iyi mekanik özellikler gibi üstünlükleri vardır. Polikristalin saydam seramikler, genellikle kübik yapı gibi izotropik kafes yapısına sahip malzemelerden elde edilirler. En çok bilinen polikristalin saydam seramikler; alumina (Al_2O_3), zirkonya (ZrO_2), itriya (Y_2O_3), skandiya (Sc_2O_3), magnezya (MgO), itriyum alüminyum garnet “YAG” ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), magnezyum alüminat “spinel” (MgAl_2O_4), alüminyum oksinitrür (ALON), lantan kurşun çinko titanat (PLZT) seramikleridir [3], [4].

Y_2O_3 (itriya) seramikleri, yüksek ergime sıcaklıkları ($2462\text{ °C} \pm 19\text{ °C}$), yüksek korozyon direnci, ergime sıcaklığına kadar iyi ısı kararlılık, yüksek ısı iletkenlik, UV-görünür ve kızılötesinde geniş ışık geçirgenliği aralığı (0,25- 9 μm), görünür ışık

spektrumundaki yüksek kırılma indisi (1,96) özellikleri ile, lazer uygulamalarında, sintilatörlerde, kızılötesi cam, füze başlıklarında ve ampul zarflarında ana malzeme olarak kullanım yeri bulmuş, malzeme biliminin ilgi odağı malzemelerden biridir [5], [6], [7], [8], [9], [10]. Safir, AlON ve spinel malzemeler gibi ışık geçirgenliğine sahip diğer malzemelere kıyasla çok daha geniş ışık geçirgenliği aralığına ve yüksek sıcaklıklarda kızıl ötesi bölgede daha küçük absorpsiyon katsayısına sahip olması nedeniyle bilhassa yüksek sıcaklık uygulamaları için mükemmel bir kızılötesi cam malzemesi olmuştur. Diğer taraftan, sintilatör malzemesi olarak çok yaygın kullanılan YAG malzemelerden daha yüksek termal iletkenlik ve daha düşük termal genleşme katsayısına sahip olmaları nedeniyle YAG malzemelere de alternatif olmuştur [4], [5], [11], [12], [13]. Yüksek ergime sıcaklığı nedeniyle tek kristalli itriya oluşturmak zor olduğu için sinterleme ile elde edilen transparan polikristalin seramiği pratik uygulamalar için bir alternatif olmuştur [14]. Transparan polikristalin itriya seramikleri vakum veya H₂ atmosferinde basınçsız sinterleme, sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme gibi farklı yöntemlerle üretilmektedir. Fakat bu yöntemlerde sinterlenme sıcaklıklarının 1600 °C'den yüksek olması ve tane boyutunun bu şartlarda irileşmesi gibi pratik uygulamalarda zorluk yaratan unsurlar söz konusu olmaktadır. Yüksek sıcaklık sinterlemelerinin son aşamalarındaki hızlı tane büyümeleri nedeniyle, bu transparan itriya örnekleri genellikle büyük taneler ile karakterize edilmiştir. Optik uygulamalarda daha iyi mekanik özellikler ve daha iyi termal şok direnci gibi özelliklere ulaşmak için küçük taneli itriya seramiklerinin iri taneli itriya seramiklerine göre daha çok arzu edildiği bilinmektedir. Tane büyümesini engellemek için spark plazma sinterleme (SPS) etkili bir yöntemdir çünkü bu sinterleme yöntemi seramik tozlarının düşük sıcaklıklarda kuvvetli ve dayanıklı bir yapı haline gelmelerine olanak tanır. Bu yöntem, yüksek ısıtma hızı, düşük sinterleme sıcaklığı, kısa sinterleme süresi, zor sinterlenen tozların yoğunlaştırılması gibi özelliklerinden dolayı geleneksel yöntemlere göre daha avantajlı ve Y₂O₃ sinterlemesi için daha uygundur [15], [16], [17], [18], [19], [20], [21], [22].

Transparan polikristalin itriyum oksit seramiklerin sinterleme katkı maddeleri olarak bir dizi florür ve oksit bileşiği (örneğin, LiF [23], Al₂O₃, BeO, ThO₂[7], HfO₂, CeO₂, ZrO₂[24], [25], [26], [27], [28] ve La₂O₃[29], [30], [31], [32], [33], [34]) ve kombinasyonları [35], [36], [37], [38] çalışılmıştır. Bu sinterleme katkı maddeleri arasında HfO₂, ZrO₂ ve La₂O₃ diğerlerine göre daha popülerdir çünkü etkilidir,

maliyeti düşüktür ve çevre dostudur. Bununla birlikte, Hf^{+4} ve Zr^{+4} gibi dört değerlikli iyonların itriyum oksit tabanlı lazer seramik malzemelerin emisyon verimini önemli ölçüde azaltabileceği bilindiğinden, La_2O_3 'ün daha iyi bir izovalent sinterleme katkısı olarak potansiyeli daha yüksektir [5], [9]. Sinterleme yardımcılarının varlığı, sinterleme sıcaklıklarını düşürerek küçük tane boyutlarına sahip yüksek kaliteli Y_2O_3 seramiklerine yol açmıştır. Katkılama konusunda en önemli olan nokta ışık geçirgenliği ile mekanik özellikler arasındaki hassas dengeyi kurabilmektir. Çünkü transparan polikristalin itriyada ışık geçirgenliğini arttırmak için tane büyümesi sağlandığında mekanik özellikler düşmekte, mekanik özellikleri iyileştirmek için ince taneli mikroyapı elde edildiğinde ise ışık geçirgenliği olumsuz etkilenmektedir. Hem ışık geçirgenliği yüksek hem mekanik özellikleri iyi nihai seramikler üretmek en çok hedeflenen konulardan biridir. Son yıllarda ışık geçirgenliğini teorik seviyeye yakın tutup, tane boyutunu düşürürken aynı zamanda mekanik özelliklerin de istenen düzeyde tutulduğu çalışmalar yapılmıştır. Ancak bu çalışmalar genellikle geleneksel saydam polikristalin seramik üretim teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışmasında, polikristalin transparan itriya seramiklerinin katkısız, karbon kirlenmesini minimize etmek için Mo kaplı grafit folyo kullanarak, ve lantanoksit katkısı ile farklı sıcaklık ve sürelerde, farklı basınç rejimleri uygulayarak spark plazma sinterleme yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiş, elde edilen malzemelerin yapısal, optik ve mekanik özellikleri değerlendirilmiştir.

1.1 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının temel amacı, yüksek safiyette Y_2O_3 tozlarından hareketle, SPS tekniği ile farklı sinterleme sıcaklıkları ve süreleri, farklı molar yüzdelerde La_2O_3 katkıları ve farklı sinterleme basınçları ile transparan polikristalin Y_2O_3 seramikleri elde edilerek, sinterlenme sıcaklığı, sinterlenme süresi, katkı miktarı ve önbasınç miktarının malzemenin yoğunlaşmasına, mikroyapısına, mekanik ve ışık geçirgenliği özelliklerine etkilerinin belirlenmesidir. Bunun dışında ikincil olarak, karbon kontaminasyonunu önlemek için kalıplamada kullanılan grafit folyonun Mo ile kaplanması, ışık geçirgenliği ve mekanik özelliklerde bir iyileştirme sağlayıp sağlamayacağının değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Literatürde geleneksel sinterleme yöntemleri ve basınç destekli sinterleme tekniklerinden olan sıcak presleme (HP) ile üretilen transparan polikristalin Y_2O_3

seramikleri ile ilgili oldukça fazla çalışma olmasına rağmen, SPS ile üretilen polikristalin Y_2O_3 seramikleri üzerine yapılmış çalışmalar daha sınırlıdır. Yapılan çalışmaların çoğu tek basınç ve tek ısıtma hızı uygulanarak gerçekleştirilmiş, iki basamaklı basınç ve 3 basamaklı ısıtma rejimi kullanarak sinterleme gerçekleştiren çalışmalar sınırlıdır. Ayrıca literatürdeki lantanoksit katkısı ile üretilen polikristalin itriya seramikleri, SPS dışındaki diğer sinterleme yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu bakımdan SPS yöntemi ile üretilen lantanoksit katkılı itriya seramikleri, katkı miktarının optimizasyonunun yapılması, sinterleme sıcaklık ve süresinin belirlenmesi, elde edilen ışık geçirgenliği ve mekanik özellikleri ile SPS yöntemi ile üretilen katkısız ve lantanoksit katkılı itriya seramikleri için gelecek çalışmalara ışık tutacaktır. Literatürde SPS yöntemi ile üretilen spinel için önbasıncın sinterlenme üzerine etkilerini araştıran çalışmalar bulunmakta ancak polikristalin itriya için önbasıncın etkisini araştıran sınırlı sayıda çalışma olmasına rağmen çalışmamız dışında SPS ile üretilmiş seramikler için önbasıncın etkisini araştıran bir yayına rastlanmamıştır. Önbasıncın ışık geçirgenliği ve mekanik özelliklere etkisinin belirlenmesi ileriki çalışmalara ışık tutması beklenmektedir.

Belirtilen amaçlar doğrultusunda ulaşılmak istenen hedefler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Polikristalin Y_2O_3 seramiklerinin sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve önbasıncı gibi SPS üretim parametrelerinin belirlenmesi.
- Lantanoksit katkısı ile hem ışık geçirgenliği hem de mekanik özelliklerde iyileştirme sağlanması.
- Transparanlık üzerinde olumsuz etki yapan karbon kirliliğinin önlenmesi amacıyla kalıplama sırasında grafit folyo yerine Mo kaplı grafit folyo kullanılmasının ışık geçirgenliği ve mekanik özelliklere etkisinin belirlenmesi.

1.2 Literatür Araştırması

Çizelge 1.1’de literatürde farklı sinterleme yöntemleriyle üretilmiş transparan polikristalin itriya seramiklerine ait çalışmalar ve çalışmalara ait tane boyutları ve 700 nm dalga boyundaki doğrusal ışık geçirgenliği sonuçları özetlenmiştir [20].

Yoshida ve arkadaşları [21], 650-1100 °C aralığında 10 °C/dakika ısıtma hızı ile sinterleme yapmışlar ve 850 °C gibi düşük bir sinterlenme sıcaklığında bile %97’den

fazla yoğunlukta, yaklaşık 500 nm tane boyutunda itriya seramikleri elde etmişlerdir. Ancak optik saydamlık için bu yoğunluk değerleri oldukça düşük kalırken, sinterleme sıcaklıklarının daha yüksek olduğu SPS uygulamalarında daha iyi sonuçlar alındığı görülmektedir.

Yine Yoshida ve arkadaşları başka bir çalışmalarında [39], yüksek saflıkta nano boyutlu Y_2O_3 'ün katkı maddesi kullanılmadan, düşük sinterleme sıcaklıkları (850-1050°C) ve düşük ısınma hızlarının (2-50 °C/dakika) bir kombinasyonu ile SPS ile sinterlenebilirliğini araştırmışlardır. 950 °C sinterleme sıcaklığında ve 2 °C/dakika ısınma hızında, %99 rölatif yoğunluğa sahip ve 190 nm ortalama tane boyutuna sahip polikristalin bir Y_2O_3 üretilmiştir. 950 °C ve 1050°C'de 1 saat boyunca 2°C/dakika ısınma hızında sinterlenen numuneler, 400-800 nm dalga boyu aralığında %6-46 doğrusal geçirgenlik göstermiştir. Yapılan analizlerle, tane sınırı hareketliliğinin SPS tarafından önemli ölçüde artırıldığı ve atomik yapıyı tane sınırlarında değiştirdiğini göstermişlerdir. Y_2O_3 'ün geliştirilmiş sinterlenebilirliği, SPS tarafından aktive edilen hata reaksiyonlarından kaynaklanan artmış difüzyona atfedilmiştir [39].

2011'de, Zhang ve arkadaşları, düşük sıcaklıkta ve kısa termal döngülerde yoğun ve saydam itriya seramikleri üretmek için 300 MPa gibi çok yüksek bir basınçta 1050°C'de 1 saat süreyle SPS kullanarak basıncı 200-300 MPa arasında ısıtma hızını 20 °C/dakika tutmuş ardından 900 °C'de 3 saat havada tavlama yapmışlardır [20]. 300 MPa'da hazırlanan Y_2O_3 numunelerde 700 nm'de %68'lik doğrusal geçirgenlik elde edilmiştir. Bu değer, Yoshida ve arkadaşlarının [39] 80 MPa'da SPS ile ürettikleri itriyanın elde edilen 700 nm dalga boyunda %38 değerinden üstündür [20]. An ve arkadaşları tarafından da yine 1200 °C'de SPS ile 0,24 µm tane boyutuna ve 2000 nm'de %81,7 gibi çok yüksek ışık geçirgenlik değerine (teorik değer %99'u) sahip tam yoğun itriya seramikleri elde edilmiştir [40].

Çalışmalarında, 1100 °C'den 1200 °C'ye kadar çok düşük ısıtma hızları (~10 °C/dakika) ve sinterleme sıcaklığında bekletme süresi 45 dakika olarak kullanılmıştır. Saydam itriya seramiklerin SPS kullanılarak üretimi üzerine birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen, çoğu ticari itriya nanotozları üzerine odaklanmış ve SPS süreçlerinde düşük ısıtma hızı ve yüksek sinterleme süresi (>45 dakika) kullanmışlardır [40].

Çizelge 1.1 : Farklı yöntemlerle üretilmiş itriya saydam seramiklerinin tane boyutları ve 700 nm’deki doğrusal ışık geçirgenliği değerleri [20].

Sinterleme yöntemi	Sinterleme parametreleri	Tane boyutu,µm	Doğrusal ışık geçirgenliği %	Referans
Basıncsız Sinterleme	1: Toz hazırlama 2: 1450 °C/ 0 saat/ hava 3: 900 °C/ 20 saat/ hava 4: 1700 °C/ 4 saat/ vakum	25	78	[41]
Basıncsız Sinterleme + HIP	1: Toz hazırlama 2: 1500 °C/ 0 saat/ vakum 3: 1400 °C/ 20 saat/ vakum 4: 1400 °C/ 3 saat/ Ar/ HIP/206 MPa	0,3	74	[6]
Basıncsız Sinterleme + HIP	1: Soğuk pres/ 632 MPa/ 30 dk 2: 1600 °C/ 2 saat/ hava 3: 1650 °C/ 6 saat/ Ar/ HIP/ 203 MPa	21,5	45	[9]
Basıncsız Sinterleme + HIP	1: Soğuk izostatik pres/ 200 MPa/30 dk 2: 1600 °C/ 3 saat/ vakum 3: 1500 °C/3 saat/vakum/ HIP/ 200 MPa	70	29	[42]
Basıncılı Sinterleme	1: Toz hazırlama 2: Soğuk izostatik pres/ 200 MPa 3: 1700 °C/2 saat/vakum	20	38	[43]
SPS	1:1050 °C/1saat/vakum/80 MPa/ 2 °C/dakika ısıtma hızı	0,4	38	[39]
Yüksek sıcaklık SPS	1:1050 °C/1saat/vakum/200-300 MPa/ 20 °C/dakika ısıtma hızı	0,4	68	[20]
SPS	1:1100 °C-1600 °C/5 dk/vakum/10-100 MPa/ 10 °C/dakika ısıtma hızı	0,24-1,97	81,6	[40]
SPS	1:1200 °C-1600 °C/ 20 dakika/vakum/100 MPa/ 100 °C/dakika ısıtma hızı	0,53	82,66	[17]
SPS	1:650 °-1050 °C/20 dakika/vakum/ 83 MPa/ 10 °C/dakika ısıtma hızı	0,5	-	[21]
SPS+HIP	1:1500° C/15 dakika/vakum/ SPS 2: 1700 °C/ 200 MPa/ 2 saat/ Ar/ HIP	40	40	[18]
SPS	1:1200-1600 °C/ 20 dakika/vakum/ 100 MPa /100 °C/dakika ısıtma hızı	0,58	11-54	[44]

Razavi ve arkadaşlarının çalışmasında ise nanotozlar kullanılarak, 100 MPa basınçta, 100 °C/dakika gibi yüksek bir ısıtma hızı ve 20 dakika gibi düşük sinterleme süresinde 1200 °C ile 1600 °C arasındaki sıcaklıklarda SPS kullanılarak saydam itriya seramikleri üretilmiştir [17]. Geçirgenlik özelliklerini iyileştirmek ve optimum sinterleme koşullarını bulmak için sinterleme sıcaklıklarının etkilerini incelemişlerdir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça, 1500 °C’ye kadar yoğunlaşma meydana geldiği, itriya

seramiğin ortalama tane boyutunun önce arttığı ve sonra belirgin bir şekilde azaldığı, 1500 °C’de en yüksek yoğunluğu %99,58’e ve en düşük ortalama tane boyutunun 0,53 µm’ye, 3-5 µm aralığında yaklaşık %80 geçirgenlik değerlerine ulaşıldığı bildirilmiştir [17].

Mingsheng ve arkadaşları [18], SPS ve HIP yöntemlerini birlikte kullanarak itriya saydam seramiği elde etmişlerdir. Katkısız tozları, 1500 °C’de farklı ısıtma hızları ile 15 dakika SPS işleminden sonra 200MPa’da 1700 °C’de 2 saat HIP işlemine tabi tutularak, görünür bölgede %40, kızılötesi bölgede %70 ışık geçirgenliğine ulaşılmış, sinterlemede HIP’den daha çok SPS koşullarının nihai sonucu etkilediği belirtilmiştir.

SPS tercih edilen bir sinterleme yöntemi olsa da işlemi izleyen bir ısıtma işlemi gerekmektedir. Bu işlem sadece kusurları ve gri rengi ortadan kaldırmakla kalmaz, aynı zamanda kızılötesi iletimi artırır [45]. Zhang ve arkadaşları [20], itriya tozunu konsolide etmek için yüksek basınçlı SPS ile sentezledikleri gri gövdeleri 900 °C’de 3 saat boyunca ısıtarak hafif bir renk değişimi ve doğrusal geçirgenlikte artış gözlemlemişlerdir.

An ve arkadaşları [40], ısıtma işleminin SPS ile üretilen itriyanın doğrusal geçirgenliği üzerine etkisini incelemişlerdir. İtriya numunelerini 850-1150 °C arasında 6 saat boyunca ısıttıklarında geçirgenlikte önemli bir artış gözlemlemişler, 1050 °C’deki ısıtma işleminin geçirgenlik açısından en iyi sonucu verdiğini belirtmişlerdir.

Ahmadi ve arkadaşları [44], SPS ile 1200-1600 °C’de ürettikleri itriya seramiklere 1200 °C’de 10 saat boyunca havada ısıtma işlemi uygulamışlardır. En iyi doğrusal ışık geçirgenliği sonucunu 1500 °C sinterleme sıcaklığında 400-800 nm dalga boyunda %11-54 arası, 3-5 µm dalga boyu aralığında yaklaşık ise %80 olarak elde etmişlerdir. Çalışmalarında ilk olarak panç, numune ve kalıp arasındaki iyi elektrik akımını sağlamak için 2 MPa’lık bir ön basınç, daha sonra 1100 °C’den sinterleme sıcaklığına kadar hedef basınç olan 100 MPa uygulanmıştır.

Wang ve arkadaşları [46], iki basamaklı bir basınç profiliyle SPS sistemi ile sentezledikleri spinelde, önbasıncın optik özelliklere etkisini incelemek üzere, 5-10-20-30-50 MPa ön basınçlarla 1250 °C’ye kadar gelip, basıncı 100 MPa’a yükselterek 1350 °C’de sinterleme yapmışlardır. Sonuç olarak, 5 MPa önbasınç ile sinterledikleri numunelerde en iyi optik geçirgenliğe ulaşmışlardır. Talimian ve arkadaşları [47] transparan spinelin iki basamaklı SPS ile sentezi üzerine yaptıkları çalışmada, kritik

sıcaklık aralığında (1150 °C-1250 °C) basınç uygulamanın karbon kirlenmesini önleme, sinterlenmiş gövdelerin homojenliğini artırma ve kalıntı kusurları giderme konusunda çok etkili olduğunu belirtmişlerdir [47]. Spinel için yapılan çalışmalara benzer bir şekilde, transparan itriya için de iki basamaklı basınç sisteminin SPS ile uygulandığı çalışmalar mevcuttur. Furuse ve arkadaşları, Yb-katkılı Y_2O_3 'ün 900 °C ile 1200 °C arasında 82,7 MPa basınçta SPS'e tabi tutarak teorik geçirgenliğe yakın mükemmel saydamlık elde etmişler, yüksek sıcaklıkta yüklenen basıncın optik geçirgenliği etkili bir şekilde artırdığını belirtmişlerdir [48].

Nanko ve arkadaşları SPS yöntemi ile iki aşamalı bir ısıtma profili uygulanarak, Al_2O_3 seramiklerinin yoğunlaşma ve ışık geçirgenliğinin artırılabilceğini göstermiştir [49]. Çalışmalarında, ilk aşama sıcaklığı ikinci aşama (ana) sıcaklıktan düşük olduğunda yeterli yoğunluğa minimal tane büyümesi ile ulaşıldıktan sonra, ikinci aşama sıcaklığında kalıntı kusurların giderilerek yeterli yoğunluk ve mükemmel saydamlığın elde edilebileceği rapor edilmiştir [49].

Lee ve arkadaşları [50], SPS teknolojisini kullanarak, iki aşamalı bir basınç ve sıcaklık profili ile transparan Y_2O_3 seramiklerinin üretimini başarıyla gerçekleştirmişler, tek aşamalı profilde %63,1 olan ışık geçirgenliğini iki aşamalı profil ile %80,6'ya yükseltmişlerdir. 800 °C-1250 °C aralığında 80 MPa basınç uygulayan iki aşamalı basınç profili, 1250 °C'de 60 dakika ve 1500 °C'de 20 dakika şeklinde iki aşamalı ısıtma profili ile ilerledikleri SPS sürecinin çekilme davranışını iyileştirdiği, yeterli yoğunlaşmayı elde etmenin yanı sıra tane ve gözenek büyümesi gibi aşırı büyümeyi bastırma etkisine sahip olduğu bildirilmiştir [50].

Transparan polikristalin itriya seramiklerinin katkılandırılması ve katkıların sinterleme davranışına, optik, mekanik, termal özelliklere etkisinin incelenmesi üzerine literatürde oldukça geniş çalışmalar bulunmaktadır. Bu literatür çalışmaları Bölüm 4.6'da detaylı olarak verilmiştir.

1.3 Tezin Kapsamı ve Hipotez

1.3.1 Tezin kapsamı

Bu tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalar beş ana setten oluşmaktadır:

- İlk sette, katkısız itriya nanotozlarının farklı sıcaklıklarda spark plazma sinterlenmesi ile polikristalin itriya seramikleri üretilmiş, artan sinterleme

sıcaklıklarının spark plazma sinterleme özellikleri, mikroyapı, ışık geçirgenliği, sertlik ve kırılma tokluğu özelliklerine etkileri incelenmiştir.

- İkinci sette, karbon kontaminasyonunu önlemek için Mo kaplı grafit folyo kullanılarak, katkısız itriya nanotozlarının farklı sıcaklıklarda spark plazma sinterlenmesi ile polikristalin itriya seramikleri üretilmiş, artan sinterleme sıcaklıklarının spark plazma sinterleme özellikleri, mikroyapı, ışık geçirgenliği, sertlik ve kırılma tokluğu özelliklerine etkileri incelenerek grafit folyo kullanılarak yapılan deneylerle kıyaslanmıştır. incelenmiştir.
- Üçüncü sette, katkısız itriya nanotozlarının artan sinterleme sürelerinde spark plazma sinterlenmesi ile polikristalin itriya seramikleri üretilmiş, artan sinterleme sürelerinin spark plazma sinterleme özellikleri, mikroyapı, ışık geçirgenliği, sertlik ve kırılma tokluğu özelliklerine etkileri incelenmiştir.
- Dördüncü sette, itriya nanotozlarının, farklı konsantrasyonlarda (molce %4, %7, %10) La_2O_3 ile katkılandırılarak spark plazma sinterlenmesi ile polikristalin itriya seramikleri üretilmiş, artan katkı konsantrasyonunun spark plazma sinterleme özellikleri, mikroyapı, ışık geçirgenliği, sertlik ve kırılma tokluğu özelliklerine etkileri incelenmiştir.
- Beşinci sette, katkısız itriya nanotozlarının farklı önbasınçlar uygulanarak spark plazma sinterlenmesi ile polikristalin itriya seramikleri üretilmiş, artan önbasıncın spark plazma sinterleme özellikleri, mikroyapı, ışık geçirgenliği, sertlik ve kırılma tokluğu özelliklerine etkileri incelenmiştir.

Elde edilen son ürünlerin faz tayinlerinde X-ışınları difraksiyonundan (XRD) yararlanılmış, mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu, doğrusal ışık geçirgenliği ölçümleri yapılmıştır.

1.3.2 Hipotez

Yapılan literatür araştırmaları sonucunda belirlenen hipotez aşağıdaki gibidir:

- SPS tekniği kullanılarak yüksek transparanlığa sahip Y_2O_3 üretiminin gerçekleştirilmesi, transparanlık üzerinde olumsuz etki yapan karbon kontaminasyonlarının giderilmesi amacıyla kalıplama sırasında grafit folyo

yerine Mo kaplı grafit folyo kullanılmasının ışık geçirgenliğini iyileştirmesi beklenmektedir.

- İyon yarıçapı Y^{+3} 'dan ($0,9\text{\AA}$) daha büyük olan La^{+3} ($1,032\text{\AA}$) sebebiyle, artan La_2O_3 katkılarları ile tane büyümesini geciktirerek gözeneklerde azalmaya ve iyileşmeye giderek teorik ışık geçirgenliğine yakın ışık geçirgenliğinde transparan itriya seramiklerinin üretilmesi beklenmektedir.
- SPS'deki hızlı yoğunlaştırma süreci ile ilişkilendirilen dislokasyon yoğunluğunu azaltmak için iki aşamalı bir basınç profili kullanılarak ışık geçirgenliği değerlerinde iyileşme beklenmektedir.



2. TRANSPARAN (SAYDAM) SERAMİKLER

Optik anlamda saydamlık; belli bir dalga boyundaki ışığın bir malzeme ile etkileşimi sırasında, malzemenin saçılma olmaksızın ışık geçirme kabiliyetlerinin ölçüsü olan fiziksel bir özelliktir ve doğrusal geçirgenlik olarak ifade edilir [51].

Geleneksel optik saydam malzemeler genellikle cam, polimerler ve alkali hidritleri içerir ve endüstrilerde ve günlük yaşamda yaygın olarak kullanılmışlardır. Bununla birlikte, bu malzemeler genellikle göreceli olarak zayıf mekanik dayanıklılığa sahiptir ve bazen yetersiz kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip olabilirler. Daha da önemlisi, geleneksel saydam malzemeler kızılötesi (IR) aralığında güçlü bir emilime sahiptir, bu da onları bu spektral aralıktaki uygulamalar için uygun olmayan hale getirir. Ayrıca, genellikle düşük ergime sıcaklıklarına sahiptirler (<600 °C), bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kullanım için uygun değildirler. Bu sebeplerle yüksek sıcaklık ve aşındırıcı ortamlar gibi zorlu koşullarda çalışan uygulamalar için kullanılabilen yeni saydam malzemelerin geliştirilmesi gerekmiştir [5].

Malzeme üretimindeki teknolojik ilerlemelerle birlikte, bazı bileşiklerin tek kristalleri yeni saydam malzemeler olarak ortaya çıkmıştır. Kızılötesi pencereler için safir (Al_2O_3), lazerler için YAG (itridyum garneti $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) ve elektro-optik için PZN-PT (kurşun çinko niyobat-kurşun titanat) gibi tek kristal malzemeler, geleneksel saydam malzemelerde karşılaşılan çoğu soruna çözüm olmuştur. Ancak tek kristallerin büyütülmesi karmaşık ve büyük tesisleri gerektirir ve çok zaman alır. Bu nedenle maliyetin düşünülmediği durumlarda kullanılan pahalı ürünler için daha uygundur. Ayrıca, büyütülmüş tek kristaller genellikle kafes yapılarına daha fazla ve işleme koşullarına daha az bağlı olarak belirlenen şekillere sahiptir. Bu nedenle polikristalin tek kristallerin belirli uygulama gereksinimlerini karşılamak için işlenmesi zordur. Tek kristallerin diğer sorunları arasında büyük ölçekli üretim zorluğu ve bazı malzemelerin mekanik kırılabilirliği bulunmaktadır. Bu açıdan polikristalin saydam seramikler giderek daha önemli hale gelmektedir. Polikristalin saydam seramikler, tek kristallere göre maliyet etkinliği, büyük ölçekli üretim, şekil kontrolünün yapılabilirliği ve daha iyi mekanik özellikler gibi çeşitli avantajlara sahiptir [5].

Tek kristallerden farklı olarak, polikristalin seramikler ışığı saçabilen çeşitli bölgelere sahiptir. Bunlar genellikle tane içindeki ve tane sınırındaki artık gözenekler, tane sınırları, ikincil fazlar (katkı maddeleri), tane sınırlarında ve çift kırılmalı malzemelerden gelen çift kırınım gibi çeşitli bölgeleri içerir. Seramiklerin saydamlığı için en önemli faktör gözenekliliktir. Bir gözenek yüzeyi, çok farklı optik özelliklere sahip fazlar arasında bir sınırdır ve bu nedenle ışığı yoğun bir şekilde yansıtır ve kırar. Birçok gözenek seramiği opak yapar. Gözenekler tane arası veya tane içi olabilir. Tane içi gözeneklerin giderilmesi, mikron altı boyutta olsalar bile, tane arası gözeneklerin ortadan kaldırılmasından daha zor ve çok daha uzun bir süreçtir. Tane arası gözenekler tane sınırlarında bulunur ve boşlukların çekim alanı olarak işlev görerek bunların giderilmesini daha kolay hale getirir [5].

Seramikler, tanelerden ve tane sınırlarından oluşur. Eğer taneler ile tane sınırları arasında özellikler arasında fark varsa, aralarındaki ara yüzler ışığın saçılma noktaları haline gelecektir. Saydam olabilmek için, taneler ile tane sınırları arasındaki optik davranış farkı en aza indirgenmelidir. Saydam seramikler, opak seramiklere göre daha belirgin tane sınırlarına sahiptir. Tane sınırlarında ikinci bir fazın bulunması genellikle opaklığın en yaygın nedenidir. Bu nedenle, saydam seramikler üretmek için yüksek saflıkta ham madde kullanmak ve işleme sırasında herhangi bir olası kirlenmeyi önlemek gereklidir. Ayrıca, katkı maddeleri seçerken dikkatli olunmalıdır. Örneğin, katkı maddelerinin miktarı mümkün olduğunca düşük olmalıdır, böylece ana fazla tamamen çözünecekleri ve ikinci fazların bulunmadığı katı bir çözelti oluşturacaklardır [5].

Kristal yapısı, bir seramiğin optik olarak saydam olup olamayacağını belirlemede önemli bir rol oynar. Optik anizotropik kristallere sahip seramiklerde, ışığın bir taneden diğerine geçişinde sınırlarda ek bir ışık saçılması meydana gelir. Bu nedenle, saydam seramikler genellikle izotropik olan ve MgO , Y_2O_3 , YAG ve $MgAl_2O_3$ (spinel) gibi kübik kristal yapısına sahiptir [5].

Bu içsel faktörlerin yanı sıra, seramik malzemenin saydamlığını etkileyen kalınlık ve yüzey işleme gibi dış faktörler de vardır. Pürüzlü bir yüzey, önemli bir dağılımlı saçılmayı ifade eder, bu nedenle örnek yüzeyi mümkün olduğunca düzgün olmalıdır. Genellikle, kalınlık arttıkça saydamlık azalır. Kalınlığa bağlı olmayan saydamlık, malzemenin teorik çizgisel geçirgenlikte maksimumuna ulaştığında mümkün olur [5].

Özetle, transparan polikristalin seramikleri geliştirmek için izlenen strateji, ışığın tüm olası saçılma noktalarını ortadan kaldırmaktır. Bu da, yüksek yoğunluk ($>$ teorik yoğunluğun %99,9'u), tane sınırlarında gözeneklerin olmaması veya var olan gözeneklerin boyutunun ışığın dalga boyundan çok daha küçük boyutlara sahip olması, tane sınırlarında ikincil fazın (katkı madde veya cam fazı) olmaması (taneler ile tane sınırları arasında optik özelliklerde ihmal edilebilir fark), küçük tane boyutu (görünür ışığın dalga boyu ile karşılaştırıldığında) ve homojen boyut dağılımı, izotropik kristal yapı ve yüksek yüzey kalitesi ile mümkündür [3], [5], [12], [14], [52].

Bu kavramlardan ve stratejilerden ilerleyen bölümlerde detaylı olarak bahsedilecektir.

2.1 Saydam Polikristalin Seramiklerin Gelişimi ve Kullanım Alanları

İlk polikristalin saydam seramik tam yoğun polikristalin α -Al₂O₃, Lucalox'dur (translucent aluminum oxide anlamına gelen kısaltma). Seramik bilimi açısından, Lucalox gelişimi sinterleme anlayışının büyük bir sıçrama yaptığı bir dönemde meydana gelmiştir. Sinterleme teorisinin bazı aydınlarının, özellikle de R. L. Coble'ın, Lucalox hikayesine doğrudan katıldığı gözlemlenmiştir. Deneysel gözlemleri sinterleme modelleri ile birleştirerek geliştiriciler, anormal taneler arası büyümenin uygun katkı maddeleri ile azaltılabildiğini, MgO'un en etkili katkı maddesi olduğunu belirlemişlerdir. 1956 civarında başlayan çalışmalar, 1959'da gözeneksiz, yüksek derecede saydam bir alümina elde edilmesini sağlamıştır. O dönemde Lucalox ürünü, nispeten makul bir iletim ile mükemmel yüksek ısıya dayanıklılığı, termal şoka karşı makul direnç ve yaklaşık 1200 °C'de yüksek basınçlı sodyum buharının kimyasal saldırısına karşı artırılmış direnç gibi özellikler göstermiştir. Lucalox, yüksek basınçlı sodyum oksit buharının floresansına dayalı sokak lambalarının tasarlanmasına olanak tanımıştır. Alümina ile mümkün olan yüksek basınç ve sıcaklık, lambalara olağanüstü parlaklık vermiştir. Bu cihaz saydam seramiği bir anahtar bileşen olarak içeren ilk cihaz olup, ilk olarak 1966'da pazarlanmış ve büyük ticari başarı elde etmiştir. 1990 yılına, yaklaşık 500 milyon dolar değerinde bu lambalardan satılmıştır. Lucalox'un ortaya çıkışı ve ardından ticari başarısı hemen saydam seramiklere büyük ilgi uyandırmıştır. Yeni malzemeler ve işleme yaklaşımları, önemli temel bilgilerle birlikte yeni saydam polikristalin seramikler geliştirme çabalarına yol açmıştır. Lucalox'tan sonra laboratuvar ölçeğinde geliştirilen saydam seramikler arasında magnezyum oksit (MgO) ve magnezyum florür (MgF₂) (1962), perovskit kurşun zirkonat titanat (PLZT,

$\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) (1967) ve magnezyum spinel (MgAl_2O_4) (1969) gibi ilk örnekler verilebilir. Bu malzemeler alüminadan farklı olarak kübik kafes yapısına sahip olup bu nedenle cama yakın yüksek iletim seviyelerine izin verirler. Daha sonraki yıllarda alüminyum oksinitrür (ALON) malzemeleri geliştirilmiştir. 1990'ların başlarında Nd: YAG olarak kısaltılan Neodyum-katkılı itriyum-alüminyum garnet ($\text{Nd: Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) ve özel merceklerin üretimine izin veren saydam zirkonya (ZrO_2) üretilmiştir. 1960'larda başlayan bu ilerleme, çoğunlukla hükümetin finansal desteği altında General Electric, Avco, Raytheon, Eastman-Kodak, Alpha ve Motorola gibi Amerikan özel şirketlerinin ve Sandia, North Carolina State University ve Missouri-Rolla Üniversitesi gibi ulusal araştırma kuruluşlarının çabalarıyla elde edilmiştir. 1980'lerden itibaren dünya genelinde en dikkat çeken sonuçlar, Japonya, Almanya, Fransa, Rusya, İtalya, Polonya, Çin, Singapur ve İsrail gibi ülkelerde elde edilmiştir [52].

Her malzemenin kendi özgün yapısı ve spektral olmayan özellikleri vardır, bu da saydam polikristalin seramiklerin kullanıldığı uygulama aralığını genişletmelerine olanak tanımış, camlar veya tek kristallerden daha çekici hale gelmesine sebep olmuştur. Örneğin, magnezyum spinel, zırh pencereleri ve IR sensör koruma kapakları için tercih edilirken; PLZT atomik patlama flaşına karşı koruma sağlayan koruyucu gözlüklerin üretimine olanak tanımıştır. Kalsiyum florür (CaF_2), YAG ve itriya (Y_2O_3) gibi malzemeler, uygun simetri ve boyutlu kristallografik noktalarda nadir toprak (RE) tipi katyonları barındırmayı başarmıştır. Bu da fosforlar, sintilatörler ve yapay mücevherlerin üretimine olanak sağlamıştır. Çinko sülfür (ZnS), 8-14 μm aralığında çalışan ışık sensörleri için iyi bir pencere olarak işlev görmüş, hatta orta hızda uçan uçakların ileriye bakan IR kameraları için kubbe kapakları olarak dayanıklı bir malzeme olarak kullanım yeri bulmuştur [52].

Işık geçirgenliğine sahip seramikler için tane sınırlarında ışığın çoklu saçılmasını engellediği için kübik yapı gibi izotropik kafes yapısı gereklidir [14]. Bu kafes yapısına sahip birçok transparan polikristalin seramik vardır. Bunlar genel olarak Y_2O_3 (itriya), Sc_2O_3 (skandiya), Lu_2O_3 (lutetiya), ve MgO (magnezya) gibi basit oksitleri, YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet), YAM (itriyum alüminyum monoklinik), YAP (itriyum alüminyum perovskit) gibi garnetleri, MgAl_2O_4 (Spinel) gibi kompleks oksitlerdir. Bunun yanında tetrahedral kafes yapısında PLZT (kurşun lantan çinko titanyumoksit) gibi elektro-optik ferroelektrik seramikler, PMN ($\text{Pb (Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}) \text{O}_3$) seramikler, ortorombik yapıdaki müllit ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) seramikler de transparan polikristalin

seramikler arasındadır. Çinko spinel, $ZnAl_2O_4$, Lu_2NbO_7 gibi yeni nesil oksit seramikler, $BaAl_4O_7$ gibi camlardan elde edilen seramikler, AlN (aluminyum nitrid) seramikleri, SiAlON ve yine kübik kafes yapısına sahip ALON($Al_{23}O_{27}N_5$) seramikleri transparan seramiklere örnektir. Bu seramikler, katı hal lazerler, elektro-optik cihazlar, X-ışını tarama cihazları ve termal iletken bileşenler gibi uygulamalar için geliştirilmiş ve ticarileştirilmiştir [53].

Katı hal lazerlerdeki başlıca uygulamaların yanı sıra saydam seramikler; aydınlatma, sintilatörler, zırhlar, optik cihazlar, elektro-optik cihazlar ve biyomalzemeler de dahil olmak üzere çeşitli diğer uygulamalarda da kullanılmıştır. Bu uygulamaların hepsi yüksek optik iletim gerektirir, bazı durumlarda ise zırh uygulamalarında olduğu gibi yüksek mekanik dayanıklılık da önemlidir. Daha önce belirtildiği gibi, mekanik dayanıklılık saydam seramiklerin tane boyutu ve boyut dağılımı ile yakından ilişkilidir. Tane boyutunu azaltmak, seramik malzemelerin mekanik performansını artırmak için temel bir stratejidir [53].

Savunma sanayiinde önemli kullanımı olan saydam zırh, patlama veya balistik tehditlerden koruma sağlamak amacıyla tasarlanmış saydam malzemelerin fonksiyonel bir sistemidir. Saydam zırhın saha performansı, yalnızca yapısal bütünlüğü değil, aynı zamanda görünür bölgeden kızılötesi bölgeye kadar olan yüksek derecede doğrusal iletimi de içeren, tasarlandığı zorlu çevrelerde belirlenir. Bu benzersiz malzeme sınıfı, askeri kara araçlarının rüzgarlıklarından ve yan camlarından, VIP zırhlı araçlardan, savaş dışı isyan yüz kalkanları/şemsiyelerine, patlayıcı imha ekipmanlarından, füze kubbelerine ve gece görüş gözlüklerine kadar geniş bir uygulama yelpazesi içinde kullanılır. Uygulamalar, ayrıca kızılötesi sıcaklık sensörleri, optik fiber bileşenleri, lazer ana (host) malzemeleri, yüksek basınçlı ark lambaları için kapsüllendirme, bilgisayarlı tomografi tarayıcıları için sintilasyon sayıcıları, yarıiletkenlerde kuvars ve safirin alternatifleri, çizilmeye dayanıklı yüzeyler, saat camları ve sentetik opaller ve yakutlar gibi sivil sektörlere de genişletilir [54]. Ancak bu malzeme sınıfı ile ilgili gözden kaçırılmaması gereken bir nokta vardır ki bu da zırh uygulamalarında sadece ışık geçirgenliği değil mekanik dayanım özelliklerinin de göz önünde bulundurulması gerekliliğidir. Sertlik, seramik zırhın balistik performansını belirleyen baskın bir özelliktir. Çalışmalar, seramiklerin Vickers sertliğinin balistik performanslarıyla sadece korelasyon içermeyeceğini göstermiştir. Balistik performans ile sertlik ve dayanıklılık arasında bir ilişki

önerilmiştir. Sertlik, bir malzemenin balistik performans potansiyelini belirlerken, dayanıklılık aynı şeyi elde etmek için önemlidir. Bu nedenle, kırılma tokluğu (kırılmaya karşı gösterilen direnç) balistik performansı elde etmek için önemli bir özellik olarak kabul edilir. Optimum balistik verimliliği elde etmek için sertlik ve kırılma tokluğu arasında bir denge sağlanmalıdır [54].

2.2 Saydamlık ve Temel Kavramları

Bu bölümde saydamlık kavramını anlayabilmek için optik, ışık ve elektromanyetik spektrumla ilgili temel bazı terimlerden bahsedilecektir.

Birçok doğal veya insan kaynaklı fiziksel süreç, farklı miktarlarda enerji taşıyan ve özellikle farklı dalga boyları veya frekanslar sergileyen elektromanyetik dalgaların yayılması veya emilimi ile eşlik eder. Söz konusu dalga boyu aralığı elektromanyetik radyasyon spektrumu olarak adlandırılır [52]. Elektromanyetik radyasyonun (EMR) spektrumunun genel dalga boyu aralığı Şekil 2.1’de verilmiştir, insan gözünün hassas olduğu alan, yani görünür alan, şeklin alt kısmında genişletilmiştir [52].

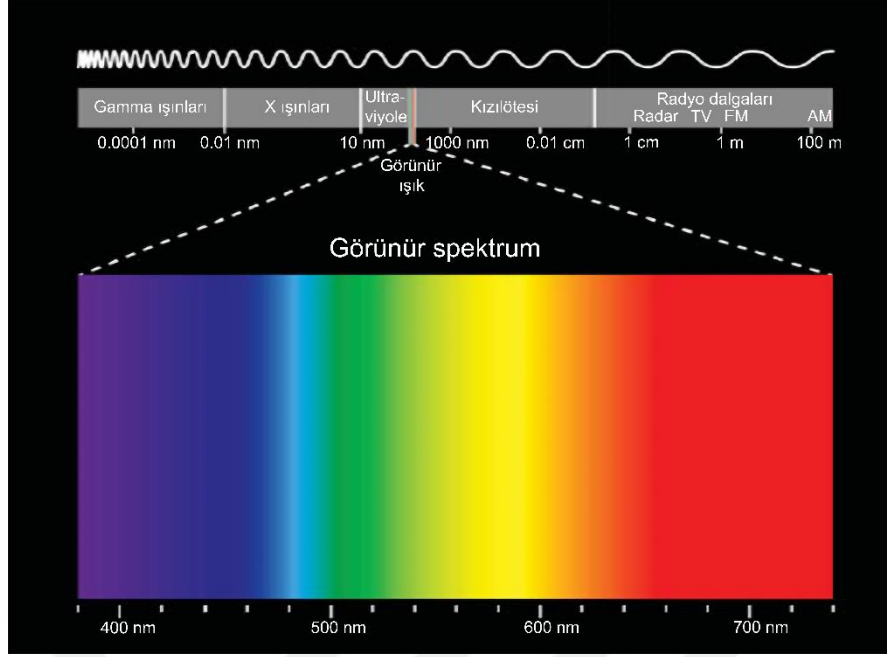
Malzemeden yayılan dalga veya parçacık formundaki enerji veya ışımaya foton denir. Fotonların en önemli karakteristik özellikleri, enerjisi E , dalgaboyu λ ve frekansı f ’dir [55].

$$E = hf = hc/\lambda \quad (2.1)$$

c : ışık hızı ($3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$), h : Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$)

Denklem 2.1’den de anlaşıldığı üzere foton ister dalga ister parçacık olsun dalgaboyu ve frekansı karakteristiktir [55].

Elektromagnetik spektrumdan da görüldüğü üzere gamma ve X ışınları çok kısa dalga boyundadır ve çok yüksek enerjiye sahiptirler. Mikrodalga ve radyo dalgaları çok düşük enerjiye sahiptirler. Ultraviyole (UV) 100-380 nm dalga boyunu, görünür ışık 380-750 nm dalga boyu alanı ile elektromagnetik spektrumun çok dar bir alanını kapsarken, infrared (IR) 750 nm -1000 μm ’lik dalga boyunu kapsamaktadır [55].

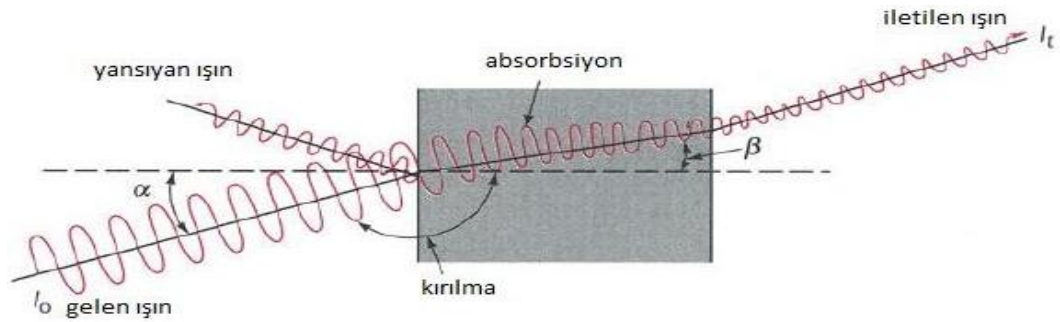


Şekil 2.1 : Elektromanyetik radyasyonun spektrumunun genel dalgaboyu aralığı [52].

Işık bir malzemeye vurduğunda, malzeme ile birkaç farklı şekilde etkileşime girebilir. Bu etkileşimler hem ışığın dalga boyuna hem de malzemenin doğasına yakından bağlıdır. Işık, saydam malzeme ile Şekil 2.2'deki gibi etkileşimde bulunabilir [5], [51], [52]. I ışık şiddetini ifade etmek üzere; bu ilişki denklem 2.2 ile açıklanmaktadır [55].

$$I_0 = I_R + I_S + I_A + I_T \quad (2.2)$$

Şekil 2.2'de görüldüğü gibi gelen ışının (I_0), şiddetinin bir kısmı yansiyabilir, bir kısmı absorbe edilebilir, bir kısmı da iletilebilir veya ışın malzemedan çıkarken saçılarak çıkabilir. Işık geçirgenliği gelen ışının karakteristik özelliğinin yanında malzemenin kristal yapısına, mikroyapısına ve kalınlığına bağlıdır.



Şekil 2.2 : Saydam malzeme-ışık ilişkisi [5], [51].

R: gelen ışığın herhangi bir yüzeyden yansıması, S: ışığın malzemenin içine girerek saçılması, A: ışığın malzemenin içine absorpsiyonu I_R : yansıyan ışının şiddeti, I_A : absorbe olan ışının şiddeti, I_S : saçılan ışının şiddeti, I_T : iletilen ışının şiddeti olmak üzere; tek fazlı bir malzeme için ışık geçirgenliği (T) denklem 2.3’de verilmektedir.

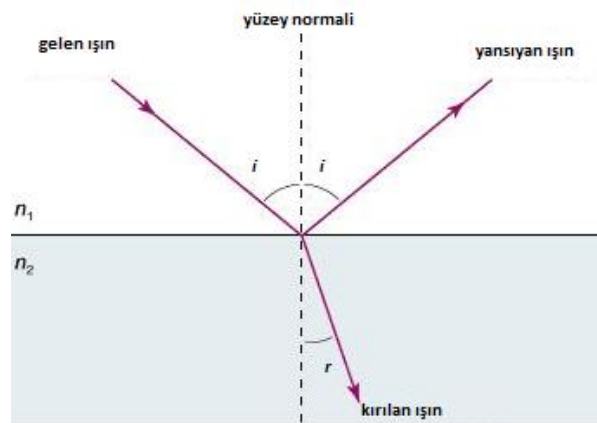
$$T = I_T / I_0 \quad (2.3)$$

Işık bir ortamdan diğer bir ortama geçerken ışığın hızı ve yönü değişir buna kırılma denir. Bir malzemenin kırılma indisi (η) ışığın vakumdaki hızının (c), malzeme içindeki hızına (v) oranı olarak tanımlanır. Bu ilişki denklem 2.4’de verilmektedir.

$$\eta = c/v \quad (2.4)$$

Şekil 2.3’de görüldüğü gibi ışık bir ortamdan diğer bir ortama geçerken ışığın hızı ve yönü değişir, kırılmaya uğrar. Gelen foton iletilirken malzemenin elektronlarının polarizasyona uğramasına sebep olur ve polarize malzemeye etkileşen foton enerjisinin bir kısmını kaybeder ve malzeme içindeki hızı (v) düşer ve ışınların malzemeye girdiğindeki yönü değişir [56].

Saydam malzemelerde, makroskopik açıdan fotonların davranışı denklem 2.5’de verilen Snell Kanunu’nu takip eder. v_1 ve v_2 ışığın 1 ve 2 ortamlarındaki hızını, η_1 ve η_2 kırılma indislerini, i gelen ışının, r kırılan ışının malzeme yüzeyin dik normalle yaptığı açığı ifade etmektedir.



Şekil 2.3 : Farklı kırılma indisine sahip ortamlarda ışığın kırılması [57].

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin r}{\sin i} = \frac{v_1}{v_2} \quad (2.5)$$

Kırılma indisi dalga boyuna ve kristalografik yönere bağlıdır. Kübik simetriye sahip malzemeler için kırılma indisi önemli bir biçimde değişiklik göstermemektedir.

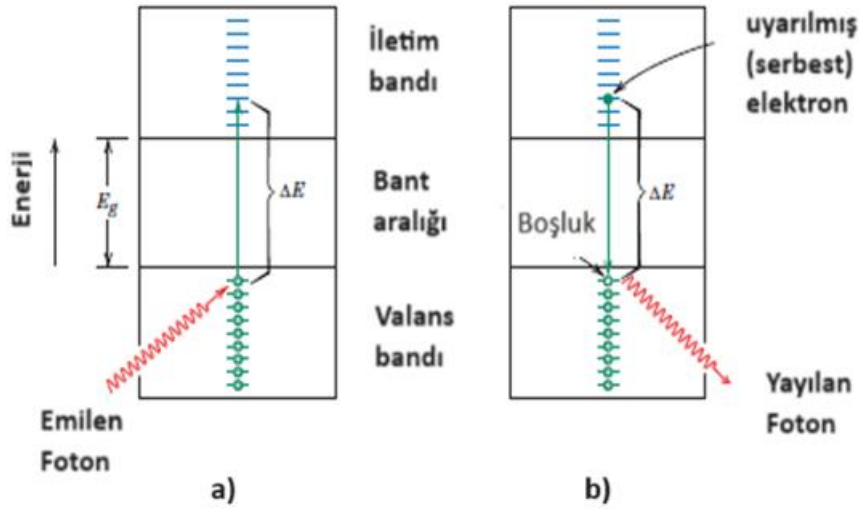
$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sin i}{\sin r} = \sqrt{\kappa} \quad (2.6)$$

c : ışığın vakumdaki hızı, v : ışığın malzemedeki hızı, n : kırılma indisi, κ : malzemenin dielektrik sabiti olmak üzere denklem 2.6'da kırılma indisi ifade edilmektedir.

Kırılma malzemenin yoğunluğu arttıkça artar. Kırılma indisi malzemenin yapısına bağlıdır ve yapıdaki değişikliklere göre farklılık gösterir, sabit değildir, fotonun frekansı ve dalga boyu ile değişir. Eğer absorblanan ışık tekrar yayılırsa buna floresans denir. Genellikle düşük enerjide meydana gelir [56].

Makroskobik ölçekte, incelenen boyutlar fotonun dalga boyundan çok daha büyük olduğunda, fotonların davranışı Snell'in yasasını izlerken, yarı saydamlık ışığın geçmesine izin veren bir optik özellik olmasına rağmen makroskobik ölçekte Snell'in yasasını zorunlu olarak takip etmez. Bu durumda, fotonlar içsel olarak veya indis değişikliği olan ara yüzlerde saçılabilir. Yarı saydamlığın tersi opaklıktır. Saydam malzemeler berrak görünür, genel olarak tek bir renk veya parlak bir renk yelpazesine yol açan herhangi bir kombinasyonun görünüşüne sahiptir. Fotonlar, bir nesne ile yansıma (reflection), emilim (absorption) ve geçirgenlik (transmission) kombinasyonlarıyla etkileşir [5].

Empüriteler ve hatalar, bant aralığında saydamlık dalga boyu aralığı içinde absorbsiyona neden olan yeni enerji seviyeleri oluşturarak malzemenin saydamlığını yok eder. Bu empüriteler absorbsiyon merkezi olarak bilinir ve absorbsiyon merkezleri malzeme içinde eşit oranda dağıldığında bir miktar ışık, malzeme içinde absorbe edilir. Işının absorbe edilmesi malzemenin kalınlığına ve malzemenin yapısıyla etkileşen fotonun davranışına bağlıdır. Elektromanyetik ışının absorblanması iki temel mekanizma ile gerçekleşir. Birincisi elektronik değişim ile olur, valans bandı tarafından uyarılan elektronların iletim bandındaki dolmamış enerji bölgelerine geçer. İkinci absorbsiyon, ışığın dielektrik içindeki titreşim modunu uyarmasıyla gerçekleşir [56]. Metal dışı malzemeler için foton absorbsiyon mekanizması, bir elektronun bant boşluğu boyunca uyarılması sonucu valans bandında bir boşluk bırakmasıyla gerçekleşir.



Şekil 2.4 : Metal dışı malzemelerde foton absorpsiyon mekanizması [58].

Şekil 2.4a'da gösterildiği gibi; iletim bandında serbest bir elektron ve valans bandında bir boşluk oluşturulur. Yine, uyarılma enerjisi ΔE , absorbe edilen foton frekansı ile ilişkilidir. Bu absorpsiyonların eşlik ettiği uyarılmalar, foton enerjisi bant boşluğunun enerjisi E_g 'den büyükse gerçekleşebilir. Görünür ışık için minimum dalga boyu, $\lambda(\text{min})$ yaklaşık $0,4 \mu\text{m}$, maksimum dalga boyu yaklaşık $0,7 \mu\text{m}$ olduğuna göre, görünür ışığın absorbe edilmesinin mümkün olduğu bant boşluğu enerjisi E_g 1,8-3,1 eV aralığı olarak hesap edilir. Bu da 1,8 ila 3,1 eV arasında bant boşluğu enerjisine sahip malzemelerin görünür spektrumun bir kısmını absorbe ettiği için saydam oldukları yani renkli göründükleri anlamına gelmektedir. Her metal dışı malzeme, E_g (bant boşluğu enerjisi) büyüklüğüne bağlı olan bir dalga boyunda opak hale gelir. Örneğin, 5,6 eV bant boşluğuna sahip elmas, yaklaşık $0,22 \mu\text{m}$ 'den daha kısa dalga boylarına sahip radyasyona karşı opak hale gelir [58].

Hava ortamında malzemenin yüzeyinden yansıyan ışınların miktarı yansıtıcı ortamın yansıtma indisi olarak tanımlanır. İki yalıtkan malzeme (ortam 1 ve 2) arasındaki yüzeyden yansıyan ışığın fraksiyonu, R , denklem 2.7'da Fresnel denklemi ile tanımlanır [56].

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (2.7)$$

Yansıma sıklıkla yüzey pürüzlülüğüne bağlıdır. Malzemede yayıcı yansımanın sebebi yüzey pürüzlülüğüdür. Pürüzlü yüzeye gelen ışık farklı yönlerde doğru yansır. Bu yansımalar iyi bir parlatma ile azaltılabilir. Kırılma indisi büyük olan malzemelerin

yansıtıcılığı da yüksektir. Metallerin yansıtıcılığı 0,9-0,95 arasındadır, camların ise 0,05 civarındadır. Bunun sebebi metallerin opak olmasıdır [56].

Saçılma, malzeme içindeki saçılma merkezleri denen tane sınırları, yabancı maddeler, kafes hataları veya boşlukları gibi farklı homojensizliklerden kaynaklanır. Transparan malzeme içindeki saçılma merkezleri, giriş yönünde ışık şiddetinin giderek azalmasına sebep olur. Işık, farklı yönlerle doğru saçılır. Saçılma hem malzeme yüzeyi hem de malzeme içinde meydana gelebilir. Saçılma merkezlerine sahip bir ortamdan geçen ışık demetinin şiddetinin azalması denklem 2.8 ile açıklanabilir [56].

$$I = I_0 \exp (-\alpha_s l) \quad (2.8)$$

Burada I_0 gelen ışık demeti şiddeti, I malzeme içindeki bir l mesafesinden geçen ışık şiddeti, α_s doğrusal saçılma katsayısıdır. Denklemin oluşması Lambert kuralı ile aynıdır. Fakat burada saçılma merkezleri şiddetin azalmasına sebep olmaktadır [56].

Spektrofotometreler ışık geçirgenliğini ölçmede kullanılan cihazlardır. Işık dedektörleri genellikle 3-5 dereceye kadar ışığı toplarlar. Bu cihazlar, ölçüm yaparken kullanılan açıklık (aperture) boyutlarını ayarlayabilen cihazlardır. Bu, ölçülen ışığın ne kadar geniş bir dalga boyu aralığını veya frekansını kapsayacağını belirler. Büyük bir açıklık daha fazla ışık toplarken, daha geniş bir spektral aralıkta ölçüm yaparken küçük bir açıklık, daha az ışık toplar, ancak daha dar bir spektral aralıkta daha yüksek çözünürlüklü ölçüm yapar. Bu, kullanıcıların belirli bir uygulama veya ölçüm gereksinimlerine bağlı olarak spektrometrelerini yapılandırabilmelerini sağlar. Özellikle saydam malzemelerin ölçümü sırasında, doğru spektral aralık ve açıklık seçimi, sonuçların doğruluğunu ve hassasiyetini etkileyebilir [59].

Doğrusal geçirgenlik (in-line transmittance) (IT) ve gerçek doğrusal geçirgenlik (real-in-line transmittance) (RIT) kavramları bu açıklık ile ilgilidir. Seramik deşarj lambalarının üreticileri saydamlığın koşulları için gerçek doğrusal geçirgenlik (RIT) terimini kullanmıştır ve Şekil 2.5’de gösterildiği gibi 0,5 ve daha küçük derecelerde alınan toplam geçirgenliği ifade eder [59]. Wang ve arkadaşlarının bir çalışmasına göre [60], bir yarı saydam numunenin IT’sinin açıkça saydam bir numunenin IT’si ile eşit olabileceğini, ancak RIT’ları arasında belirgin bir fark gösterdiği, RIT’inin daha düşük olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, yarı saydam numunenin IT ve RIT’ ı arasındaki fark büyükken, açıkça saydam numunelerin IT ve RIT değerleri arasındaki farkın küçük olduğu gözlemlendi. Bu, saydam malzemelerinde, sadece ışık saçılmasının değil, aynı

zamanda ölçüm koşullarının gözlemlenen saydamlık üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir [60].



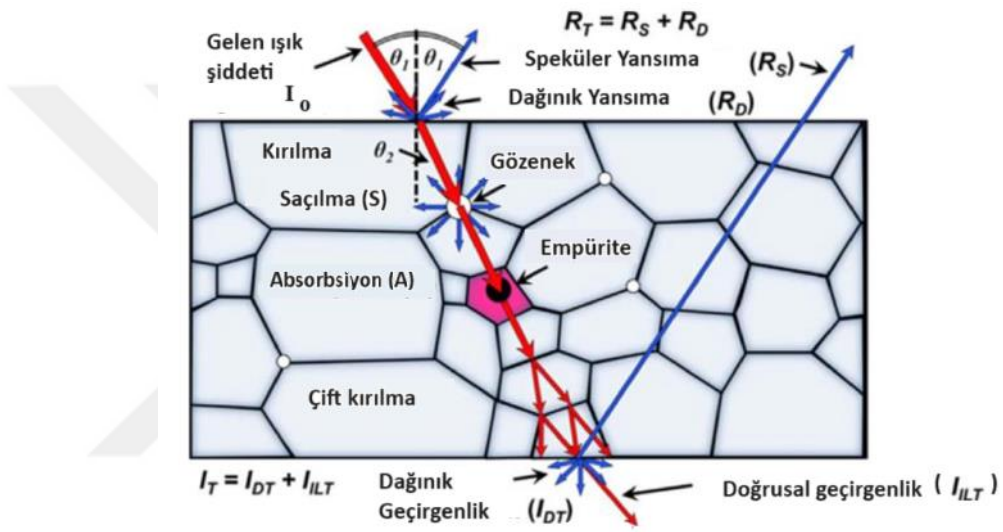
Şekil 2.5 : Doğrusal geçirgenlik ile gerçek doğrusal geçirgenlik ölçümleri arasındaki farkın gösterimi [61].

2.3 Saydamlığa Etki Eden Faktörler

Seramikler, tekli kristallerden farklı olarak, tane içi ve tane sınırlarındaki boşluklar, tane sınırları, tane sınırlarındaki ikincil fazlar, empüriteler, çift kırılmalı malzemelerden çift kırılım gibi ışığı saçan farklı bölgelere sahiptir. Şekil 2.6'da polikristalin seramik mikro yapısının ışık etkileşim bölgelerini gösteren bir şema gösterilmektedir; şema, yüzey pürüzlülüğüne dayalı olarak bir giriş yoğunluğu (I_0) ile birlikte dağınık yansıma (R_D) ve dağınık geçirgenlik bileşeni (I_{DT}) içerir. Ayrıca, her malzeme yüzeyindeki ışığın bir kısmını yansıtan speküler yansıma mevcuttur. Tane sınırlarında saçılmaya sahip kalıntı gözenekler, ikincil fazlar olabilir. İstenmeyen malzemeler (empüriteler) aynı zamanda bir absorpsiyon (emilim) veya saçılma çift kırınımı (kübik olmayan kristalografik fazlar için kırılmış ışınlar) olarak hizmet edebilir [61].

Polikristalin seramiklerde saydamlığı etkileyen en önemli unsur *porozitedir*. Bir por yüzeyi, farklı optik özellikler gösteren fazlar arasındaki bir sınırdır ve bu sebeple yoğun olarak ışığı yansıtır ve kırar. Seramik malzemedeki çok sayıda por, malzemeyi opak yapar. Porlar taneler arası veya tane içinde olabilir. Mikron altı boyutta olsalar dahi, tane içi porların giderilmesi taneler arası porların giderilmesinden daha zordur. Taneler arası porlar tane sınırlarına yerleşmiş batık boşluklar gibidirler ve başka yerlerdeki boşluklara göre daha kolay uzaklaştırılabilirler. Seramikleri oluşturan tane ile tane sınırı arasındaki herhangi bir özellik farkı nedeniyle oluşacak ara yüzey, ışık

saçılım bölgesini oluşturur. Saydam olabilmek için, taneler ve tane sınırları arasındaki optik davranış farklılıklarının en aza indirgenmesi gereklidir. Opak seramikler daha net tane sınırlarına sahipken, saydam seramikler daha az net tane sınırına sahiptir. Bunun en bilindik nedeni, tane sınırlarında bulunan ikincil fazlardır. Bu sebeple saydam seramikler üretmek için yüksek safiyette ham malzeme kullanımı ve işlemler esnasında olası kontaminasyonlardan kaçınmak gereklidir. Bunun da ötesinde, katkı maddesi seçimi de çok önemlidir. Örneğin, katkının miktarı mümkün olduğunca az olmalıdır ki, ikincil faz oluşturmada ana fazda katı çözeltide tamamen çözünebilsin [53].



Şekil 2.6 : Seramik bir malzemede ışık saçıcı kaynaklar [61].

Saydam polikristalin seramikler elde edebilmek için malzemenin porozitesinin 100 ppm'den fazla olmaması gerektiği, yüksek aşınma direnci gereken parçalar için ise kabul edilebilir değerin %0,1-1,5 porozite civarında olabileceği bildirilmiştir [52]. Bazı durumlarda sadece %0,1 kalan porozite bile saydamlığı tamamen yok edebilir [59]. Peelen ve Metselaar'ın çalışma ve hesaplarına göre, çok yüksek yoğunluklu malzemelerin bile çokça por içerebildiğini ve malzemeye gelen her ışının ise mutlaka en az bir pora çarpacağını belirtmiştir [62]. Polikristalin malzemelerde saydamlık, gelen ışığın dalga boyuna oranla tanelerin ve porların çok daha küçük boyutlarda olması ve gelen ışığın numuneden doğruca geçebilmesi ile açıklanır. Bu kadar düşük poroziteye bir başka deyişle bu kadar yüksek yoğunluğa ulaşabilmenin yolu ise; sıcak presleme (HP), sıcak izostatik presleme (HIP), spark plazma sinterleme (SPS) veya bu sinterleme proseslerinin kombinasyonları gibi Bölüm 4.5'de detaylı olarak bahsedilecek olan *basınç yardımlı sinterleme* teknikleridir [5], [63]. Fakat bu yüksek

sıcaklıklarda yapılan sinterlemelerde de sonuç olarak, saydam seramikler genellikle oldukça büyük tane boyutlarına (50-300 µm) sahiptir. Mikroyapıdaki bu iri taneler mekanik özellikler için olumsuz bir etki yaratır. Sinterleme sonrası oluşan tanelerin küçüklüğü, hareket ve mikroplastisiteyi (dislokasyon, ikizlenme) sınırlandırarak malzemelerin daha sert olmasına neden olur [54]. Bu bağlamda, ince taneli mikroyapıya sahip saydam seramiklerin geliştirilmesi, araştırmacılar için bir zorluk olmaya devam etmektedir [53].

Tane büyümesi, malzemelerin mekanik özelliklerini etkilediği gibi optik özelliklerinde de göz önüne alınması gereken çok önemli bir parametredir. Bir ışık ışınının veya elektromanyetik radyasyonun dalga boyundan daha küçük taneler tarafından elastik olarak saçılmasını esas alan Rayleigh ışık saçılım teorisine göre, malzemede yüksek saydamlık eldesi için, gelen ışığın dalga boyundan daha küçük kristallere sahip mikroyapı şarttır [64].

Saydamlık için bir diğer önemli unsur *tane boyutu kontrolü*dür. En iyi mekanik ve ısı performans için küçük tane boyutlu yapı gereklidir. Yüksek tane paketlenmesi ve yüksek ön yoğunluk (green density), sinterlenme sonrası yoğunlaştırmayı ve dar tane boyutu dağılımını arttıracaktır. Daha önce belirtildiği gibi yoğunlaştırmayı arttırmak ve poroziteyi en düşük seviyede tutmak için başlangıç tozlarında küçük tane boyutlu tozlar tercih edilmelidir. Bu sebeple saydam seramik üretiminde nanotoz ve nanokompozit kullanımı üzerine yoğunlaşmıştır [5], [52].

Malzemelerin doğrusal ışık geçirgenliği ile tane boyutları arasında Apetz ve Bruggen tarafından Rayleigh-Gans ve Debye teorileri baz alınarak bir analiz oluşturulmuştur. Analizlerine göre, denklem 2.9'da da gösterildiği gibi, tane yarıçapı r , gelen ışığın dalga boyu λ 'ya kıyasla daha küçükse polikristalin saçılma katsayısı C_{sca} o kadar küçük olacak, ışık o kadar çok geçirilecektir. (Δn : refraktif indis farkı=0,0053)[62].

$$C_{sca} = 3 \frac{\pi^2 \Delta n^2}{\lambda^2} r \quad (2.9)$$

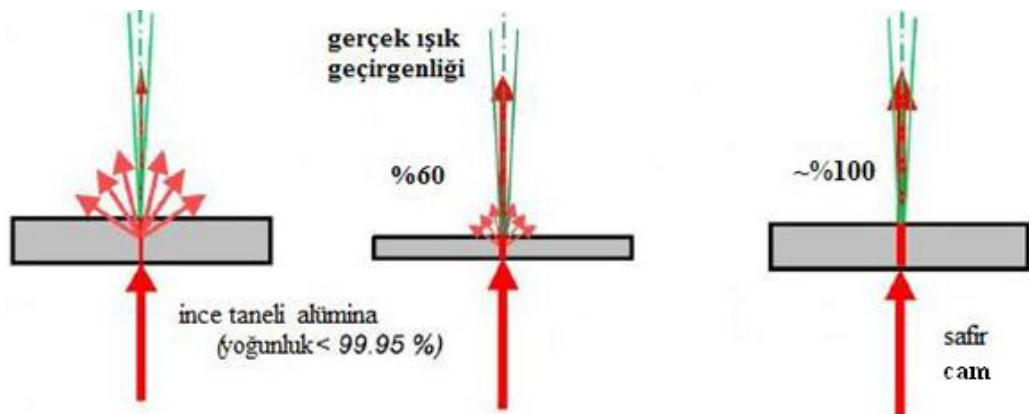
Seramik malzemelerin saydamlığına etki eden en önemli unsurlardan biri de *kristal yapısı*dır. Optik olarak anizotropik kristalli seramiklerde, ışık bir taneden diğerine geçerken tane sınırlarında ek ışık saçılmaları oluşur. Bu sebeple Y_2O_3 , MgO , YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), ve $MgAl_2O_4$ (spinel) gibi saydam seramikler genellikle izotropik yapıya sahip kübik kafes yapısındadırlar. Buna ek olarak, gelen fotonlardan enerji

absorbsiyonunu en aza indirgeyeceği için ışık geçirgenliği uygulamalarında bant boşluğu 3,1 eV'dan daha büyük olan seramik malzemelerin seçilmesi daha uygun olacaktır [54].

Sinterlenme öncesi bünyede gevşek paketlenmiş aglomere olmuş (topaklanmış) kümelerin bulunması saydam seramik üretimine zarar verir çünkü bu tür kümeler sinterlenme öncesi bünyenin yoğunluğunu, dolayısı ile sinterlenme sonrası yoğunluğu da düşürecek ve sonuç olarak sinterlenme sonrası son üründe hatalar oluşturarak mekanik, ısı ve ışık geçirgenliği performansında belirgin bir düşüşe sebep olacaktır [5], [52]. Üretim, şekillendirme ve sinterleme tekniğinin dikkatli seçilmesi ışık geçirgenliğine sahip seramik malzemeler üretiminde başarıyı getiren anahtardır. Toz taneleri arası kuvvetlerin üretimin ilk aşamalarında kontrolü çok önemlidir. Böylece, şekillendirme aşamasındaki topaklanma ve kusurlar en aza düşer, tane paketlenmesi artar ve daha iyi bir sinterlenme sağlanır.

İç etkenlerin yanı sıra, malzemenin kalınlığı ve yüzey bitirme işlemleri de ışık geçirgenliğini etkileyen dış etkenlerdir. Sinterlenme sonrası yüzeyin pürüzlülüğünden yani ışık saçıcı bir yüzeyden kurtulmak için yüzey bitirme işlemleri mümkün olduğunca yumuşak olmalıdır [5].

Seramik malzemenin kalınlığı arttıkça normal olarak ışık geçirgenliği azalacaktır. İdeal olarak, malzemenin kalınlıktan bağımsız bir geçirgenliğe sahip olması gerekir fakat bu ancak malzeme maksimum çizgisel ışık geçirgenliğine sahip olduğunda geçerlidir.



Şekil 2.7 : Malzeme kalınlığının ışık geçirgenliğine etkisi [53].

$$\frac{I}{I_0} = (1 - R)^2 \exp(-\mu_{\alpha}t) \quad (2.10)$$

I: geçirilen ışık şiddeti, I_0 : gelen ışık şiddeti, R: yansıma, μ_α : absorpsiyon katsayısı, t: numune kalınlığı'nı ifade etmektedir.

Şekil 2.7 ve denklem 2.10'da görülebileceği gibi aslında tamamen saydam ifadesi sadece kalınlıktan bağımsız olarak, ışığı tümüyle geçiren malzemeler için kullanılabilir. Fakat pratik olarak bu mümkün değildir, malzeme kalınlığının artması gelen ışığın daha çok saçılmasına neden olarak, geçirilen ışık miktarını azaltır. Bir malzeme teorik maksimum saydamlığına ulaştığında, kalınlıktan etkilenmez. Bu bağlamda, her zaman maksimum saydamlığa sahip, herhangi bir saçılma veya emilme olmaksızın saydam seramikler üretmek istenir. Bu, zırh gibi uygulamalar için özellikle önemlidir, çünkü yeterince yüksek balistik dayanıklılığı sağlamak için nispeten büyük bir kalınlık gereklidir [53].

Tüm bu bilgiler ışığında ışık geçirgenliğine sahip seramikler üretmek için izlenecek yol özetle; olası tüm ışık saçıcı bölgeleri bertaraf etmek, minimum poroziteyle yüksek yoğunluk elde etmek (%99,9'dan daha yüksek rölatif yoğunluk), tane sınırlarındaki ve tane içindeki porları yok etmek veya kalıntı porların boyutunun ışığın dalga boyundan daha düşük boyutlu olmasını sağlamak, ikincil fazlardan kurtulmak, yüksek kaliteli tane sınırlarına sahip olmak, dar boyut dağılımlı küçük tane boyutuna sahip olmak, izotropik kristal yapıya sahip olmak ve çok iyi bir yüzey bitirme işlemidir [65].

Gözenekleri ortadan kaldırmak için süreç planlamasında ele alınan temel konular da yüksek saflıkta başlangıç tozlarının seçimi, yüksek sinterlenebilirlik ve uygun tane boyutu, ön şekillendirilmiş yapıda iyi parçacık paketlemesi ve gözeneklerin tane içinde kapanmasına neden olabilecek aşırı tane büyümesine yol açmayan yoğunlaşmaya neden olan bir sinterleme adımını içerir [66].

3. TRANSPARAN Y_2O_3 SERAMİKLERİ

Y_2O_3 , saydam formda üretimlerine izin veren teknolojilerin ilk geliştirildiği seramiklerden biridir, 1965’li yıllarda General Electric, Sandia Labs ve Avco Corporation’da aynı anda geliştirilmiştir [52]. İttriya seramikleri sesquioxitler (sesquioxides) adı ile adlandırılan seramik grubunun üyesidir. Bu grup genel olarak Ln_2O_3 ($Ln = Y, Lu, Sc$) şeklinde ifade edilir [67]. İlk saydam itriya seramiği Lefever ve Matsko tarafından bildirilmiştir [5].

Bu bölümde İttriya seramiklerinin yapısının atomik boyuttan makro boyuta kadar etraflıca anlaşılabilmesi ve yapısal özelliklerle üretim işlemlerinin ve son ürünün özelliklerinin ilişkilendirilebilmesi amaçlanmıştır.

3.1 Genel Özellikleri

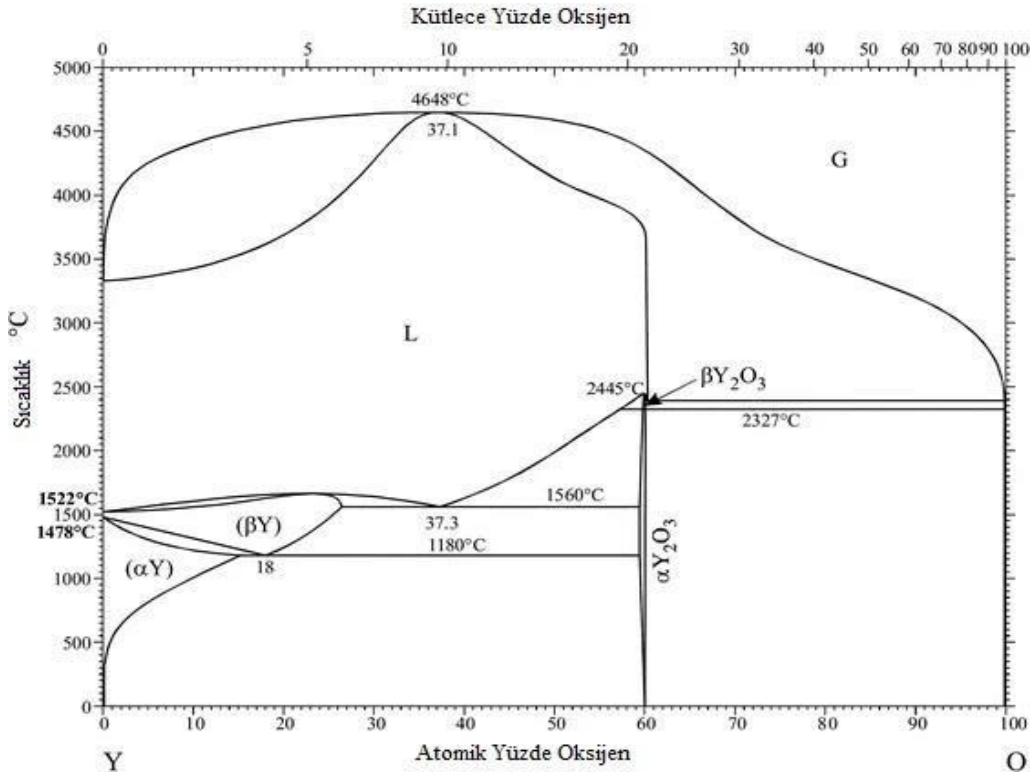
İttriyum, 3B grubunda (Skandiyum grubu) ve 5. periyotta yer alan, atom numarası 39 olan bir geçiş metalidir. +3 değerliğe sahiptir ve doğada saf halde bulunmaz. Kimyasal olarak lantanitlerle çok benzer davranışlar gösteren nadir toprak elementlerinden biridir. Y^{+3} katyonunun elektronik dizilimi Kripton asal gazı ile aynı olup $[Kr]4d^15s^2$ ve O^{-2} anyonunun $1s^22s^22p^4$ şeklindedir. Y_2O_3 kimyasal bileşimi kütlece %78,7 itriyum ve %21,1 oksijen içerir. Molar ağırlığı 225,81 g/mol’dür ve 5,01 g/cm³ yoğunluğa sahiptir. Saf toz formu beyaz renktedir. Hazırlanma koşullarına bağlı olarak partikül boyutu mikrometreden nanometreye değişebilir ve farklı yüzey morfolojisine sahip olabilir [68]. Şekil 3.1’de itriyum-oksijen ikili faz sistemi verilmiştir. %60 atomik yüzde oksijen varlığında Y_2O_3 oluşur.

İttriya 5,01 g/cm³ teorik yoğunluğa sahiptir. 2430 °C’da yüksek ergime noktası ve 4300 °C’de yüksek kaynama noktası, 0,2-8 µm aralığında geniş ışık geçirgenliği ve yüksek korozyon direncine sahiptir. 300 K sıcaklığında 13,6 W/mK termal iletkenlik, 8,00 µm/mK termal genleşme, yaklaşık 1,935 kırılma indisi ve 36,7 etkin atom numarası gibi karakteristik fiziksel özelliklere sahiptir (Çizelge 3.1) [53]. Düşük termal genleşme ve yüksek termal iletkenlik katsayısı özelliği sayesinde, lazer uygulamalarında gücün

artmasıyla ortaya çıkan ısıнын yönetilmesi açısından çok önemli bir avantaj sağlayarak çok iyi bir sintilatör malzemesi olmuştur. 1,935 kırılma indisi, geniş bir spektrumda ışık geçirgenliği ve yüksek bant açıklığı (5,72 eV) özelliklerinden dolayı optik dalga kılavuzu olarak kullanılır. İtiryumun iyon yarıçapı ve diğer elektriksel özelliklerinin özellikle lantanit sınıfı elementlerine çok benzemesi, itriyum oksidi Tm, Tb, Sc, Er, Eu, Nd ve Yb gibi diğer nadir toprak elementleriyle katkılandırılmasını sağlar. Bu özelliği sayesinde farklı lüminesans özellikleri elde edilebilir [53].

Çizelge 3.1 : Y_2O_3 genel özellikleri [53].

Özellikler	Değerler
Ergime Noktası	2430 °C
Kaynama Noktası	4300 °C
Transparanlık Aralığı	0,2-8 μm
Teorik Yoğunluk	5,01 g/cm ³
Spesifik ısı	440 J/KgK
Termal Genleşme	8,00 $\mu m/mK$
Termal İletkenlik (300 K)	13,6 W/mK
Molar Ağırlık	225,80 g/mol
Kırılma indisi (n)	1,935
Efektif Atomik Numarası	36,7
Latis Parametresi	10,6 Å
Bant Açıklığı	5,72 eV



Şekil 3.1 : İtiryum-Oksijen ikili faz diyagramı [69].

3.2 Kristal Yapısı

Nadir toprak oksitlerinin genellikle katyon boyutuna bağlı olarak üç farklı yapıda bulunduğu bilinmektedir. Küp şeklindeki C yapısı, merkezinde büyük bir boşluk olan birim hücre başına 32 $\text{MO}_{1,5}$ grup ile oktahedral katyon koordinasyonuna sahip bozulmuş bir florit yapısıdır. Y_2O_3 , atom numarası 67 olan Ho (0,894Å) ile aynı iyon yarıçapına sahip olduğu için bu yapıya sahiptir (0,892 Å). Daha düşük atom numaraları daha büyük iyon yarıçaplarına sahiptir, bu da altı veya yedi katyon koordinasyonuna sahip monoklinik veya B yapısına neden olur. Daha büyük iyonlar yedi koordinasyonlu heksagonal veya A yapısını oluşturur [70].

İtriyum biksibit yani kübik-C yapıli hacim merkezli kübik yapıya sahiptir. Yh 7 veya Ia₃ uzay grubuna sahiptir. Birim hücre boyutu 1,0604 nm olup, birim hücrede 16 birim formül içerir. Teorik yoğunluğu 5,033g/cm³ olup, ergime sıcaklığı 2710 K (2436 °C), kübikten heksagonal faz dönüşüm sıcaklığı 2640 K (2367 °C)'dir (Şekil 3.1) [71]. İtriyum iyonları 2 farklı konumu kaplarken, sekiz oktahedral konum C3i nokta simetrisine ve 24 prizmatik konum C2 simetrisine sahiptir. Her itriyum iyonunu 6 adet oksijen iyonu çevreler. Birim hücredeki iyon pozisyonları X-ışını ve nötron-difraksiyon ölçümleri ile bilinir [71].

Y_2O_3 , üç farklı yapıda bulunabilir, oda sıcaklığındaki kübik olan yapı, 1800 °C'de monoklinik bir yapıya ve ardından 2200 °C'de heksagonal bir yapıya dönüşür [52].

Şekil 3.2'de kübik C yapısına sahip Y_2O_3 birim hücresi görülmektedir. Şekil 3.2.a'da, Oksijen atomları (48e) konumlarında, itriyum atomları ise iki eş olmayan Y1 (8b) ve Y2 (24d) katyon konumlarında konumlanmıştır [72]. Tüm katyonlar altı katlı koordine olmuştur; Y1 atomları aynı mesafe uzaklık ile (0,230 nm) 6 komşu oksijen ile çevrenirken, Y2 atomları üç ayrı mesafe ile (0,225-0,228-0,236 nm) 3 çift oksijen ile çevrenmiştir. Bu nedenle tek bir oksijen boşluğu enerjisi ($V_{\text{O}^{\cdot\cdot}}$) olacaktır, ancak iki farklı Y^{+3} boşluğu enerjisi ($V_{\text{Y}^{+3}}$) olacaktır. Bu boşluklara oksijen atomlarının yerleşmesi sonucunda biksibit yapısı kaybolur ve florit yapısı ortaya çıkar. Biksibit yapısı, üç farklı şekilde farklı yerlere arayer iyonlar yerleştirebilir: 8b konumu, 16c ($x=1/8$) konumu ve 24d ($x=-1/4$) konumu. 8b ve 24d arayer konumları, iki tür katyon pozisyonu ile ilişkilidir. Çizelge 3.2, bu üç konum arasındaki farkları özetlemektedir. Bu yapı, Şekil 3.2.b'de görüldüğü üzere, birim hücrenin hacimsel ve yüzeysel

köşegenleri boyunca (16c) pozisyonunda bir ağ oluşturan spesifik dizilişli yapısal oksijen boşlukları ile sonuçlanır [72], [73].

Roth ve Schneider, 1960 yılında Y^{+3} 'ün iyonik yarıçapını 0,091nm olarak bildirirken, Foëx ve Sata 1966 yılında Y_2O_3 'ün ergime noktasını 2435 °C ve 2376 °C olarak bildirmişlerdir. Foëx ve Traverse 1966 yılında Y_2O_3 'ün 2270 °C civarında heksagonal yapıya dönüştüğünü bildirmişlerdir [7].

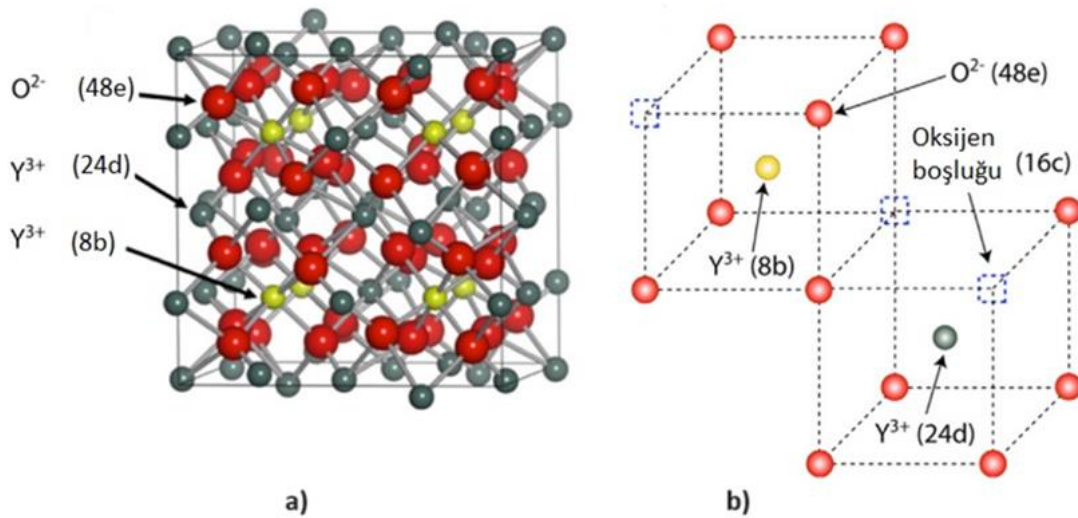
Çizelge 3.2 : Y_2O_3 'da arayer konumlarının özellikleri [73].

Konum	En yakın komşu sayısı (koordinasyon sayısı)	
	Kasyon	Anyon
8b	6	6
16c	4	6
24d	6	6

Çizelge 3.3'de Y_2O_3 'ün kristallografik özellikleri diğer sesquoksitlerden Lu_2O_3 ve Sc_2O_3 ile kıyaslamalı olarak verilmiştir [67].

Çizelge 3.3 : Sesquoksitlerin kristallografik özellikleri [67].

	Y_2O_3	Lu_2O_3	Sc_2O_3
Kafes	Kübik	Kübik	Kübik
Uzay grubu	Ia 3^-	Ia 3^-	Ia 3^-
Yer simetrisi	C_2/C_{3i}	C_2/C_{3i}	C_2/C_{3i}
Koordinasyon sayısı	6	6	6
Kasyon yarıçapı (nm)	0,090	0,086	0,075
Kafes parametresi (nm)	1,0602	1,0391	0,9857
Kasyon yoğunluğu (10^{22} cm^{-3})	2,687	2,852	3,355
Ergime noktası (°C)	2450	2490	2430
Yoğunluk (g/cm^3)	5,01	9,42	3,85



Şekil 3.2 : Kübik C-tipi Y_2O_3 (biksibit) yapısı [72].

Şekil 3.2’de kafes parametresi $a_0 = 1,0604$ nm olan kübik itriya yapısının a) birim hücre gösterimi, b) iki Y konumu çevresi (O atomlarının gerçek konumları küp kenarlarından hafifçe kaymıştır) gösterilmektedir. Küçük kareler yapısal oksijen boşluklarıdır [72].

3.3 Mekanik Özellikleri

Yeşeskel ve Tevet’in yaptığı çalışmaya göre, yüksek safiyetteki Y_2O_3 ’ün oda sıcaklığında, 181 GPa elastik modül (E_0), 69 GPa kayma modülü (G_0), 149 GPa hacim modülü (B_0) ve 0,299 poisson oranına (ν_0) sahip olduğu bildirilmiştir (Çizelge 3.4) [74].

Çizelge 3.4 : İtiryum oksidin mekanik özellikleri [74].

Özellik	Değer
Elastik Modülü	181 GPa
Kayma Modülü	69 GPa
Hacim Modülü	149 GPa
Poisson Oranı	0,299
Burgers Vektörü	9,18 Å

İtريا, diğer seramiklere göre daha yüksek yoğunluğa sahip olmasına rağmen, nispeten daha düşük elastik modüle, kırılma tokluğuna ve dayanımına sahiptir. Y_2O_3 ’in birim hücresinin çok büyük olması kayma sisteminde büyük burgers vektörüne sahip olmasına neden olur ve gözlemlenen en kısa vektör 9,18 Å uzunluğundadır. Buna rağmen plastik deformasyonun dislokasyon hareketleri tarafından oluşması zordur. Kırılma tokluğu, çatlak yayılmasına karşı direncin bir ölçüsüdür. Saydam seramiklerin kırılma tokluğu, sıcaklık arttıkça azalır. Lamba zarflarında duvar sıcaklığı, çatlak yayılmasını dolayısıyla lambanın ömrünü etkilediği için önemlidir ve kontrol edilmelidir [12]. Katkısız itriyanın kırılma tokluğu değeri; 1,1 MPa m^{1/2} iken La katkılı itriyanın kırılma tokluğu değeri 0,9 MPa m^{1/2} olarak bildirilmiştir [12], [31], [52]. Tropf ve arkadaşları katkısız itriya ve La katkılı itriya (LDY) seramikleri ile yaptığı çalışmada elde ettikleri sonuçlar Çizelge 3.5’de gösterilmektedir [31]. Çizelge 3.6’da ise lamba zarflarında kullanılan itriya ve diğer saydam seramiklerin mekanik özellikleri verilmiştir [11]. Çizelge 3.7’de, La katkılı itriyum oksit seramiklerinin çeşitli saydam seramiklerle kıyaslamalı olarak mekanik ve termal özellikleri verilmiştir [12].

Çizelge 3.5 : Katkısız ve La katkılı itriyum oksidin mekanik özellikleri [31].

		Young Modülü	Kesme Modülü	Hacim modülü	Poisson oranı
Katkısız	Literatür Ölçülen	171,5 173	66,5 67	135,8 145	0,298
LDY	Literatür Ölçülen	168 170	64 65	143 142	0,305

Çizelge 3.6 : Lamba zarflarında kullanılan saydam seramiklerin özellikleri [11].

Özellik	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	MgO	Mullit	Spinel	YAG
Bant boşluğu, eV	7,4	5,6	>5	≥5	>5	>5
Elektrik iletkenliği, (Ωm) ⁻¹	<10 ⁻²	düşük	düşük	düşük	düşük	düşük
Genleşme katsayısı, mK ⁻¹	8,2	7,9	13,5	5,3	9,0	8,6
Dayanım, MPa	310	150	206	270	184	410
Elastik modül, GPa	405	164	307	220	277	290
Termal iletkenlik, Wm ⁻¹ K ⁻¹	29	13	25	6	15	13
Termal şok direnci R ₂	2707	1508	1242	1389	1077	2137
Kristal Yapı	heksagonal	kübik	kübik	ortorombik	kübik	kübik
Ergime noktası, K	2323	2737	3073	2101	2408	2243
Buhar basıncı (1500 K)	3 x 10 ⁻⁹	1 x 10 ⁻¹⁰	2 x 10 ⁻⁵	2 x 10 ⁻⁵	2 x 10 ⁻⁶	
Rölatif emitans, μm	5,56	7,9	8,2	4	5,7	5,8

Çizelge 3.7 : La katkılı itriyum oksidin mekanik ve termal özelliklerinin diğer transparan seramiklerle karşılaştırması [12].

Malzeme	Kırılma dayanımı, GPa	Elastik modül, GPa	Termal genleşme katsayısı, 10 ⁻⁶ /°C	Termal iletkenlik, Wm ⁻¹ K ⁻¹	R, Wm ⁻¹	Kırılma Tokluğu, MPa m ^{1/2}
Spinel	117	320,6	7,90	5,80	185	1,9
Y ₂ O ₃ - La ₂ O ₃	95,3	186,2	7,40	4,00	191	0,7
Quartz	103	77	0,90	2,10	2528	0,8
AlON	319	317	7,00	7,00	755	1,4
YAG	500	260	7,70	5,00	874	1,2

3.4 Termal Özellikleri

Düşük termal genleşme ve yüksek termal iletkenlik katsayısından dolayı itriya seramikleri çok iyi bir sintilatör malzemesidir. Bu iyi termal özellik lazer uygulamalarında gücün artmasıyla ortaya çıkan ısının yönetilmesi açısından çok önemlidir [53].

İtriya seramiklerinin kullanım alanları itibari ile karşılaşılan hızlı ısınma ve soğuma döngüleri göz önüne alınarak tatmin edici bir termal şok dayanıklılığı gereklidir. Seramiklerin termal şok karşısındaki çatlama direnci, R_2 ile temsil edilir ve denklem 3.1'deki gibi ifade edilir. ν : poisson oranı, λ : termal iletkenlik, σ : kırılma dayanımı, E : elastik modülü ve α : termal genleşme katsayısıdır [12].

$$R_2 = (1 - \nu) \lambda \sigma / E \alpha \quad (3.1)$$

Bu özelliklerin çoğu literatürde bulunmaktadır. Birçok özellik aynı zamanda sıcaklığa bağlıdır. Örneğin, iki malzemenin oda sıcaklığındaki termal iletkenlik değerleri oldukça farklı olabilir, ancak yüksek sıcaklık değerleri birbirine yakın olabilir.

Çizelge 3.7'de La katkılı itriyum oksit seramiklerinin çeşitli transparan seramiklerle kıyaslamalı olarak bazı özellikleri ve hesaplanan R_2 (500 °C'de) değerleri listelenmiştir. La katkılı itriyanın spinele göre daha yüksek, quartz, AlON ve YAG'a göre daha düşük R_2 değerine sahip olduğu görülmektedir [12].

Gan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, La_2O_3 konsantrasyonundaki artışla termal difüzivitenin önemli ölçüde azalmadığı, ısı kapasitesinin katkı konsantrasyonundaki değişiklikten etkilenmediği bildirilmiştir [75]. Oda sıcaklığındaki termal iletkenliğin, katkı konsantrasyonunun 0'dan %17'ye çıkmasıyla dramatik bir şekilde 16,39'dan 5,72 W/mK'ye düştüğü belirtilmiştir. Termal iletimin genellikle kristal titreşimleri tarafından güçlü bir şekilde etkilendiği bilinmektedir. Bu nedenle, La^{+3} iyonları katkılандığında, bazı yapısal kusurlar itriya örgüsüne girer. Bu kusurlar, fonon ortalama serbest yolunu önemli ölçüde azaltabilir ve buna bağlı olarak artan fonon saçılması nedeniyle termal iletkenlik de azalır. Bu nedenle, yüksek sıcaklık pencerelerine veya yüksek güçlü lazer matrislerine uygulanacaksa göreceli olarak düşük La_2O_3 konsantrasyonlarına sahip örnekler (örneğin %5) termal yönetim açısından avantajlı olacaktır [76].

3.5 Optik Özellikleri

İttriya seramikleri yaklaşık olarak 6,0 eV bant boşluğuna sahiptir. Abramov ve arkadaşlarının, Tomiki ve arkadaşlarının en fazla detayı gösterdikleri, en geniş spektral aralıkta sonuçlar verdikleri (3-42 eV) ve saydam bölgenin UV kenarında mevcut en iyi yansıma indis değeri ile iyi uyum sağladıkları için ölçüm sonuçları kesin kabul edilirler [71].

Thoria katkılı ittriya (Yttralox, GE) için 0,589 μm dalga boyunda 1,92; lantan katkılı ittriya için 0,546 μm dalga boyunda 1,96 kırılma indisi rapor edilmiştir [71]. Saydam bölgedeki absorbsiyon (0,25-7 μm) safsızlıklar ve kusurlarla bağlantılıdır. En dikkat çekici absorbsiyon özelliği, 2500- 3500 cm^{-1} arasındaki geniş bir bölgede meydana gelen OH^- absorbsiyonudur. Farklı ısı işlemler, OH^- safsızlığının miktarını azaltabilir. Saydam bölgedeki kusur absorbsiyonu hazırlık ortamına oldukça bağlıdır. Birkaç araştırmacı, oksijenin kısmi basıncının kusur absorbsiyonunun düşük seviyede oluşturulmasında kritik bir faktör olduğunu gösterir. Oksijen eksiklikleri veya ara yerler en önemli kusurlardır. İttriya yüksek sıcaklıkta (>2000 K) indirgeyici bir atmosfere (örneğin hidrojen) maruz kaldığında, çok yüksek görünürde absorbsiyona sahip siyah bir ittriya oluşur. Yüksek sıcaklıklarda (>1200 K) absorbsiyon, denge halindeki daha fazla oksijen eksikliği ve ara yer konsantrasyonundan dolayı daha fazla artar. Polikristalin itriyanın görünür ve yakın-IR saydam bölgesinde baskın kayıp mekanizması saçılma değildir. Polikristalin itriyada hacimsel saçılma düşüktür ve dalga boyu arttıkça azalır [71].

Tropf ve arkadaşlarının katkısız ittriya (Raytheon) ve La katkılı ittriya (LDY, GTE) ile yaptığı çalışmaya göre itriyanın kızılötesi ve görünür bölgelerdeki ışık geçirgenliği saçılmadan etkilenir. Katkısız itriyadaki saçılmanın frekans ve mekansal bağımlılığında önemli farklılıklara yol açan farklı mekanizmalardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Raytheon itriyadaki (katkısız) saçılmaların küçük boşluklar tarafından kaynaklanmış olabileceği, LDY'deki saçılmanın ise güçlendirme amacıyla bilinçli olarak tutulan küçük miktarlarda ikincil fazdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Her iki malzemedeki saçılma dalga boyu arttıkça azalır, ancak Raytheon malzemesi, bu geliştirme aşamasında, önemli ölçüde daha yüksek görünür saçılmaya sahiptir. İttriyanın kısa dalga boylu iletim kesimi, 0,21 ile 0,23 μm arasında bir dalga boyuna karşılık gelen 5,5 ile 6,0 eV elektronik bant boşluğu tarafından

sınırlanır. Her iki itriya formu da 0,3 μm üzerinde saydamdır ve baskın kayıp mekanizması saçılmadır [31].

Çizelge 3.8’de Y_2O_3 ’ün optik özellikleri diğer sesquioksitlerden Lu_2O_3 ve Sc_2O_3 ile kıyaslamalı olarak verilmiştir [67].

Çizelge 3.8 : Sesquioksitlerin optik özellikleri [67].

	Y_2O_3	Lu_2O_3	Sc_2O_3
Bant aralığı (eV)	5,6±0,1	5,8±0,1	6,00
Saydamlık aralığı (μm)	0,220~8	0,225~8	0,210~8
1 μm ’deki kırılma indisi	1,889	1,911	1,966
2 μm ’deki kırılma indisi	1,874	1,896	1,946
3 μm ’deki kırılma indisi	1,860	1,883	1,926
Kırılma indisleri	$\text{Y}_2\text{O}_3 < \text{Lu}_2\text{O}_3 < \text{Sc}_2\text{O}_3$		

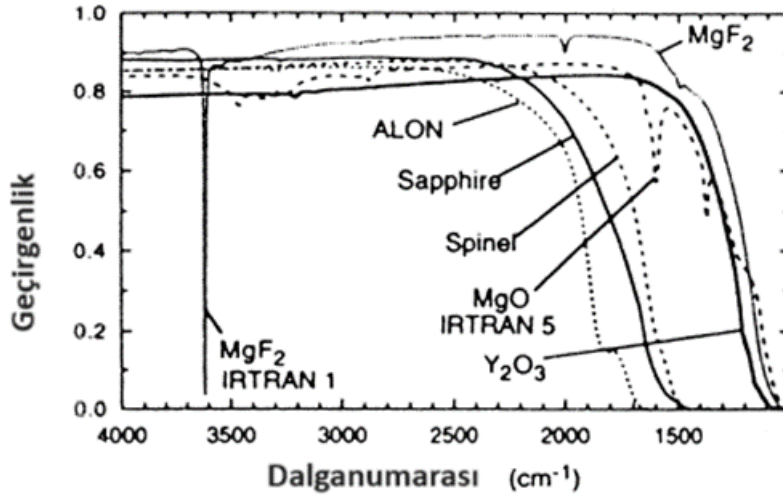
Saf itriyanın ultraviyole bölgesindeki absorbsiyon için literatür değerleri Çizelge 3.9’da verilmiştir [77].

Çizelge 3.9 : Tek kristalli itriyanın ultraviyole absorbsiyon katsayısı değerleri [77].

Dalga numarası (cm^{-1})	Dalga boyu (nm)	Absorbsiyon katsayısı (cm^{-1})
30,000	333,3	0,35
32,000	312,5	0,66
34,000	294,1	0,92
36,000	277,8	1,37
38,000	263,2	1,95
40,000	250,0	2,70
42,000	238,1	3,74
43,000	232,6	4,56

Şekil 3.3’de 2,1 mm kalınlıkta Raytheon çok kristalli Y_2O_3 ile 2,0 mm kalınlığında Kodak sıcak preslenmiş Irtran-1w magnezyum florürün, 1,9 mm kalınlığında Raytheon çok kristalli ALON’un, 2,6 mm kalınlığında Union Carbide tek kristalli alüminyum oksitin (safir), 1,7 mm kalınlığında Coors çok kristalli 608 kesili spinelin ve 2,1 mm kalınlığında Kodak sıcak preslenmiş Irtran-5w magnezyum oksitin kızılötesi geçirgenlikleri gösterilmiştir [78]. Buna göre; uzun dalga kesiminin (long wave cutoff) artması $\text{ALON} < \text{safir} < \text{spinel} < \text{MgO} = \text{Y}_2\text{O}_3 < \text{MgF}_2$ sıralamasındadır.

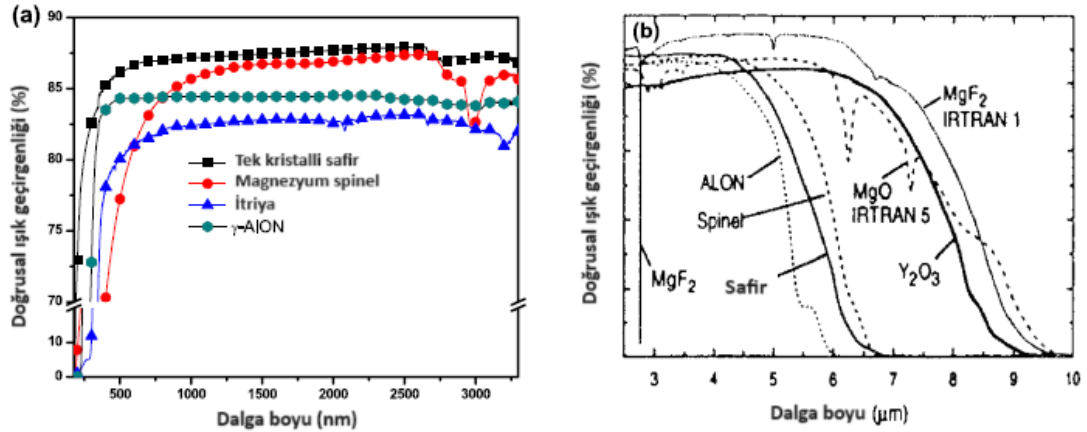
Kesim dalga boyu ne kadar kısa olursa, yüksek sıcaklıklarda o kadar az kullanışlı olur. MgF_2 ve Y_2O_3 spektrumlarında dalga boyunun azalmasıyla kaybolan geçirgenliğin nedeni, ışığın dalga boyundan daha küçük merkezler tarafından gerçekleştirilen Rayleigh optik saçılma olarak kabul edilmektedir [78].



Şekil 3.3 : Y_2O_3 ve diğer saydam seramiklerin kızılötesi geçirgenlikleri [78].

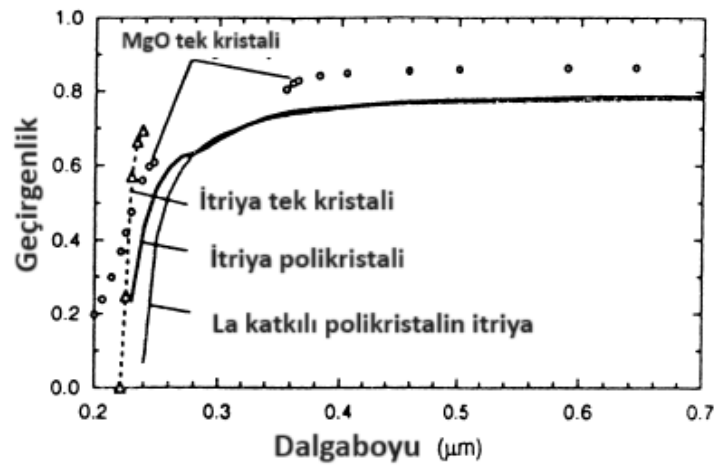
Şekil 3.4, bazı transparan seramiklerin (a) ultraviyole-görünür-yakın kızılötesi ve (b) orta kızılötesi aralıklardaki doğrusal ışık geçirgenliğini göstermektedir. Şekil 3.4a'da gösterilen transparan çok kristalli seramiklerin yakın ultraviyole bölgesindeki geçirgenlik kesimi, temel olarak elektron uyarılmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, tek kristalli safirin geçirgenlik kesimi, yaklaşık olarak 100 nm olan ekipman çözünürlük limitinden kaynaklanmaktadır. Safir, tane sınırları, gözenekler ve ikinci fazlar gibi dağılma merkezlerinin yokluğundan dolayı en yüksek geçirgenliği gösterir. Öte yandan, çok kristalli Y_2O_3 , yüksek bir kırılma indisi ile yüksek yansıma kaybına ve tane sınırlarının varlığına bağlı olarak nispeten daha düşük geçirgenlik gösterir [79]. Dopant konsolidasyonu artırsa da, bant boşluğu içinde bir hata enerji seviyesi oluşturarak foton emilimini kolaylaştırır. İnfrared bölgedeki kesilme (Şekil 3.4b), polikristalin Y_2O_3 'ün; safir, γ -ALON ve Mg-spinel için kesilme noktasından daha uzun dalga boylarına kadar saydam olduğu yerlerde, foton emilimine neden olan fonon emiliminden kaynaklanır. Foton emilimi geçirgenliği azaltsa da, fotoluminesans tetikler ve bu da katı hal lazeri ve fosfor dönüştürülmüş ışık yayan diyot gibi ışık yayan uygulamalar için kullanılabilir. Elektronlar foton emilimi ile daha yüksek enerji seviyesinden daha düşük enerji seviyesine uyarıldığında, sonraki elektron rekombinasyonu sırasında belirli bir dalga boyuna sahip foton emisyonu ile enerji

açığa çıkar. Saf transparan seramikler genellikle büyük bir bant boşluğuna sahip olduğundan, elektron uyarılması yalnızca orta ve uzak ultraviyole altında mümkündür. Öte yandan, transparan seramiklere geçiş metal iyonları veya nadir toprak elementleri katkılандığında, elektronlar yakın ultraviyole veya görünür ışık altında kolayca uyarılabilir, bu da ışık yayan uygulamalar için faydalıdır. Dopant veya aktivatör, saf seramiklerin bant boşluğu enerjisinden daha küçük bir ara hata seviyesi oluşturur [79].



Şekil 3.4 : Y_2O_3 ve diğer saydam seramiklerin a) ultraviyole-yakın kızılötesi, b) orta kızılötesi dalga boyu aralıklarındaki ışık geçirgenlikleri [79].

Şekil 3.5'de, tek kristal itriya, polikristalin itriya (Raytheon Y_2O_3 , 2,0 mm kalınlık), polikristalin lantan katkılı itriya (GTE 0,09La₂O₃.0,91 Y_2O_3 , 2,0 mm kalınlık) ve tek kristal MgO'nun ultraviyole ve görünür bölge geçirgenlikleri verilmiştir. Polikristalin malzemelerin, muhtemelen optik saçılma nedeniyle, tek kristalden daha uzun dalga boyundan ultraviyole bölgesini kesmeye eğilimli olduğu görülmektedir [78].



Şekil 3.5 : Tek kristalli, polikristalin ve La katkılı Y_2O_3 'ün ultraviyole ve görünür bölgedeki geçirgenlikleri [78].

3.6 Y₂O₃ Toz Sentezi ve Üretim Yöntemleri

İtriyum oksit diğer adıyla itriya, itriyum elementinin normal oksidi olup, birçok özellik bakımından lantanit oksitlerinin özellikleri ile benzerlik gösterir. Endüstriyel olarak ağır lantanitler içeren cevherden solvent ekstraksiyonu ile elde edilir. En büyük ticari kaynağı ksenotim madenidir. İtriya, yüksek ısı kararlılığı ile karakterize edilir ve malzeme teknolojisinde bu özelliği üzerine uygulamalar bulmuştur. Aynı zamanda, elektronikte kullanılan lal taşı ve fosfor gibi birçok kompleks kristalin malzemenin üretiminde aracıdır [80].

İtriya elementi jeolojik olarak benzer iyonik boyutlar ve kimyasal davranışlardaki daha ağır lantanit elementleri ile birlikte oluşur. Uranyum cevher kalıntılarına ilaveten belirli apatit yatakları ticari kaynakları olmuştur ve Y₂O₃ düzenli olarak lantanit cevheri monazitten yeniden kazanılır. Ancak ana ticari kaynağı Malezya gibi dünyanın birçok yerinde bulunan kalay madenciliğinin ikincil ürünü de olan ksenotim (YPO₄)'dir. Üretimi kerosen gibi bir organik faz ve asidik bir sulu faz arasındaki sıvı-sıvı zıt akım solvent ekstrüzyonu ve oksalat gibi bir uygun bir tuzun çökeltilmesi ve bunu takiben okside kalsine edilmesi şeklinde ilerler. Oksidin saflığı, lantanit kontaminasyonuna bağlı olarak, kompleks yapıcuya, üretim zinciri içindeki solvent ekstraksiyon hücrelerinin sayısına ve çözücüye göre değişir. Fiyat ise, tamamen saflık ile değişkenlik gösterir. 1985 yılındaki fiyat %99,99 gibi yüksek safiyetteki Y₂O₃ için kilogram başına US\$1110 olurken, bu rakam 2020 yılında US\$1500'a kadar yükselmiştir [53].

Çizelge 3.10'da dünyadaki toplam itriyum oksit rezervinin ülkelere göre dağılımı verilmiştir. Çin, dünyadaki toplam itriyum oksidin %95 kadarını tek başına üretmesine rağmen, rezervlerin sadece %41'ine sahiptir [81].

Çizelge 3.10 : Ülkeler göre metrik bin ton oksit cinsinden itriyum rezervleri [81].

Ülke	Rezerv (metrik bin ton)	Yüzde Dilim, %
Çin	220,00	40,41
ABD	120,00	22,04
Avusturalya	100,00	18,37
Hindistan	72,00	13,22
Malezya	13,00	2,39
Brezilya	2,20	0,40
Sri Lanka	0,24	0,04
Diğer (Güney Afrika, Kazakistan, Kanada, Rusya)	17,00	3,12
Toplam	544,44	100

Dünyada nadir toprak elementleri içerisinde sadece itriyum için doğrudan rezerv tahmini yapılmıştır. Toplam 500.000 tondan fazla itriyum oksit rezervinin var olduğu ve itriyum oksit içeren nadir toprak mineral konsantrelerinin ise 10.000 – 14.000 ton arasında üretildiği tahmin edilmektedir. Dünyanın lider itriyum oksit üreticileri Çin ve Myanmar iken Avustralya, Brezilya, Kanada ve Hindistan da önemli miktarlarda üretim yapmaktadır [81].

İdeal bir seramik başlangıç tozu $<1 \mu\text{m}$ veya nanometre ölçeğinde küçük bir boyuta, dar bir partikül veya tane boyut dağılımına sahip olmalıdır. Başlangıç ham maddesi monodispers veya monodisperse yakın tane boyutu dağılımlı, küresel veya küresele yakın bir partikül şekline sahip, aglomereler içermeyen veya sadece hafif aglomereler içeren, kimyasal reaksiyon tamamlanmış, tek fazlı ve yüksek saflıkta olmalıdır. Bunun başarılması için üretim yöntemlerinin seçilmesi önemlidir. Seramik tozlarını sentezlemek için fiziksel ve kimyasal olmak üzere çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. En basit fiziksel yöntem, tozları rafine etmek için mekanik işlemin kullanıldığı mekanik öğütmedir. Fiziksel yöntemler arasında ise en bilineni fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemidir. Öğütme, karıştırma amacıyla seramik tozlarının hazırlanmasındaki genel bir adımdır. Fiziksel yoğunlaştırma veya biriktirme, büyük miktarlarda toz üretmek için uygun değildir. Buna karşılık, katı hal reaksiyonu ve çeşitli ıslak kimyasal çözüm yolları gibi kimyasal yöntemler özellikle saydam seramiklerin üretilmesi için en yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Son yıllarda, katı hal reaksiyon yöntemlerinde yüksek enerjili öğütmenin kullanımı, saydam seramiklerin genellikle yüksek reaksiyon sıcaklıklarına sahip olmasından dolayı seramik malzemelerin faz oluşum sıcaklıklarını düşürme konusunda belli avantajlar göstermiştir [53].

Y_2O_3 nanotozları hem ticari hem de laboratuvar ölçeğinde birbirinden farklı üretim teknikleriyle üretilir. Günümüze kadar itriyum oksit tozlarının üretiminde, gaz yoğunlaştırma, kimyasal buhar biriktirme, hidrotermal ve solvotermal metotlar, sol-jel, emülsiyon, ultrasonik, mikrodalga ve biyosentez gibi yaygın kullanılan nanopartikül üretim yöntemleri kullanılmıştır [53]. Literatürde yapılmış çalışmalarda deneylerde elde edilen iyi sonuçların, oldukça kaliteli ham maddeye sahip olmaları nedeniyle mümkün olduğu gözlenmiştir. Greshkovich ve arkadaşları, Y, Nd ve Th nitrat çözeltisinin oksalat bazlı komplekslere dönüştürülmesini içeren birkaç sentez yöntemi geliştirmiştir. Düşük sıcaklıkta (800°C) kalsinasyon, ince bir Th içeren itriyum oksit tozu üretmek için yeterli görülmüştür (temel partiküller 20-40 nm; öğütülmüş haldeki

partiküller yaklaşık 0,1 µm). Saf ince tozlar, çeşitli anyonlarla çözünmüş halde de hazırlanmıştır. OH⁻ kaynağı olarak NH₄OH kullanarak Y₂(OH)₅(NO₃) • H₂O çöktürülmüş ve 1100 °C'de aglomerasyon kontrolü için (NH₄)₂SO₄ ilavesi ile birleştirilmiş bir nanomalzeme elde edilmiştir (temel partiküller yaklaşık 60 nm). Karbonat [Y₂(CO₃)₃•2H₂O] çöktürülmesi, saf Y₂O₃ (yaklaşık 1000 °C kalsinasyon) üretmek için kullanılmıştır. Ikegami ve arkadaşları tarafından hidroksit çöktürülüp SO₄⁻² ile katkılandırma yapılarak tek boyutlu partiküller rapor edilmiştir [43]. En fazla sinterlenebilir magnezyum spinel veren alev sprej piroliz yöntemi, geliştiricisi R. Laine ve arkadaşları tarafından Y₂O₃ hazırlığı için de uygulanarak 50 nm'den küçük tane boyutunda tek kristalli parçacıklar elde edilmiştir. Ayrıca, gezegen öğütme (yaklaşık 3 saat) ile mikron boyutlu başlangıç tozlarının mikron altı boyutta (yaklaşık 0,5 µm) sinterlenebilir malzemeye dönüştürebildiği gösterilmiştir. Küresel, monoboyutlu (0,1-0,4 µm) Y₂O₃ öncüsü (YOHCO₃) tozları hazırlanmıştır. Küresel şekil, karbonat öncüsünün kalsinasyonundan sonra (yaklaşık 600 °C) Y₂O₃'e dönüştürülmüştür [52].

3.7 Kullanım Alanları

İttriya saydam seramikleri, katı hal lazerleri, aydınlatıcılar, ısıtıcılar, zırhlar, optik cihazlar, elektro-optik cihazlar ve biyomalzemeler de dahil olmak üzere birçok alanda çeşitli uygulamalar bulmuştur. Tüm bu uygulamalar yüksek optik geçirgenliği gerektirirken, zırh uygulamaları gibi uygulamalarda da yüksek mekanik dayanıklılık önemlidir. Daha önce belirtildiği gibi, mekanik dayanıklılık, saydam seramiklerin tane boyutu ve boyut dağılımı ile yakından ilişkilidir. Tane boyutunu azaltmak, seramik malzemelerin mekanik performansını artırmak için temel bir stratejidir [53].

Malzeme bilimleri alanında, iyi renk saflığı, kimyasal ve termal kararlılığı nedeniyle elektronik ve optik alanlarında oldukça yaygın kullanılır. Diğer nadir toprak elementleriyle beraber kırmızı ve turuncu ışık spektrumu aralığında fosfor olarak kullanılır. Daha spesifik olarak alan emisyon ekranı, vakum floresan ekran, plazma ekran paneli, elektrolüminesans, katodolüminesans, termolüminesans, metal oksit yarı iletkenli alan etkili transistör, güneş enerjisi dönüşüm cihazları, ultraviyole yayıcılar, immüno analizler, yüksek çözünürlüklü ve çok renkli biyolojik hücre görüntüleme ve seramik lazerler uygulamalarında geniş bir kullanım alanı vardır. Ayrıca telekomünikasyon uygulamalarında yüksek bant açıklığı (5,72 eV), yüksek kırılma

indisi (1,935) ve geniş ışık geçirim aralığı (280-8000 nm) nedeniyle fotonik dalga kılavuzu olarak kullanılır. Bunlara ek olarak yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan kaplamalar, plastikler ve boyalarda UV bozunumunu önlemek için katkı maddesi olarak kullanılır [68]. Yüksek ergime sıcaklıkları ($2462^{\circ}\text{C} \pm 19^{\circ}\text{C}$), yüksek korozyon direnci, ergime sıcaklığına kadar iyi ısıl kararlılık, yüksek ısıl iletkenlik, UV-görünür ve kızılötesinde geniş ışık geçirgenliği aralığı (0,25 - $9\mu\text{m}$), görünür ışık spektrumundaki yüksek kırılma indisi (1,96) özellikleri ile, lazer uygulamalarında, sintilatörlerde, nozullerde, yarıiletken cihazların bileşenleri ve verimli yakın kızıl ötesi-görünür dönüştürücülerinde, kızılötesi kubbe camlarında, füze domlarında ve ampul zarflarında ana malzeme olarak kullanım yeri bulmuştur [5], [6], [7], [8], [9], [10]. Safir, AlON ve spinel malzemeler gibi ışık geçirgenliğine sahip diğer malzemelere kıyasla çok daha geniş ışık geçirgenliği aralığına ve yüksek sıcaklıklarda kızıl ötesi bölgede daha küçük absorbsiyon katsayısına sahip olması nedeniyle bilhassa yüksek sıcaklık uygulamaları için mükemmel bir kızılötesi cam malzemesi olmuştur. Sintilatör malzemesi olarak çok yaygın kullanılan YAG malzemelerden daha yüksek termal iletkenlik ve daha düşük termal genleşme katsayısına sahip olmaları nedeniyle YAG malzemelere de alternatif olmuştur [4], [5], [11], [12], [13].



4. SİNERLEME

Sinterleme, toz haldeki malzemelerin mukavemetini ve yapısal bütünlüğünü arttırmak için çok yüksek sıcaklıklarda (genellikle ergime sıcaklığının yarısından daha büyük sıcaklıklarda) kütle taşınım olayı ile yüksek yoğunluğa sahip istenilen ürünlerin oluşturulmasını sağlayan ısıtma işlemidir. Malzemenin ergime sıcaklığının altında yapılan ısıtma işlemi ile toz partiküllerin bağlanması sağlanır ve partiküller arasındaki boşluklar azaltılır. Böylelikle toz partiküllerdeki küçülen yüzey alanı ve artan temas noktalarıyla birlikte boşlukların hacimce azalmasına neden olur. Partiküllerin bağlanması boyun verme ile başlar ve tam birleşme ile sonuçlanır [82], [83].

Doğru ve uygun sinterleme ile arzu edilen mikroyapı özelliklerine sahip seramik malzeme üretimi gerçekleştirilebilir. Bu sebeple mikroyapıyı kontrol etmek için sinterleme parametreleri doğru bir şekilde anlaşılmalı ve değişkenler gerektiği şekilde kontrol edilebilmelidir. Seramik malzeme üretiminde konunun önemi sebebiyle sinterleme üzerine son 50 yıldır yapılan çalışmalar özellikle sinterlemenin itici güçleri, mekanizmaları ve üretim değişkenleri üzerine yoğunlaşmıştır [57].

Sinterleme prosesi katı hal sinterlemesi, sıvı hal sinterlemesi, viskoz sinterleme ve vitrifikasyon olarak dört ana grupta sınıflandırılabilir. Çok kristalli malzemelerde tane sınırlarının varlığı ve kütle taşınım yollarının olasılığından dolayı sinterleme olayı, amorf malzemelerdeki viskoz sinterlemeden çok daha karmaşıktır. Sinterlenmede birbirine temas eden parçacıkların birbirine bağlanmaları herhangi bir sıvı faz oluşmadan atom hareketleriyle gerçekleşiyorsa “katı-hal sinterlenmesi”, sıvı faz oluşumuyla gerçekleşiyorsa “sıvı-faz sinterlenmesi” olarak adlandırılır [84].

4.1 Sinterlemenin Aşamaları

Sinterleme genellikle taneciklerin birleşmesi ve porozitenin yok olması gibi fiziksel değişimlerin sırasıyla gerçekleşmesi ile meydana gelmektedir. Sinterlenme aşamaları ve bu aşamalarda gerçekleşen önemli fiziksel değişimler Çizelge 4.1’de [53], sinterlenme aşamalarında rölatif yoğunluğun değişimi Şekil 4.1’de [85], idealize edilmiş bir modeli de Şekil 4.2’de [86] verilmiştir .

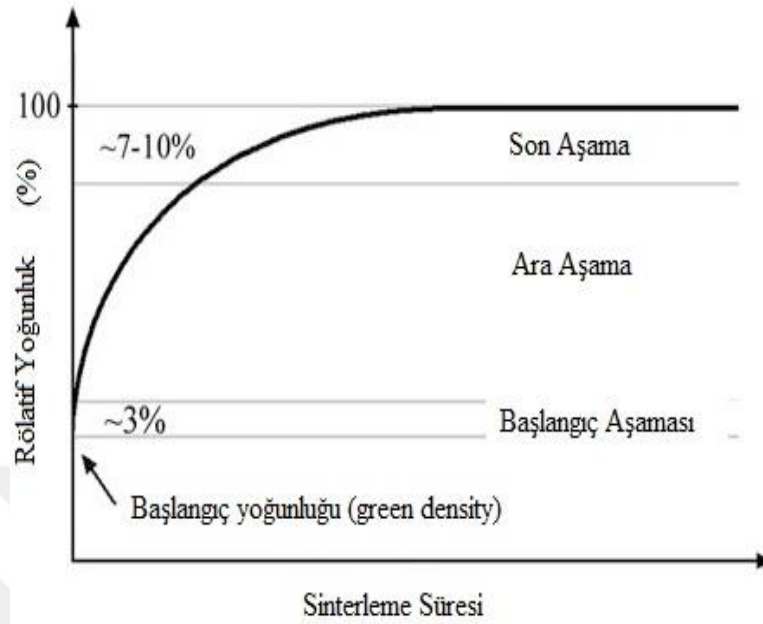
Sinterlenme prosesi birbirini takip eden üç aşamadan oluşur: (i) başlangıç aşaması, (ii) ara aşama (iii) son aşama. Bazı analizlerde, taneciklerin ilk bir araya geldiği andaki ara yüzeylerdeki yüzey enerjisindeki azalmaya karşılık oluşan elastik deformasyon nedeniyle taneciklerin ani bir teması olarak tanımlanan bir sıfırıncı aşama da tanımlanır. Sinterlemenin başlangıç aşaması, difüzyon buhar taşınımı, plastik akış veya viskoz akış ile taneler arası hızlı bir boyun büyümesi ile karakterize edilir. Farklı tanecikler arasındaki başlangıç yüzey eğriliklerindeki büyük fark bu aşamada giderilir. Ayrıca, boyun büyümesi yoğunlaşma mekanizması kaynaklı ise çekme veya yoğunlaşma gözlemlenebilir [53].

Çizelge 4.1 : Sinterleme aşamaları ve bu aşamalarda meydana gelen değişimler [53].

Sinterleme Aşamaları	Mikroyapıdaki Fiziksel Değişimler	Rölatif Yoğunluk	Model
Başlangıç Aşaması	Partiküllerin yeniden düzenlenmesi/ Partiküller arasında hızlı boyun oluşumu	$\approx 0,65$	Aynı boyutta iki tanenin teması
Ara Aşama	Boyun bölgesinin gelişimi/Tane büyümesi/ Yüksek oranda çekilme/ Devamlı porların oluşumu	0,65-0,9	Kenarlar boyunca eşit boyutlu porları olan Tetrakaidecahedron
Son Aşama	Tane büyümesinin devam etmesi/ Devamsız porların oluşumu/ Tane sınırı porlarının giderilmesi	$\geq 0,9$	Köşelerde eşit boyutlu küresel porları olan Tetrakaidecahedron

Küresel tanecikli bir toz için, başlangıç aşaması Şekil 4.2a'dan b'ye geçiş olarak gösterilmiştir. Şekil 4.2a'da başlangıç aşamasında teğetsel temas halinde olan kürelerle ifade edilmiş model yapısı görülmektedir. Bu aşama, tanecikler arası boyunun yarıçapının taneciğin yarıçapının 0,4-0,5'ine ulaşmaya kadar sona ermez. Eğer yoğunlaşma mekanizması baskın ise teorik yoğunluğunun 0,5-0,6 katı bir başlangıç yoğunluğuna sahip bir toz kütlesi için, bu aşama %3-5 arası çizgisel bir çekmeye katkı sağlayacaktır ve yoğunluk, teorik yoğunluğunun 0,65 ine yükselecektir [53]. Şekil 4.2b başlangıç aşamasının sonudur, küreler birleşmeye başlamış, boyun büyümesi merkezden merkeze %4'lük çekme şeklinde gösterilmiş. Şekil 4.2c ara aşamasında koyu taneler tane kenarlarındaki beyaz boşluk kanallarını çevreleyerek

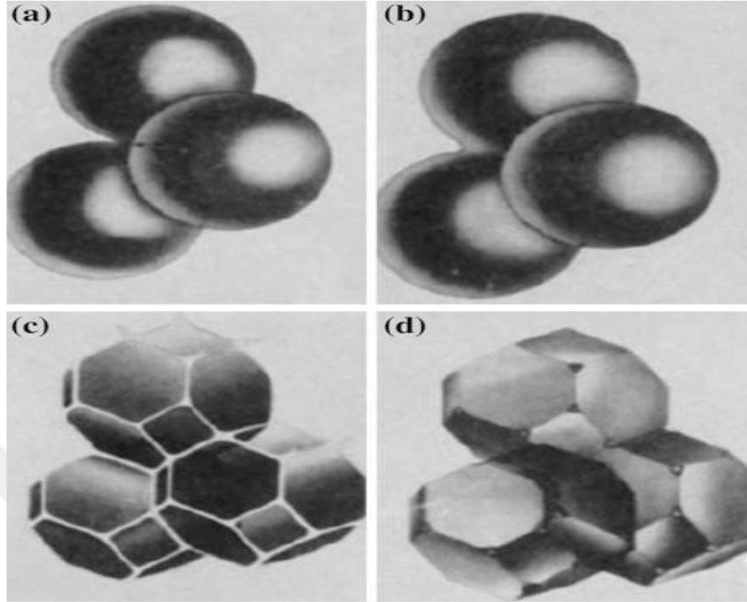
tetrakadecahedron şeklini almıştır. Şekil 4.2d son aşamada, porlar dört tetrakadecahedranın karşılaştığı köşelerde tetrahedral inklüzyonlar şeklindedir.



Şekil 4.1 : Sinterlenme aşamalarında rölatif yoğunluğun zamanla değişimi [85].

Başlangıç aşamasında, partiküllerin hareketi ile birbirine yakın taneler arasındaki temas noktaları artar ve bu şekilde boyun oluşumu sağlanır. Temas noktalarında yüzey enerjisi daha yüksek olduğu için bu bölgelerde malzeme taşınımı daha kolay gerçekleşmektedir. Sinterlemenin ikinci aşaması ise, porlar yüzey ve ara yüzeylerine göre denge şekillerine ulaştığında başlar. Porlar halen devamlıdır, yapı genellikle Şekil 4.2c'deki gibi, porların spagetti şeklinde ve tane kenarları boyunca uzanmış olduğu bir şekildedir [53]. Daha önce partiküller arasında oluşan boyun bölgelerinde ve boyutlarında artış meydana gelmekte, porozite azalmakta ve partiküller birbirlerine daha da yakınlaşmaktadır. Bu da malzemede azalan porozite miktarı ile doğru orantılı olarak çekilmenin artmasına neden olmaktadır. Genellikle sinterleme esnasında en çok çekilme görülen aşama bu aşamadır. Yoğunlaşmanın sadece porların çekilmesinden sebepli olduğu varsayılır. Son olarak, porlar kararsız hale gelir ve sadece izole olmuş bu porlar sinterlenmiş bünye içinde kalırlar. Bu noktada son aşama başlamak üzeredir. İkinci aşama sinterlenmeye en çok katkısı olan aşamadır ve 0,9 rölatif yoğunluk ile biter [53]. Son aşamada porların tamamen kapanması ve tane büyümesi gerçekleşir. Bu aşamada, partiküller arasında kalan porlar, tane sınırlarındaki difüzyon ile kapanmaktadır. Tane sınırlarının hareketi ve kontrollü tane büyümesi porların kapanmasına yardım etmektedir. Eğer tane büyümesi çok hızlı gerçekleşirse tane

sınırları daha çabuk hareket etmekte ve tane içinde izole olmuş porlar kalmaktadır. Tane büyümesinin devam etmesi durumunda, porların giderilmesi, porlar tane sınırlarından uzaklaşacağı için imkânsız olacaktır [53].



Şekil 4.2 : Sinterlemenin üç aşaması için idealize edilmiş model [53].

4.2 Katı Hal Sinterlemesi

Sinterlenmede birbirine temas eden parçacıkların birbirine bağlanmaları herhangi bir sıvı faz oluşmadan atom hareketleriyle gerçekleşiyorsa “katı-hal sinterlenmesi” olarak adlandırılır [84].

Sinterleme, sistemin serbest enerjisinin işlem boyunca azaldığı tek yönlü bir prosestir. Bu serbest enerji düşüşünün sebeplerine sinterlemenin itici güçleri denir ve bunlar; parça yüzeylerinin eğrilik derecesi, uygulanan dış basınç ve kimyasal reaksiyonlardır. Yüzey eğriliği, sinterleme için temel itici güçtür. Rastgele atom hareketleri sırasında, atomlar mikroyapıdaki boşlukları doldurur. a yarıçapına sahip küresel taneler içeren 1 mol seramik toz için, γ_{sv} birim alana düşen yüzey enerjisi, V_m molar hacim olmak üzere, E_s yüzey serbest enerjisindeki azalma denklem 4.1’deki gibidir.

$$E_s = (3 \gamma_{sv} \cdot V_m)/a \quad (4.1)$$

Kavisli yüzeylerin atom yerleşmeleri üzerine etkisini göstermenin bir yolu gerilmeyi incelemektir, Laplace eşitliği denklem 4.2 kavisli yüzey ile ilgili gerilmeyi (σ) verir.

$$\sigma = \gamma / (1/R_1 + 1/R_2) \quad (4.2)$$

Bu denklemde γ yüzey serbest enerjisi, R_1 tanenin ve R_2 boyun bölgesinin temel yarıçaplarıdır. Sinterleme esnasında iç bükey yüzeyler basma gerilmesi altında, dış bükey yüzeyler ise çekme gerilmesi altındadır. $R_1 > R_2$ olduğundan, büyük eğrilik yarıçapına sahip bölgeden küçük eğrilik yarıçapına sahip bölgeye doğru malzeme taşınımı gerçekleşir [53]. Sinterleme sırasında boyun bölgesinde de bir gerilme gradyanı oluşur. Parçacık boyutundan çok küçük olan boyunda dış bükey bölgeden iç bükey bölgeye kütle taşınımı için itici güç oluşturan gerilme gradyanı oluşur. Bu gerilme gradyanı sebebiyle, küçük parçacıklar daha düşük sıcaklıklarda sinterlenir. Küçük parçacıklarda boyun bölgesinin doldurulması için daha az sayıda atom gerekir. Atomların hareket mesafesi daha kısadır ve gerilme daha büyüktür, dolayısı ile küçük boyutlu parçacıklar daha hızlı sinterlenirler [53].

Yüzey eğriliğine ek olarak itici güç oluşturmak için dış basınç uygulanabilir. Basınç, tek yönlü veya izostatik basınçlama şeklinde olabilir ve sinterlemenin anahtar bölümü boyunca uygulanmalıdır. Bu durumda 1 mol parçacığa uygulanan basınç nedeniyle oluşan iş W , uygulanan basınç P_a , molar hacim V_m olmak üzere denklem 4.3 şeklinde ifade edilebilir. W dış basınç uygulanması nedeniyle yoğunlaşma için itici gücü ifade eder [53].

$$W = P_a \cdot V_m \quad (4.3)$$

Kimyasal reaksiyonlar şayet yoğunlaştırma işlemine bir katkısı varsa sinterleme için itici güç olabilirler. Kimyasal bir reaksiyonun serbest enerji değişimi denklem 4.4'deki gibi ifade edilir ve dış basınç itici gücünden daha yüksek bir değerdir [53].

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_{eq} \quad (4.4)$$

R : gaz sabiti 8.3 J mol^{-1} , T : mutlak sıcaklık, k_{eq} : reaksiyonun denge sabiti

Seramikleri de içine alan çok kristalli malzemelerin katı hal sinterlemesinde kütle taşınımı, sinterleme mekanizmasını belirleyen; atomik taşınım, buhar taşınımı, yüzey difüzyonu, hacim difüzyonu, tane sınırı difüzyonu ve dislokasyon hareketleri gibi en az 6 değişik yol ile gerçekleşebilir. Pratikte, sinterlemenin herhangi aşamasında birden fazla mekanizma yer alabilir. Bu sebeple de sinterleme hızının analizi ve sinterleme mekanizmasının belirlenmesi zor olur. Bahsedilen altı mekanizma, malzemenin

kimyasal bağ yapısına, sinterleme esnasında bünyede sıvı faz varlığına ve sinterlemenin hangi aşamada olduğuna bağlıdır. Bu altı mekanizmadan tümünde partiküller arası boyun oluşumu ve bağlanması görülmektedir. Böylelikle sinterleme esnasında toz kompaktının mukavemeti artmaktadır. Tüm mekanizmalar yığının yoğunlaşmasına veya çekmesine sebep olmasına göre yoğunlaştırıcı ve yoğunlaştırıcı olmayan mekanizmalar olarak iki grupta sınıflandırılabilir [53, ss. 326-327]

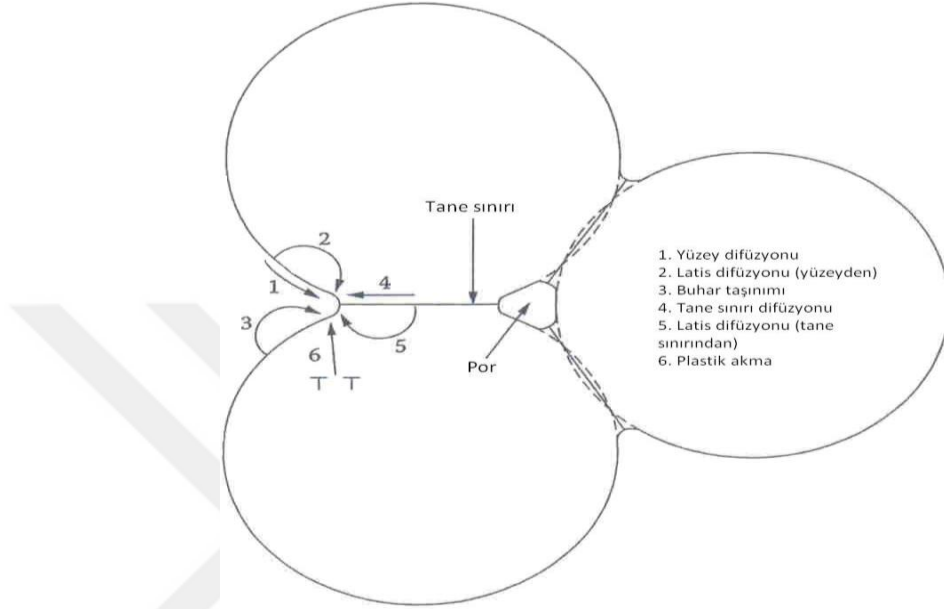
Çizelge 4.2 : Sinterleme türlerine ait taşınım mekanizmaları ve sinterleme için itici güç [53].

Sinterleme Türü	Malzeme Taşınım Mekanizması	Sinterleme İçin İtici Güç
Katı hal sinterlemesi	Difüzyon	Serbest enerji ve/veya kimyasal potansiyeldeki değişim
Sıvı hal sinterlemesi	Viskoz akış, difüzyon	Kapiler basınç, yüzey gerilimi

Şekil 4.3, sinterlenen birbirine temas eden üç parçacık için kütle taşınım yollarını şematik olarak göstermektedir. Buhar taşınımı, yüzey difüzyonu, parçacık yüzeyinden boynuna kafes difüzyonu, boyun büyümesine ve yoğunlaştırma olmadan tane büyümesine sebep olur. Tane sınırından boyuna doğru tane sınırı difüzyonu ve kafes difüzyonu ise en önemli yoğunlaştırıcı mekanizmalardır.

Bu mekanizmalardan 1, 2 ve 3 ile gösterilen yüzey difüzyonu, yüzeyden boyun bölgesine latif difüzyonu ve buhar fazı taşınımında, yoğunlaşma (densifikasyon) olmadan boyun oluşumu gerçekleşmektedir. Tane sınırı difüzyonu ve tane sınırından porlara gerçekleşen kafes difüzyonu (4 ve 5), çok kristalli seramiklerin sinterlenmesinde en önemli yoğunlaşma mekanizmalarıdır. Dislokasyon hareketi ile gerçekleşen plastik akma (6) boyun oluşumu ve yoğunlaşma ile sonuçlanır ancak bu mekanizma genellikle metallerin sinterlenmesinde etkindir. 1, 2 ve 3 ile gösterilen yoğunlaşmanın gerçekleşmediği mekanizmalar sinterleme esnasında ihmal edilemezler. Bu mekanizmalar etkin olduğunda, sinterleme için itici güçlerden biri olan boyun bölgesi yüzeyinin eğriliği azalır ve yoğunlaşma hızı düşer [53]. Sinterlemenin başlangıç aşamasında tane büyümesi yüzey difüzyonu ile gerçekleşir. Yüksek sıcaklıklarda tane sınırı difüzyonu, yüzey difüzyonundan daha etkin hale gelir ve tane büyümesine katkıda bulunur. Bu sebeple sinterlemenin son aşamasında hızlı tane büyümesi meydana gelmektedir. Nano boyutlu tozların sinterlenmesi esnasında

yüzey difüzyonunun yoğunlaşmaya etkisi daha fazladır. Nano boyutlu partiküller yüksek yüzey serbest enerjisine ve sinterleme için yüksek itici güce sahip olduğundan, sahip oldukları geniş yüzey alanı sinterleme esnasında tane / por yapısının oluşmasında önemli bir rol oynamaktadır. Seramiklerin sinterlenmesi esnasında porlar kapanır ve taneler yüzey difüzyonu, tane sınırı difüzyonu ve kafes difüzyonu ile büyür [87].



Şekil 4.3 : Çok kristalli malzemelerin sinterleme mekanizmaları [53].

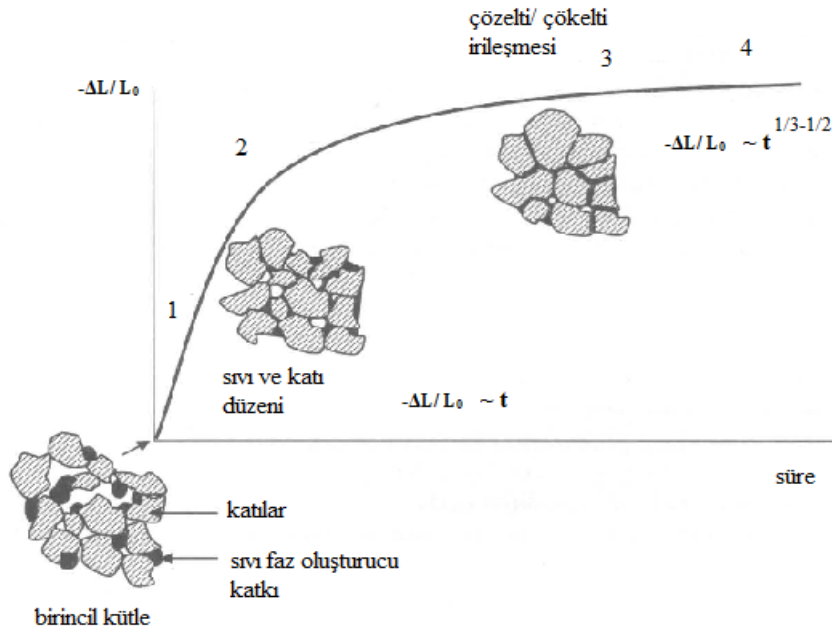
Camlar gibi amorf malzemeler tane sınırları olmadığı için boyun büyümeleri ve yoğunlaşmaları viskoz akışlar ve taneciklerin deformasyonu sebebi ile olur. Polikristalin ve amorf katıların sinterlenme mekanizmaları olan yüzey difüzyonu, kafes difüzyonu, tane sınırı difüzyonu ve plastik akışlar ve bu mekanizmalarda taşınan malzemenin kaynağı Çizelge 4.3’ de verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Sinterlemede kütle taşınım mekanizmaları [53].

Mekanizma	Taşınan malzemenin kaynağı	Taşındığı yer	Yoğunlaşma
Yüzey difüzyonu	Yüzey	Boyun	Yok
Kafes Difüzyonu	Yüzey	Boyun	Yok
Buharlaşıma- yoğunlaşma	Yüzey	Boyun	Yok
Tane sınırı difüzyonu	Tane sınırı	Boyun	Var
Kafes difüzyonu	Tane sınırı	Boyun	Var
Plastik akış	Dislokasyonlar	Boyun	Var

4.3 Sıvı Faz Sinterlemesi

Çoğu sinterleme işleminde, araya sıvı bir fazın sokulması yoğunlaştırmaya yardımcı bir yöntem olarak görülür. Amaç genellikle yoğunlaştırma hızını arttırmak, hızlanmış tane büyümesine ulaşmak veya özel tane sınırı özelliklerine sahip olmaktır. Bu malzemelerde, yoğunlaştırma sonrası sıvı fazın ve sonuç heterofazların dağılımı, sinterlenmiş bünyelerin özellikleri açısından kritik öneme sahiptir. Genel anlamda, dahil olan sıvı miktarı birkaç yüzde hacim olmak üzere azdır. Sıvı faz sinterlemesi genel olarak Şekil 4.4’de gösterilmiştir. t: süreyi ifade etmektedir.

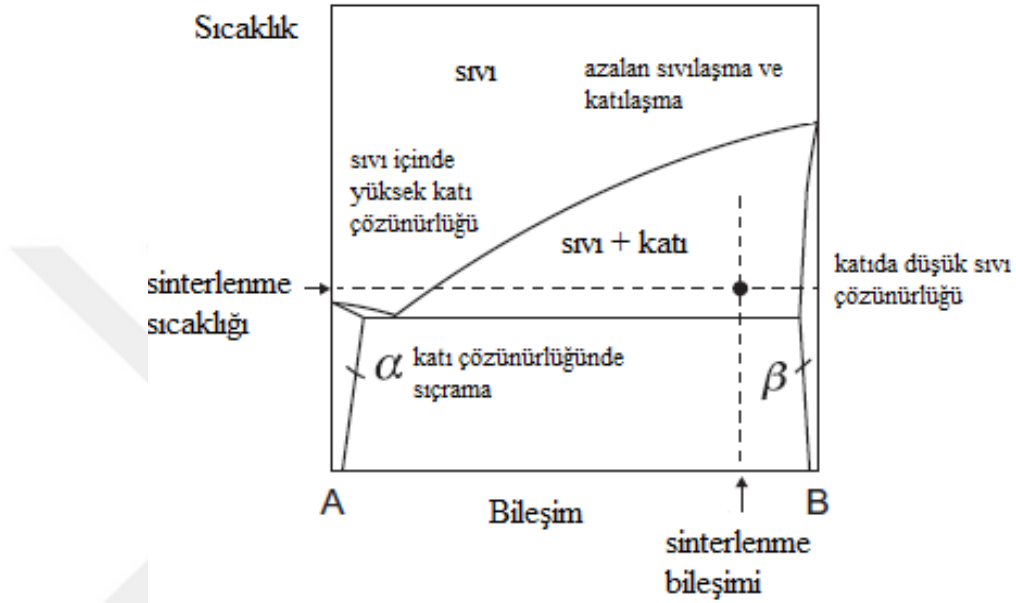


Şekil 4.4 : Sıvı faz sinterlenmesi boyunca toz kütlesinin şematik gösterimi [82].

Sıvı faz sinterlemesi, (1) sıvı oluşturuca katkının erimesi ve sıvı içerisinde tekrar dağılması, (2) kapiler gerilme farkları sebebiyle ana katı fazların yeniden yerleşmesi, (3) çözelti çöküntüsü içeren katı fazın yoğunlaşması ve şekil alması, (4) sıvı faz içindeki artık boşluklar tarafından yönlendirilen son yoğunlaştırma sırasıyla gerçekleşir [82].

Faz diyagramları, sıvı faz sinterlemesi için toz bileşimlerini ve sinterleme parametrelerini seçmede önemli bir rol oynar. Çünkü diyagramlar, dengedeki fazları tahmin ederler, sıvı faz sinterlemesi sırasında reaksiyon kinetiği genellikle dengeye ulaşmak için çok hızlı olduğundan, faz diyagramları sadece bir rehber olarak hizmet etmelidir [53]. Sıvı faz sinterleme genellikle yapısında birden fazla bileşen içeren karıştırılmış veya öğütülmüş tozlarla başlar. Kompozisyon ve sinterleme sıcaklığı,

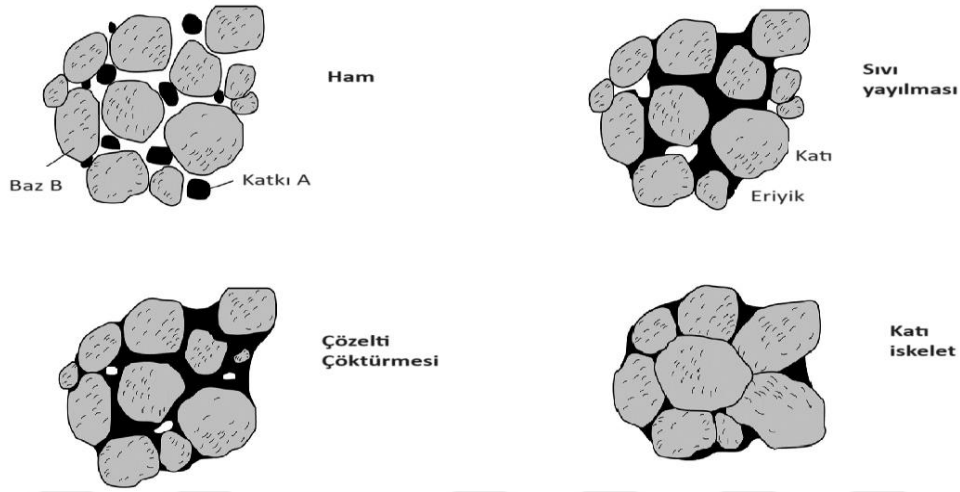
Şekil 4.5’de gösterilen faz diyagramına dayalı olarak seçilir [88]. İstenilen özellikler, yeni oluşan eriyikte katı çözünürlüğün artması, sıvıdaki katı çözünürlüğün yüksek olması, ancak katıdaki sıvı çözünürlüğünün düşük olması ve katkı maddesi arttıkça sıvılaşıma ve katılaşıma sıcaklıklarının azalmasıdır. Difüzyon oranları erime sıcaklığıyla ölçeklendiğinden, erime sıcaklığındaki azalma sinterlemeyi dramatik bir şekilde iyileştirir.



Şekil 4.5 : A bileşenin eklenmesiyle B bileşenin sıvı faz sinterlemesi için uygun özellikleri gösteren hipotetik ikili faz diyagramı [88].

Daha yüksek sıcaklıklar, sıvı miktarını ve difüzyon hızını artırmak için çift bir rol oynar, bu nedenle sıcaklık kritik bir kontrol parametresidir. Daha fazla sıvı yoğunlaşmayı destekler, ancak aşırı sıvı çarpıklığa neden olur; sinterleme sırasında şeklin korunması için genellikle sıvı oranının hacimce %15’den az olması istenir [88]. Toz karışımı, kompakt bir sıvı oluşturmak için ısıtılır, bu sıvı katı taneler arasına yayılır ve ısınma sırasında oluşan sinter bağlarını çözer (Şekil 4.6). Katı bağların çözünmesi, katı tanelerin ve ıslatma sıvısının yarı katı, viskoz karışımı ile sonuçlandırır. Yumuşatılmış yapı, tanelerin kayganlaşmasından ve ıslatma sıvısının kapilere çekilmesinden dolayı yeniden düzenlemeye uğrar. Pendüler bağlar, taneleri bir araya çekmek için bir kapiler kuvveti oluşturur, bu da sıvı bağlara sahip dokunan tanelere yol açar (Şekil 4.7). Tanenin yeniden düzenlemesi daha yüksek paketleme yoğunluğuna yol açar ve geriye kalan gözenekleri doldurmak için sıvının serbest bırakılmasını sağlar. Küçük partiküller yüksek bir kapiler gerilimi oluşturur; 1 µm

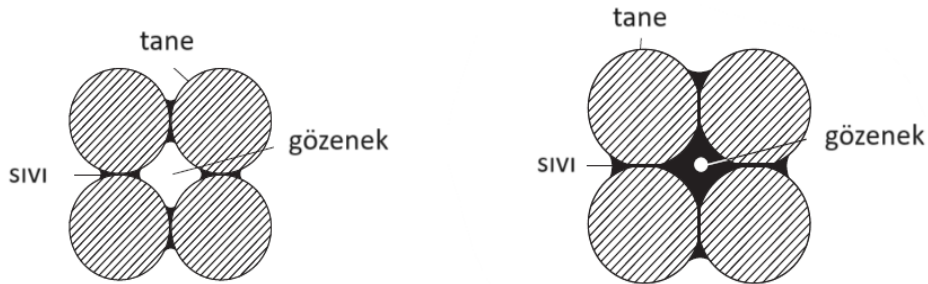
partiküller için 100 MPa'ya kadar çıkabilir. Bu büyük yerel gerilim yapıyı giderek daha yoğun hale getirir.



Şekil 4.6 : Sıvı faz sinterleme sırasında mikro yapı değişikliklerinin şematik bir gösterimi [88].

Genellikle katı, sıvıda çözünebilir, bu nedenle içinde hızla hareket eder. Hızlı difüzyon, hızlı sinter yoğunlaşması, tane büyümesi ve tanenin yeniden şekillenmesine yol açar.

Şekil 4.7'de gösterildiği gibi sinterleme ilerledikçe yoğunlaşma izole gözeneklere yol açar. Artık katı taneler bir araya bağlıdır ve taneler arasındaki boşluğun büyük bir kısmını sıvı doldurur.



Şekil 4.7 : Yoğunlaşma sırasında gözenek değişiminin şematik gösterimi [88].

Yoğunlaşma adımları, Şekil 4.8'de gösterildiği gibi örtüşen aşamalardan oluşur. Erken yoğunlaşma, ısınma sırasında katı hal sinterlemesi ile meydana gelir. Hızlı yoğunlaşma, erime oluşumu ile birlikte gelir. Sıvı yayıldıkça, çözelti tekrar çökmesi ile aktif hale gelir. Sonunda tam yoğunluk sağlandığında, katı iskelet sinterlemesi baskın hale gelir. Gözenekler yüksek bir yüzey enerjisine sahiptir ve sinterleme çekmesi sırasında tercihen doldurulur. Katı, sıvıda çözünebiliyorsa katı ile sıvı

arasındaki katı difüzyonu hızlıdır. Tane boyutundaki değişiklik genellikle en belirgin olarak sıvı faz sinterleme sırasında çözelti tekrar çöktürmesi aşamasında meydana gelir ve aynı zamanda tanenin yeniden şekillenmesinden de bu aşama sorumludur. Katı bağlandıktan sonra, katı iskelet yoğunlaşmayı sürdürürken; sıvı, katı taneler arasındaki boşluklarda kalır. Sonunda tüm gözeneklerin sıvı ile dolması, bu sıvının da soğutma sırasında katılaşması ile katı iskelet yeterince yoğun hale gelir. Gerçek mikro yapı yolu, katı-sıvı çözünürlüğüne bağlıdır. En yaygın durumda şu dört özellik bulunur:

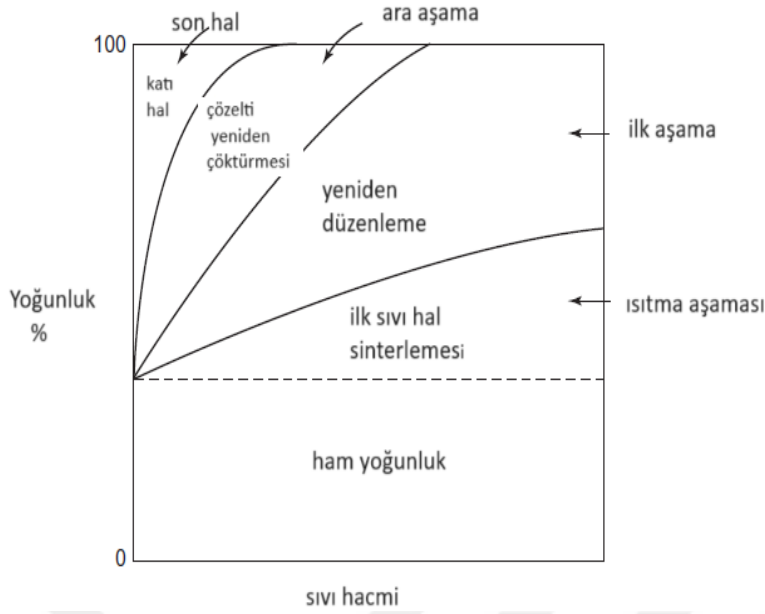
- Yeni oluşan sıvı, katı taneleri katıda çözünürlük nedeniyle ıslatır. Bu özellik, katı çözültiden sıvıya olan çözünürlük sıçramasına karşılık gelir.
- Katı taneler, çözünürlük limitine ulaşmak için kısmen sıvıya çözünür. Bu özellik, sinterleme sıcaklığındaki katının çözünürlüğünden anlaşılır.
- Sıvı, katıda düşük çözünürlüğe sahiptir.
- Katının katkı maddesi ile bileşim yapması, katılaşma sıcaklığı ve sıvılaşma sıcaklığının azalmasına neden olur. Sıvının tane aralarına ayrılmasına karşılık gelir.



Şekil 4.8 : Sıvı faz sinterlemesinde örtüşen yoğunlaşma adımları [88].

Bu özellikler, Şekil 4.5'de daha önce verildiği gibi faz diyagramlarında belirgindir.

Sıvı faz sinterleme sırasındaki olayların sıralaması, sıvı hacmine bağlıdır. Eğer sıvı yoksa, o zaman sadece katı hal sinterlemesi gerçekleşir. Yüksek sıvı içeriği ile sistem, sıvı oluştuğu anda yoğunlaşır ve gözenekleri doldurmak için akar. Bu iki aşırı durum arasında, Şekil 4.9'da gösterildiği gibi, bir dizi adım gerçekleşir. Bu adımların ayrıntıları, bu bölümde belirtildiği gibi, bireysel sistem özelliklerine bağlıdır.



Şekil 4.9 : Yoğunluk ve sıvı içeriği etkileşiminin belirlenmesi ve sıvı içeriğinin önemli bir rol oynadığı yoğunlaşma olaylarının haritası [88].

4.4 Sinterlenmeyi Yönetebilmek İçin Kontrol Edilmesi Gereken Parametreler

Sinterlemeyi iyi bir şekilde kontrol edebilmek için sinterlemeyi etkileyen parametrelerin çok iyi anlaşılması gerekir. Sinterlemeyi etkileyen birçok parametre vardır ve bunlar malzemenin özelliklerine, işlem koşullarına ve istenen sonuca bağlı olarak değişebilir. Sinterlemeyi kontrol etmek için en yaygın kullanılan parametreler; sıcaklık, zaman, basınç, sinterleme atmosferi, başlangıç tozunun özellikleri, katkı maddeleri ve sinterlenme hızıdır [82], [15].

4.4.1 Toz özellikleri

İyi bir sinterlenme için toz özelliklerinin bilinmesi ve kontrol altında tutulması çok önemlidir. Tozun tanecik boyutu, ham halinin tanecik paketlemesi, taneciklerin boyut dağılımı, şekli ve yapısı gibi diğer özellikler de önemli bir etki yapabilir. Denklem 4.5'de [82] , Coble'ın sinterleme modeline göre herhangi bir sinterlenme evresi için yoğunlaştırma hızı denklemi verilmiştir ve buna göre katı hal sinterleme mekanizmaları için madde taşıma hızları, tozun tanecik boyutuna güçlü bir şekilde bağlıdır [82].

$$\dot{\epsilon}_{\rho} = \left(\frac{1}{\rho} \right) \frac{d\rho}{dt} = \frac{HD\Omega\phi^{(m+1)/2}}{G^m kT} (p_a + \Sigma) \quad (4.5)$$

$(l/p)dp/dt$: yoğunlaştırma hızı, H : modelin varsayılan geometrisine ve sinterleme mekanizmasına bağlı olan sayısal bir sabit, D : difüzyon katsayısı, m : tane sınırı difüzyonu için 4 ve latis difüzyonu için 3 olan bir sabit, Ω : hızı belirleyen türün atomik hacmi, Φ : stres yoğunlaştırma faktörü, G : tane boyutu, k : Boltzmann sabiti, T : mutlak sıcaklık, Σ : sinterleme stresi, p_a : uygulanan basınç olmak üzere, yoğunlaşma mekanizmalarının hakim olduğu sinterleme koşulları varsayıldığında, yoğunlaşma hızının $1/G^m$ şeklinde değişeceği tahmin edilir. Dolayısıyla, başlangıç toz tane boyutunun azaltılması, sinterlemeyi hızlandırmak için önemli bir yöntem sunar [82]. Başlangıç tozu $1\ \mu m$ 'den küçük veya nm ölçeğinde küçük bir boyuta sahip olmalıdır [53]. Toz hazırlama yani nanopartikül sentezi için üstten aşağı, yukardan aşağı, alttan yukarı ve ara yaklaşımlar kullanılmaktadır. Yukardan aşağı yaklaşımda, büyük bir yapı ($100\ nm$ 'den büyük) fiziksel veya kimyasal yöntemlerle daha küçük bileşenlere ayrılır. Altan yukarı yaklaşımda, atomik veya moleküler türler, parçacıklar, teller veya çubuklar gibi nano yapılar oluşturmak için bir araya getirilir. Ara yaklaşımlar, üstten aşağı ve alttan yukarı sentezlerin bir kombinasyonunu veya bir nano yapının başka bir nano yapıdan geliştirilmesini içerebilir. Tüm yaklaşımlar için, en yaygın teknik mekanik enerji sağlamaktır. Ancak aynı zamanda termal enerji, kimyasal enerji, elektromanyetik enerji, ses enerjisi, elektrik enerjisi veya enerji türlerinin bir karışımı da kullanılabilir. Mekanik öğütmede, yüksek enerjili çarpışmalar ve aşındırma ile nanopartikül oluşturulur. Genellikle öğütmede aşındırma sağlamak için taşıma ortamı kullanılır. Ortam ve taneciklerin birbirine çarpıştığı ve kaydığı sırada tanecik yüzeylerinde etki ve kayma, karıştırarak (karıştırma, titreşim, dönme, vb.) elde edilir ve tanecik kırılmasına yol açabilir. Genellikle yüksek enerjili değirmenler, gezegen değirmenleri, hızlı değirmenler veya aşındırma değirmenleri gibi değirmenler nanopartiküller elde etmek için kullanılır. Önemli değişkenler, öğütülen malzemenin türü, kullanılan ortamın türü (malzeme, şekil, boyut, boyut dağılımı ve malzeme ile ilişkili boyut), ortam ve malzeme yükleme seviyeleri, karıştırma genliği veya hızları, öğütme türü (ıslak veya kuru), akışkanın özellikleri (sıvı veya gaz) ve ıslak öğütme durumunda katı yüklemesi ve öğütme süresini içerir.

Bir malzemenin öğütülmesi sırasında malzemenin kırılma özellikleri anlaşılmalıdır, çünkü bu son tozların morfolojisini etkileyebilir. Seramikler doğal olarak elastiktir ve bu nedenle deforme olmadan kırılma eğilimlidir. Malzemenin deforme olma veya kırılma eğilimi, öğütüldükten sonra tozların içindeki inelastik

deformasyona bağı olarak hangi kadar depolanmış enerji (kalıntı gerilme) olduğunu da belirleyecektir.

Malzemenin öğütme ortamına göre sertliği de önemlidir. Ortam, öğütülen malzemeden daha sert olmalı ve öğütme değirmeni kaplaması ile benzer malzemeden olmalıdır. Öğütülen malzeme ortamın sertliğine yaklaştıkça, ortamın aşınması daha belirgin hale gelir. Ortam ve kaplama aşınması kaçınılmazdır ve sonuçta elde edilen tozların kontaminasyonuna yol açabilir. Nanopartikülleri elde etmek için genellikle yüksek enerjiler ve uzun öğütme süreleri gerektiğinden, nanopartiküller kontaminasyona çok duyarlıdır. Ayrıca, sıvının veya gazın bir değirmende, özellikle oksijen gibi, bulunan kimyasal türlerle etkileşimini etkileyebilecek sonuçları olabilir.

Lazer ablasyon, nanopartiküllerin üstten aşağı sentezi için elektromanyetik enerji (lazer darbeleri) kullanmanın bir örneğidir. Cryomilling (genellikle sıvı azot sıcaklığında) öğütme sırasında sıcaklık kontrolü kullanmanın bir örneğidir. Öğütme sırasında yüksek enerji darbeleri, değirmen ve yükün sıcaklığını artırabilir. Bu sıcaklık artışı, topaklanma, kristallik ve elastikiyet gibi toz karakteristikleri üzerinde olumsuz etkilere sahip olabilir, bu nedenle bu etkileri kontrol etmek için daha düşük sıcaklığın kullanılması gerekebilir [53], [85].

Bir diğer konu da topaklanma meselesidir. Topaklanma heterojenliğine yol açar, bu da farklı bölgelerinin homojen olmaması nedeniyle farklı yoğunlaşma davranışlarına sahip olduğu anlamına gelir. Bu durumda, nihai seramikler büyük gözeneklere ve çatlak benzeri boşluklara sahip olma eğilimindedir. Tozlarda oluşacak az miktarda bir topaklanma bile sinterlenme boyunca uzaklaştırılması zor olacak büyük gözeneklere sebebiyet verecektir. Bu nedenle, yüksek yoğunluğa ve homojen mikroyapıya sahip seramikler üretmek için topaklanmanın önlenmesi gerekmektedir. Seramik tozlarında iki tür topaklanma gözlemlenmiştir: (i) yumuşak topaklanma ve (ii) sert topaklanma. Yumuşak topak, zayıf van der Waals kuvvetleri nedeniyle oluşan partiküllerden oluşurken, sert topak kimyasal bağlarla oluşur. Sonuç olarak, yumuşak topağın negatif etkisi, sert topağın negatif etkisinden çok daha azdır [53]. Topaklanma ve topakların kırılmasıyla ilişkilendirilen enerji, öğütme için enerji kaybına yol açar. Bu nedenle, öğütme sırasında topaklanmanın azaltılması, tozların kristal boyutunu azaltmak için olumlu bir etki sağlar [53], [85].

Alttan yukarı yöntemler, atomik veya moleküler malzemelerin, doğrudan veya kalsinasyon gibi daha fazla işlem ile nanopartiküller oluşturulmasına dayanır. Bu yöntemler, nanopartiküller yapmak için tercih edilen yöntemlerdir çünkü toz morfolojisi üzerinde en yüksek düzeyde kontrol sağlarlar. Alttan yukarı yöntemler, katı, sıvı veya buhar öncülerini kullanabilir. Kullanılan öncülerin özelliklerinin göz önüne alınması önemlidir. Öncüler nitrat, klorür, sülfat, karbonat, hidroksit, organometalik bileşikler, kompleksler, organikler olabilir ve bu öncüler hazırlanma şekline bağlı olarak farklı türde kirleticileri de içerebilirler. Öncül özellikleri, son tozlarda kirleticilere yol açabilir, hatta iz düzeylerinde bile toz sinterleme davranışı üzerinde negatif etkilere sahip olabilir [85].

Seramik tozlarının sinterlenme işlemi öncesi kompaktlaştırılmış halinin yoğunluğunu ifade eden ön yoğunluk (green density) kavramı da sinterlemeyi etkileyen önemli parametrelerden biridir. Daha yüksek ön yoğunluk, azalan gözenek hacmi ve azalan gözenek boyutu nedeniyle sinterleme sırasındaki çekilme miktarının azalmasına ve sinterleme geriliminin artmasına yol açar. Birçok çalışma, sinterlenmiş yoğunluk ile ön yoğunluk arasında bir ilişki olduğunu göstermiş, sinterlenmiş yoğunluğun, teorik değerin yaklaşık %55-60'ının altındaki ön yoğunluk değerleri için azaldığı gözlenmiştir. Genellikle, teorik değerin %40-45'in altındaki ön yoğunluğa sahip kompaktlar yüksek yoğunluğa sinterlenmekte zorlanır. Ön yoğunluğun artırılması, sinterlemenin daha sonraki aşamalarında artmış tane büyümesinin başlamasını geciktirmiştir. Bu verilerdeki eğilimler, ön yoğunluğun azalmasıyla büyük koordinasyon sayısına sahip gözeneklerin oluşma olasılığının daha yüksek olması ve farklılaşmış yoğunlaşmanın artması ile açıklanabilir. Genel olarak, sinterleme için daha yüksek ön yoğunluğun faydaları açıktır, bu nedenle ön yoğunluğun optimize edilmesi yararlı bir yaklaşım oluşturur [53].

Tane boyutu dağılımı da sinterleme sırasında oldukça önemlidir. Bilinmektedir ki, tane/parçacık (particle/grain) boyutu azaldıkça yoğunlaşma hızı artar. Boyutlara ve boyut dağılımlarına göre, tozlar iki türe ayrılabilir: (i) polidispers ve (ii) monodispers toz. Polidispers, tozun geniş bir partikül boyutu dağılımına sahip olduğu anlamına gelirken, monodispers tozun çok dar bir boyut dağılımına sahip olduğu anlamına gelir, Polidisperse tozların sinterleme sırasında yoğunlaşma davranışı ve mikroyapı gelişimi üzerinde olumsuz bir etkisi vardır. Çünkü büyük taneler, etraflarındaki daha küçük taneleri tüketerek çok daha hızlı büyür. Bu durumda, mikroyapı kontrolü açısından dar

tane boyutu dağılımına sahip homojen toz paketlemesi tercih edilir. Tozların küçük tane boyutu ve dar tane boyutu dağılımına sahip olmaları, sinterlenme sırasında farklı çekilmelere sebebiyet vermemesi sebebiyle iyi bir sinterleme davranışını elde etmek ve dolayısı ile gözeneksiz bir yapıya ulaşabilmek için faydalı olacaktır. Ayrıca, küresel veya küresele yakın partiküllerden oluşan tozlar homojen bir paketlemeye sahip olması nedeniyle tercih sebebidir [53].

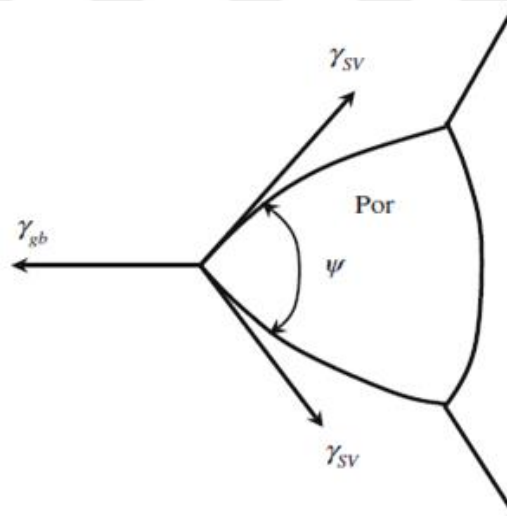
Amorf veya yarıkararlı fazlı tozlar doğrudan bir sinterleme işleminde kullanılacaksa, yoğunlaşma sırasında faz dönüşümlerinin etkisi anlaşılmalıdır. Genellikle sinterleme sırasında faz değişikliklerinden kaçınılmalıdır. Sinterleme sırasında oluşan faz dönüşümleri hacim değişikliklerine yol açarak tam yoğunluğa ulaşmayı daha zor hale getirebilir. Bununla birlikte, basınç destekli sinterleme teknikleri, faz dönüşümleri hacim değişiklikleri ile ilişkili sorunları en azından kısmen hafifletebilir. Ayrıca amorf fazdan kristalin fazına geçiş, çekirdeklenme ve büyüme yoluyla enerji gerektirir, ki bu sonunda daha düşük serbest enerji durumuna yol açar. Salınan net enerji, sinterlemeye katkıda bulunma potansiyeline sahiptir ve bu geçişlerin bulunduğu sinterleme süreçleri ve modellerinin temel anlayışını geliştirmeye çalışırken hesaba katılması gereken bir faktördür. Nanotozların sentezi, yarıkararlı kristalin fazların oluşumuna yol açabilir, bu nedenle nanotozlar hemen sentezden sonra kalsine edilmesi gerekebilir. Çünkü yarı kararlı kristalin fazlara sahip nanotozlar sinterleme sırasında faz dönüşümleri geçirebilir. Bu nedenle, amorf veya yarı kararlı kristalin bir fazdan kararlı bir kristalin faza geçişin sonuçları ve bu dönüşümün dolaylı sonuçları, uygun şekilde anlaşılırsa bir tasarım aracı olarak kullanılabilir. Birden fazla bileşeni olan bir malzemeyi sinterlerken çoklu faz bileşimleri iyi anlaşılmalıdır. Fazların tepkime yapıp yapmayacağı, fazların birbirine çözünürlüğü, fazlar arası ve içiçe bağlanma ve bağlanmanın hangi sıcaklıklarda gerçekleşebileceği, fazların dağılımı ve termomekanik özelliklerdeki farklılıklar dikkate alınmalıdır. Fazlar arasındaki reaksiyon sinterlemeye bir itme kuvveti sağlayabilir. Fazların birbirinde çözünürlüğü, tane büyümesinin ne kadar iyi önlenip önlenmeyeceğini belirleyebilir. Fazlar arası ve içiçe bağlanma, sisteme uygulanması gereken sinterleme programı üzerinde önemli sonuçlar doğuracaktır. Bu düşüncelerin bazıları doğrudan sentez koşullarıyla ilişkilendirilebilir. Bazı sentez teknikleri, istenilen ürün fazının tam dönüşümünü sağlamayabilir, bu da istenmeyen bir çoklu faz durumu yaratabilir ve sinterleme sırasında tam ürün dönüşümünün gerçekleşmesine neden olabilir. Hem endotermik

hem de ekzotermik reaksiyonlar sinterlemeye katkı sağlama potansiyeline sahiptir. Sentez sürecinden kalan tepkimesiz bileşenlere sahip olmanın ötesinde, sinterleme süreci isteyerek beklenen bir reaksiyonu gerçekleştirecek bireysel bileşenler kullanılarak tasarlanabilir [85].

4.4.2 Tane sınırı, tane büyümesi ve kabalaşma

Sinterlenme boyunca tane sınırları ile ilgili en önemli oluşumlar, tane büyümesi ve por büyümesidir ki bunların tümü için tane kabalaşması ifadesi kullanılır. Kabalaşmanın esası sistemin serbest enerjisini düşürmeye çalışmasıdır. Sonuç olarak, yoğunlaşma için itici gücü azalır dolayısı ile yoğunlaşma ile tane büyümesi arasında bir rekabet oluşur [82].

Şekil 4.10'da γ_{sv} : yüzey gerilimi, γ_{gb} : tane sınırı gerilimi, Ψ : dihedral açı olmak üzere por yapısı gösterilmiştir, porların denge şekilleri tane sınırının porla kesişim noktalarındaki yüzey ve arayüzey dengeleri ile sağlanır [53].



Şekil 4.10 : Çok kristalli katılarda por yapısı [53].

Üç tane ile çevrelenmiş por için kuvvetler, tane sınırını karşılayan por yüzeylerindeki bağlantılarda dengelenmelidirler. Bu kuvvetler genellikle ara yüzeylerdeki gerilim ile ifade edilirler. Sıvılardaki yüzey gerilimine benzer olarak, ara yüzey alanındaki enerji artışından kaynaklı bir gerilim oluşur. Bağlantı noktalarında, katı-buhar ara yüzey gerilimi ara yüzeye teğetken, tane sınırında sınır yüzeyi boyuncadır. Kuvvetlerin dengesi denklem 4.6' da ifade edilmiştir [53].

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sv} \cos (\Psi/2) \quad (4.6)$$

Bazı sinterleme modellerinde buradaki gibi dihedral açı varsayımı yapılırken, yaygın olarak porların küreler şeklinde olduğu $\Psi=180^\circ$, $\gamma_{gb} = 0$ olduğu varsayılır.

Çok kristalli malzemelerin sinterlenmesi sırasında, serbest yüzey alanının ortadan kalkması nedeniyle olan enerji azalması, Şekil 4.10'da gösterilen yeni tane sınırı alanı oluşmasından kaynaklı enerji ile kısmen telafi edilir. Dolayısıyla, sinterleme için itici güç, tane sınırlarının ihmal edildiği yerlerde hesaplanandan daha düşük olacaktır. ΔA_{sv} serbest yüzey enerji değişimi, ΔA_{gb} tane sınırı enerji değişimi, γ_{sv} özgül yüzey enerjisi, γ_{gb} tane sınırı enerjisi olmak üzere, sistemin serbest enerji değişimi denklem 4.7'deki gibi olacaktır [53].

$$\Delta E = \gamma_{sv} \Delta A_{sv} + \gamma_{gb} \Delta A_{gb} \quad (4.7)$$

$|\gamma_{gb} \Delta A_{gb}| = |\gamma_{sv} \Delta A_{sv}|$ durumunda sistem dengeye geçecektir. $|\gamma_{gb} \Delta A_{gb}| > |\gamma_{sv} \Delta A_{sv}|$ halinde, ΔE enerji değişimi pozitif olacak, sonuç olarak da katı-buhar yüzey alanı artma eğiliminde olacak ve porlar da büyüme eğiliminde olacaktır.

Tane sınırlarının bulunması, toplam tane sınırı enerjisini düşürerek sistemin enerjisinin düşmesi için bir olanak sağlar. Tane büyümesine genellikle por büyümesi eşlik eder ve bunun tamamına tane kabalaşması denir. Tane kabalaşması sinterlenme ile aynı zamanda oluşur [53].

Tane büyümesinin önlenmesi, sinterlemeden sonra nano yapılandırılmış bir numunenin korunabilmesi için genellikle gereklidir [85]. Tane büyümesi polikristalin bir malzemenin ortalama tane büyüklüğündeki artışı tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Tane sınırı iki kristal alan arasında, 1-2 birim hücre genişliğinde karmaşık yapıda bir bölgedir. Kütle içinde yer alan kristalden daha yüksek enerjiye sahiptir, dolayısıyla tane sınırı bölgesinde bir azalma sistemin serbest enerjisini azaltacaktır. Atomların (iyonların) difüzyonla tane sınırının bir tarafından diğer tarafına geçişi ile tane sınırının hareketi, daha önce bir tanecikle hizalanmış atomlar komşusunun küçülmesine yol açarak diğer tanecikle hizalanır. Büyüme dış bükey tanecikler atom kaybederken sınırın eğriliğin merkezine doğru hareket etmesiyle sonuçlanarak iç bükey taneciklerin atom kazanacağı şekilde meydana gelir.

Tane kabalaşması terimi sıklıkla, gözenekli seramiklerin ortalama gözenek boyutu artışının eşlik ettiği ortalama tane boyutundaki artma sürecini tanımlamak için kullanılır. Kabalaşma, gözlemlediğimiz gibi sinterleme için gerekli itici gücü azaltır

ve madde taşınımı için difüzyon mesafesini arttırır, böylece, sinterleme hızını azaltır. Kabalaşma mekanizmasının baskılanması, yüksek yoğunluk elde edilmesi için anahtar bir gerekliliktir. Diğer bir gereklilik de gözenek ve tane sınırlarının yapışık olması gibi mikroyapıların sabit kalmasıdır. Bu ikinci gereklilik temelde tane sınırlarının özgün (gözeneksiz) hareketliliğini azaltma becerisine bağlıdır. Yoğun seramiklerde tane büyümesinin anlaşılması toz yığınlarının sinterlenmesi sırasında tane büyümesinin kontrolünde anahtar adımdır [85].

Çökeltilerin veya parçacıkların katı, sıvı veya gaz ortamda kabalaşması genelde Ostwald irileşmesi olarak tabir edilir. Madde taşınımının küçük parçacıkların daha da küçülmesine ve daha büyük parçacıkların büyümesine sebep olarak ortalama tane boyutu büyümesi ile sonuçlanan kimyasal potansiyel farkı ile yürütüldüğü sıvı faz sinterlemesinde özellikle önemlidir. Katı hal sinterlemede kabalaşmanın (gözenek büyümesi ve tane büyümesi) birçok özelliği Ostwald irileşme prosesi ile ortaktır [85].

Seramiklerde tane büyümesi genellikle (i) normal tane büyümesi ve bazen aşırı tane büyümesi veya süreksiz tane büyümesi olarak da tabir edilen (ii) anormal tane büyümesi olarak ikiye ayrılır. Normal tane büyümesinde zamanla ortalama tane boyu artar ama tane boyu dağılımı zamanla değişmez. Anormal tane büyümesi, daha küçük tanecikler pahasına birkaç büyük taneciğin hızla büyüdüğü çift modlu tane boyut dağılımının görüldüğü bir süreçtir. Eşyönsüz tane büyümesi, anormal taneciklerin genellikle yönlü ve düz kenarlı olarak uzatılmış bir şekilde büyüdüğü, anormal tane büyümesinin bir çeşididir. Gözenekli seramiklerde, eğer yüksek yoğunluklar elde edilmek isteniyorsa, sınırların gözeneklerden kopuşunun eşlik ettiği anormal tane büyümesinden kaçınılmalıdır [85].

4.4.3 Katkılar

Sinterleme yardımcıları (sintering aids) olarak adlandırılan katkı malzemeleri saydam seramiklerde gözenekliliği azaltmak veya ortadan kaldırmak için çokça kullanılırlar. Sinterleme sıcaklığını düşürmek, yoğunlaşmayı destekleyen sıvı bir faz oluşturmak, termal işlemler sırasında dislokasyonlar sağlamak gibi yoğunlaşmayı destekleyen mekanizmalar ile bunu yaparlar [89]. Sinterleme genellikle tane büyümesi ile birlikte gerçekleşir, tane büyümesi ile gerçekleşen tane sınırlarının azalması enerji bakımından avantajlıdır. Tane sınırı hareketliliği çok yüksek olduğunda, gözenekler hızla büyüyen taneler içinde hapsolür. Gözenekler içinde hapsolmüş gazın difüzyonu tanelerle

karşılaştırıldığında tane sınırları boyunca daha hızlıdır, bu sebeple gözenek içinde hapsolmuş gazdan kurtulmak çok zor neredeyse imkansızdır. Diğer seramik türleri ile karşılaştırıldığında, saydam seramiklerde sinterlenmiş malzemenin tane sınırlarında ikincil bir fazın kalmaması çok daha önemlidir. Kristal tanelerin ve ikincil fazın farklı kırılma indislerine sahip olması sebebiyle ışık geçirgenliğinde kayıplara neden olur. Dolayısıyla katkı maddelerinin sinterleme adımı sırasında malzemeden ayrılması veya seramik matrisle katkı maddelerinin katı bir çözeltide çözünmesi gereklidir. Bu nedenle, farklı iyonların seramikteki çözünürlük limitini bilmek çok yararlıdır. Katkı maddelerinin seramiklerin bant aralığında herhangi bir hata durumu da eklememesi gerekir. Saydam seramiklerde en yaygın olarak kullanılan sinterleme yardımcıları SiO_2 , MgO , CaO gibi alkali halojenler, LiF , ZrO_2 , La_2O_3 , B_2O_3 veya Sc_2O_3 'dür [66].

Tane büyümesini engellemek için en etkili yaklaşım, katkı maddelerinin (dopantların) tozunun bir katı çözelti oluşturacak şekilde içine katılmasıdır. Dopantın konsantrasyonu genellikle seramikteki ana madde katı çözünürlülük limitinin oldukça altında olduğu dopant yaklaşımının başarıyla kullanıldığı bazı sistemler bilinmektedir. Tane büyümesini bastırmada dopantın etkinliği, tane sınırlarında ayrılma yeteneğine bağlı olduğu sıkça görülür. Ayrılma, tane sınırının düzensiz çekirdek bölgesinin hemen yanında veya yanındaki bir yük biriktirme tabakasında meydana gelebilir [82]. Tane büyümesinin engellenmesini, bir çözelti sürüklenme mekanizmasıyla açıklayan Cahn, bu mekanizmada, ayrılan çözünen ile tane sınırı arasında güçlü bir etkileşim meydana geldiğini, bu nedenle çözünenin, hareket eden sınır ile birlikte taşınması gerektiğini öne sürmüştür [90]. Sınırın ötesinde çözünen difüzyonunun, ana madde atomlarının difüzyonundan daha yavaş olduğu varsayılır ve bu nedenle hızı kontrol eden haline gelir [82].

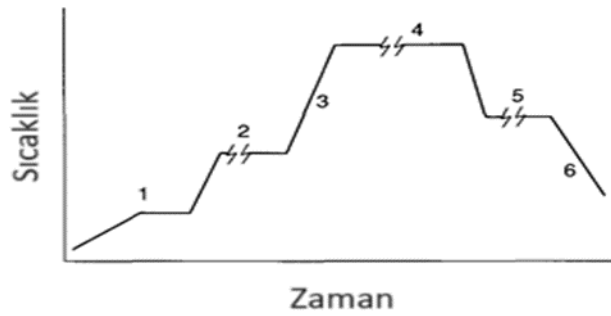
4.4.4 Isıtma hızı

Sinterleme için önemli bir etken de ısıtma hızıdır. Sinterlenme öncesi ilk bekletme sıcaklığı en fazla birkaç yüz derece santigrat olur. Isıtma hızı dikkatlice kontrol edilmelidir, çünkü hızlı ısınma, organik katkı maddelerinin kaynamasına ve bu da numunenin şişmesine hatta patlamasına neden olabilir.

Şekil 4.11'de örnek bir ısıtma programı verilmiştir. Aşama 2, toz bileşenlerinin kimyasal homojenleşmesini veya reaksiyonunu teşvik etmek için dahil edilebilir. Aşama 3, çoğu yoğunlaşma ve mikroyapı gelişiminin gerçekleştiği izotermal

sinterleme aşaması olan aşama 4'e ısınmayı temsil eder. Daha sonra bir soğuma gerçekleşir ve aşama 6'nın son soğutma işleminden önce iç gerilimleri gidermek veya çökeltme veya diğer reaksiyonlara izin vermek amacıyla aşama 5'de ek bir bekleme süresi de dahil edilebilir [82].

Sinterleme sıcaklık programlarında izotermal ısıtma programı, sabit ısıtma hızlı program ve çok basamaklı ısıtma programları kullanılabilir. En yaygın ısıtma programı olan izotermal ısıtma programında, sıcaklık sinterleme bekletme sıcaklığına tek yönlü olarak artırılır ve ardından oda sıcaklığına düşürülür. Bekletme süresi, ısınma süresine göre uzundur. Isınma süreleri numune boyutu ve fırının termal özellikleri tarafından sınırlanır. Büyük cisimler için, çatlama veya diferansiyel yoğunlaşmadan kaynaklanabilecek sıcaklık gradyanlarını önlemek için birkaç saatlik uzun programlar uygulanabilir [82].



Şekil 4.11 : Sinterlenmede örnek bir ısıtma programı [82].

İzotermal sinterleme ısınma aşamasında, yoğunlaşma (densifikasyon) ve mikroyapısal değişiklikler meydana gelebilir, ki bu yoğunlaşma sinterleme çalışmalarında göz ardı edilir. Ayrıca, genel kural olarak, yoğunlaşma işlemleri işlem sıcaklığının önemli ölçüde üzerinde gerçekleştirilmelidir [82]. Sabit ısıtma hızlı programda, numune belirli bir sıcaklığa kontrollü bir ısınma hızıyla ısıtılır ve hemen soğutulur. Uygulamada, sabit ısınma hızlarının kullanımı yine numune boyutu tarafından sınırlanır. Yüksek sabit ısınma hızları genellikle laboratuvar çalışmalarında en kullanışlıdır. Isınma hızının manipülasyonu, yoğunlaşma sırasında reaksiyonların meydana geldiği durumlarda faydalı olabilir [82].

Bir toz sisteminde, tane büyümesi olmadan yoğunlaştırma yapabilmek, ancak yeterince yüksek bir sıcaklığa “hızlı bir şekilde ısıtma” yapılarak mümkün olur. Bu prensip, tane boyutu ve mikro yapıyı kontrol etmek için yeni sinterleme stratejilerinin ortaya çıkmasına neden olmuştur, bunlar arasında iki aşamalı ve çoklu aşamalı

sinterleme bulunmaktadır. Özellikle, iki aşamalı sinterleme, saydam seramiklerin işlenmesinde geniş bir şekilde kullanılmıştır [53].

4.4.5 Basınç

Yoğunlaşma parçacık temas noktalarında şiddetlenen dış basınç ile artar. Parçacık temas noktaları küçük olduğunda, bu yüzeylerdeki etkili basınç yüksektir. Temas büyüdükçe basınç düşer. Pek çok basınç yardımcı sinterleme yönteminde (Bölüm 4.5) uygulanan basınç sabittir. Dolayısıyla, parçacık temas noktalarındaki gerilme, yoğunlaşma ile sürekli olarak düşer. Yoğunlaşma hızını belirleyen “etkili basınç”tır. Mikron boyutlu tanelerin yoğunlaşma hızı için, daha önce denklem 4.5’de de belirtildiği üzere, Coble’nin sinterleme modeli kullanılmaktadır. Bu denklemden faydalanarak basıncın yoğunlaşma hızına etkisini anlayabiliriz. Spark plazma sinterleme, sıcak pres gibi dışarıdan basınç uygulanan sistemlerde, yoğunlaşma hızının uygulanan basınç ile doğru orantılı olduğu kabul edilmektedir [53], [87].

4.4.6 Sinterleme atmosferi

Sinterleme atmosferi toz kompaktını çevrelediği için sinterlemeyi etkiler. Sinterleme atmosferi seçilirken işlemin teknik detayları ve maliyet göz önünde bulundurulur. Seçenekler ve özetle bazı özellikleri şöyledir:

- Hidrojen: iyi ısı iletimi sağlar, pahalıdır, patlayıcıdır.
- Azot: daha ucuzdur, polimerlerle kullanılmaz, indirgeme görevi yoktur, genellikle nötrdür fakat nitritler oluşturabilir.
- Azot-hidrojen: %4-10 arası hidrojen kalan kısım nitrojenden oluşur.
- Argon: nötrdür, oksidasyon veya indirgeme yapmaz, ısı iletimi iyi değil, maliyetlidir.
- Helyum: nötr, oksidasyon veya indirgeme yapmaz, çok iyi ısı iletimi sağlar, pahalıdır.
- Doğalgaz: Genellikle kısmen yanmış, değişken kalitede, düşük maliyetlidir.
- Ayrışmış amonyak: Azot-hidrojenle benzer özelliklere sahiptir, uygun bir şekilde ayrıştırılmazsa toksiktir.

- Vakum: Atmosferin olmaması, bazı kalıntı buhar reaksiyonlarının mümkün olması, ısı iletkenliğinin eksikliği nedeniyle düşük sıcaklıklarda etkili değildir [63].

4.5 Basınç Yardımlı Sinterleme

Basınç yardımlı sinterleme işlemleri sadece basıncı artırmakla kalmaz, aynı zamanda belirli mikro yapıya sahip seramiklerin sinterlenmesine izin verir. Sıcak presleme ve spark plazma sinterleme (SPS) gibi işlemlerde, genellikle grafitten yapılan uygun bir kalıp içine yerleştirilen tozlarına veya toz kompaktlarına iki zıt yönde hareket eden pistonlar kullanılarak basınç uygulanır. Isı dış bir ısı kaynağı tarafından, ışıınım veya indüksiyon yoluyla veya SPS'de olduğu gibi kalıptan bir akım geçirilerek sağlanır. Normalde seramiklerin, kalıbın veya pistonların oksidasyonunu önlemek için bir vakum veya inert gaz gereklidir, ancak bu tür ortamlar bazı seramiklerin indirgenmesine de neden olabilir [91].

Sinterleme süreci sırasında mekanik bir basınç uygulamanın birkaç önemli avantajı vardır:

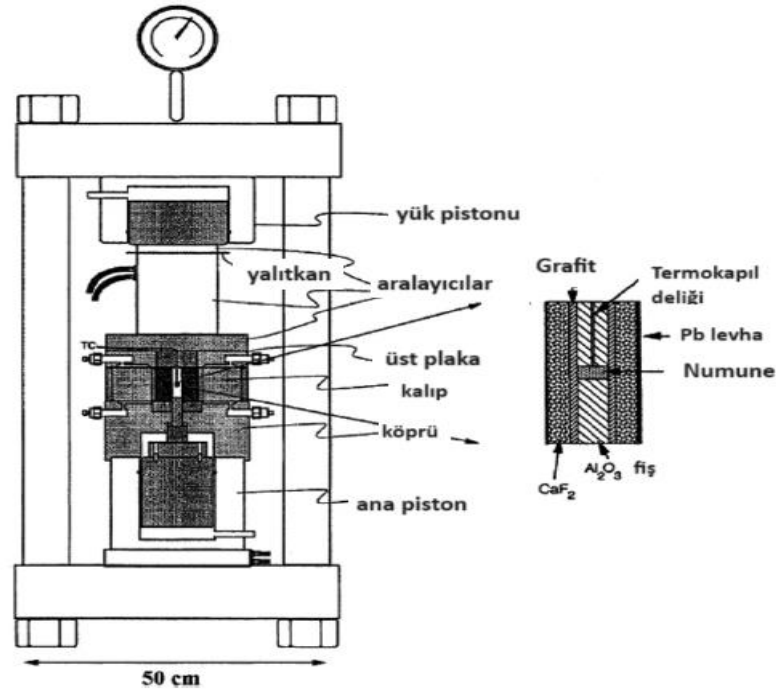
- Sinterlenmesi zor seramiklerin ve seramik kompozitlerin yoğunlaşmasını destekler.
- Gözenekler, boşluklar ve mikroçatlaklar gibi yapısal kusurları minimuma indirir. Dolayısıyla da mekanik dayanıklılık, çatlak direnci, aşınma ve erozyon direnci ve optik saydamlık gibi kusura duyarlı özellikleri iyileştirir.
- Seramik kesici takımlar ve seramik zırhlar gibi seramik bileşenlerin üretimi için önemli olan yapı/özellik homojenliğini artırır.
- Sinterleme sıcaklığını düşürür ve bu nedenle termal olarak kararsız seramiklerin yoğunlaşmasını ve nanoseramiklerde ve seramik nanokompozitlerde ince tane yapısının korunmasını destekler.
- Neredeyse net şekilli bileşenler üretir ve bu da konsolidasyon sonrası kütlesinin azaltılma ihtiyacını en aza indirir [91].

Basınçlı sinterleme işlemlerinin birkaç dezavantajı da vardır. Kullanılan presleme ekipmanı, yani grafitten yapılmış kalıplar ve pistonlar, işlenmesi gereken örnek ile istenmeyen reaksiyonlara veya karbon kontaminasyonuna yol açabilir. Genellikle,

sürekli bir üretim hattı kurmanın zorluğu nedeniyle artan yoğunlaşma kinetiğine rağmen yavaş üretim hızları uygulanır. Bu da üretim maliyetlerini artırır ve sıcak presleme ve diğer basınç destekli işlemlerin endüstriyel olarak daha yaygın benimsenmesini engeller [91].

4.5.1 Sıcak presleme (HP)

Sıcak presleme, sinterleme işlemini başlatmak için yeterince yüksek sıcaklıklı bir tozu veya toz kompaktını oluşturmak için kullanılan yüksek basınçlı düşük gerinim oranlı bir toz metalurjisi işlemidir. Bu, ısı ve basınçın eşzamanlı olarak uygulanmasıyla elde edilir. Yüksek basınçta sıkışma, parçacıkların yeniden düzenlenmesi ve parçacık temas noktalarında plastik akış yoluyla çalışır. Bu teknik genellikle sert ve kırılgan malzemelerin üretilmesinde kullanılır [5]. Sıcak presleme işlemi genellikle yüksek mukavemetli bir grafit kalıptaki bir numuneye uygulanan 50 MPa civarındaki basınçlarla yapılır. Kalıp duvar kalınlığı, yüksek mukavemetli grafit kullanılıyorsa numune çapına yaklaşık olarak eşittir. Nadir durumlarda alüminyum oksit, silikon karbür veya elyaf sargılı bir kaplamayla sınırlanan kalıp malzemeleri de kullanılır. Grafit kalıbın numuneyle reaksiyonu, işleme sıcaklığı yaklaşık olarak 1350 °C'nin altında kalıyorsa, iç kısmının bor nitrür ile spreyle kaplanmasıyla azaltılabilir. Bu sıcaklığın üzerinde bor nitrür, grafit ile reaksiyona girebilir. Bor nitrür spreyleticileri ticari olarak mevcuttur. Grafit kalıbın iç yüzeyini grafit folyo ile kaplamak da, kalıbın ömrünü uzatmak için kullanışlıdır [5]. Tipik bir sıcak presleme işleminde, başlangıçta 10-20 MPa civarında orta basınç uygulanır, sinterleme sıcaklığına ulaşıldığında basınç maksimuma çıkarılır. Uygulanan basınç genellikle soğutma aşamasında da korunur. CaF_2 ve Pb folyo ile kaplanmış bir grafit fırını içeren örnek bir sıcak presleme sisteminin şematik gösterimi Şekil 4.12'de verilmiştir [5]. Sıcak presleme esnasında ilk yoğunlaşma, parçacıkların yeniden düzenlenmesi ve parçacık temas noktalarındaki plastik akış ile olur. Etkili gerilme kendiliğinden akma gerilmesinin altına düştüğünde, daha fazla yoğunlaşma tane sınırı ve hacim difüzyonuna bağlıdır. Sıcaklık kritik bir faktördür ve küçük tane boyutlu tozlar kullanmak yoğunlaşmaya yardımcı olur. Proses zamanı saatler ile ölçülmektedir ve uzun sinterleme süresi tane boyutunun büyümesine neden olabilmektedir. Sıcak presleme ile karmaşık şekilli malzeme üretilmemesi bu prosesin diğer bir dezavantajıdır. En yüksek sıcaklık ve basınç, kullanılan kalıp malzemesine bağlıdır ve sırasıyla 2200 °C ve 50-60 MPa olabilmektedir [92].



Şekil 4.12 : Sıcak pres sisteminin şematik gösterimi [5].

4.5.2 Sıcak izostatik presleme (HIP)

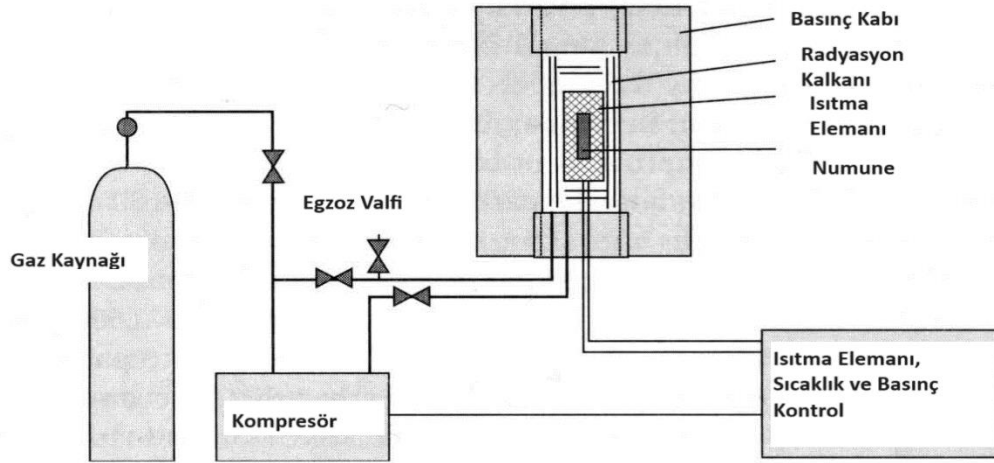
Sıcak izostatik presleme (HIP), metallerin porozitesini düşüren ve birçok seramiğin yoğunluğunun artmasını sağlayan bir üretim yöntemidir. HIP üretim sırasında artan sıcaklıkla izostatik gaz basıncının yüksek basınç kontrol tankında birlikte çalışması prensibine dayanır. Sıcak izostatik presleme yöntemi 1950'lerde Battelle Institute (USA) tarafından icat edilmiştir. Sıcak izostatik presleme metodu, tozun deforme olabilen bir kabın içine doldurulması, vakumlama ve kabın kapatılması ve sonrasında sistem içerisine konarak istenilen sıcaklık ve basıncın uygulanması basamaklarını içerir. Kazan ısıtıldığında tankın içindeki gaz basıncı artar. Birçok sistem istenen basınç seviyesine ulaşmak için yardımcı gaz pompaları kullanır. Basınç malzemeye her yönden uygulanır. HIP yöntemi yüksek ısı geçirgenliğine sahip malzeme üretmek için mümkün olan en yüksek yoğunluğa ulaşmak için kullanılır. HIP özel ekipmanlar ve deney şartları gerektirdiği için yüksek maliyetli bir yöntemdir ve buna rağmen yüksek kalitede saydam seramik üretmek için maliyeti düşürmek adına sinterlemenin son basamağında kullanılır [5].

Sıcak izostatik preslemede basınç, önceden şekillendirilmiş tozlara aynı anda uygulandığı için, parçacıklar arası kayma daha az oluşur. Tam yoğunluk sağlanması durumunda dahi, malzeme özelliklerini olumsuz etkileyebilecek parçacıkların yapı içerisinde kalmaları söz konusu olabilmektedir. Ayrıca, sıkıştırılan parçanın yüzeyi

sıkıştırma ortamından kirlendiği için, sıcak izostatik presleme sonrası bu kirliliklerin kimyasal çözme, talaş kaldırma ve aşındırma ile giderilmesi gerekmektedir. Bu işlem sıcak izostatik preslemenin maliyetini artırır [92].

Sıcak izostatik preslemede tozun doğrudan sıkıştırılabilmesi için, gaz sızdırmaz esnek bir kap içerisine konulması gerekir. Kap, sıkıştırma sıcaklığında yumuşak ve deforme edilebilir cam, çelik, paslanmaz çelik, titanyum veya tantalyum gibi herhangi bir malzemeden yapılabilir. HIP'ten önce, kap toz ile doldurulur ve uçucu kirlilikleri uzaklaştırmak için vakum altında ısıtılır. Vakum ve gaz alma işleminden sonra kap sızdırmaz bir şekilde kapatılır. Tozdaki gazın uygun şekilde alınamaması gözeneklere yol açar. HIP'ten sonra parça yüksek sıcaklığa maruz kaldığında daha önce kapanmış içi gaz dolu gözenekler yeniden oluşur [92].

Şekil 4.13'de HIP sistemi şematik olarak gösterilmiştir [82]. Tozun sıkıştırılması ısıtılmış basınçlı bir hazne içinde meydana gelir. Yüksek basınçlı gaz, argon veya azot, basıncı ve sıcaklığı parçaya iletmek için kullanılır. HIP'te 2200 °C'ye kadar sıcaklık ve 200-300 MPa basınç uygulamak mümkündür. Hazneler 1,5 m çap ve 2,5 m yüksekliğe kadar değişik ölçülerdedir. İşlem süreleri 2-8 saat arasında değişir [82].



Şekil 4.13 : Sıcak izostatik presleme sisteminin şematik gösterimi [82].

4.5.3 Spark plazma sinterleme (SPS)

Spark plazma sinterleme (SPS), aynı zamanda basınç destekli darbe enerjilendirme işlemi veya darbeli elektrik akımı sinterleme (PECS) işlemi olarak da adlandırılır ve 21. yüzyılın yeni malzemeler üretimi alanında yenilikçi işleme teknolojisi olarak umut vadeden bir teknolojidir.

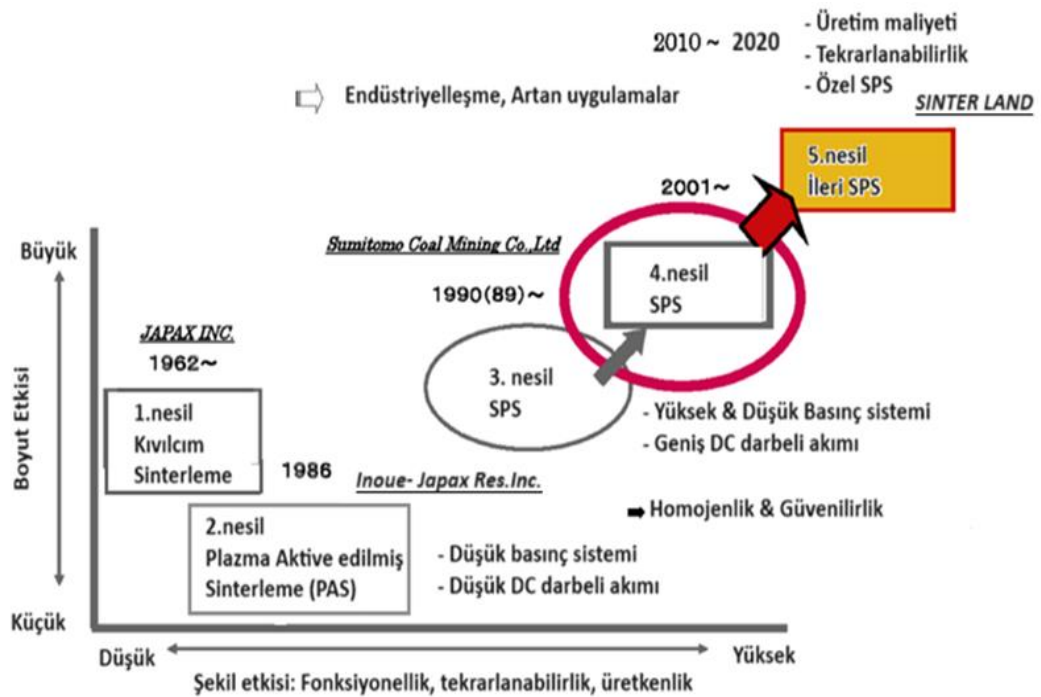
SPS, toz partikülleri arasındaki boşlukları elektrik enerjisi ile şarj ederek elektromanyetik bir alan veya Joule ısınma yoluyla düşük sıcaklıklarda ve kısa sürelerde sinterleme ve sinter bağlama olanağı sağlayan bir sentez ve işleme tekniğidir. Bu yöntem doğru enerji yoğunluğu kontrolü ile son zamanlarda dikkat çeken en yeni hızlı sinterleme yöntemlerinden biri olarak kabul edilen katı bir sıkıştırma ve büyük bir darbeli elektrik akımı enerjilendirme sinterleme tekniğidir. Enerji tasarrufu ve yüksek hızlı konsolidasyon sağlayan bu sinterleme tekniği, geleneksel sinterleme teknikleri olan basınçsız sinterleme, sıcak pres (HP) sinterleme ve sıcak izostatik presleme (HIP) gibi tekniklere göre 1/5 ila 1/3 arasında düşük güç tüketimi sunar. SPS sistemi, dış ısıtma elemanı olmadan konvansiyonel bir sıcak pres cihazına benzer bir görünüme sahiptir. Ancak SPS, yapısal bir şekillendirme etkisi, tane büyümesinin minimize edilmesi, elektromigrasyonun artırılması ve güçlü tercihli yönlendirme etkisi gibi farklı üstün sinterleme sonuçları göstermiştir [86].

Geleneksel sinterleme yöntemleri ile karşılaştırıldığında, bu teknoloji yüksek ısınma hızı, düşük sinterleme sıcaklığı ve kısa sinterleme süresi gibi çeşitli teknolojik ve ekonomik avantajlara sahip olmanın yanında, geleneksel sinterleme yöntemleri ile sinterlenmesi zor olan tozların konsolidasyonu için kullanılabilir olması ile avantajlı bir teknik haline gelmiştir. Ek olarak sinterleme yardımcıları kullanmak gerekli değildir. Bazı durumlarda soğuk sıkıştırma adımı gerektiğinde atlanabilir. Ayrıca, başlangıç tozlarının özelliklerine daha az duyarlıdır. Bu teknik tarafından sunulan nispeten düşük sinterleme sıcaklığı ve kısa süreler nedeniyle, tane büyümesi engellenebilir veya bastırılabilir, bu nedenle ultra ince, hatta nano boyutlu tanelere sahip seramikler üretmek mümkündür. Ayrıca, hızlı işleme, fiziksel ve kimyasal özelliklerde değişiklik olmaksızın metastabil tozları konsolide etmeyi mümkün kılar. Hızlı konsolidasyon hızı sayesinde işlem çevreleri kontrol etme ihtiyacı olmadan hava atmosferinde gerçekleştirilebilir. Nispeten kısa işleme süresi nedeniyle işlenen malzemelerin başlangıç tozlarında istenmeyen faz dönüşümlerini veya reaksiyonları önlemek de mümkündür. Daha da önemlisi, kısa işleme süresi kısa üretim döngüsü anlamına gelir ve bu da yüksek üretkenliği beraberinde getirir [53].

Son yıllarda SPS yöntemi, toz ve toz metalurji endüstrisinde, akademi malzeme araştırmacıları için ürün üretimi ve gelişmiş malzeme araştırma ve geliştirmede büyük ilgi görmektedir. Genellikle SPS'in homojen yüksek yoğunluklu nano yapısal sinterlenmiş kompaktlar, fonksiyonel dereceli malzemeler, ince seramikler, kompozit

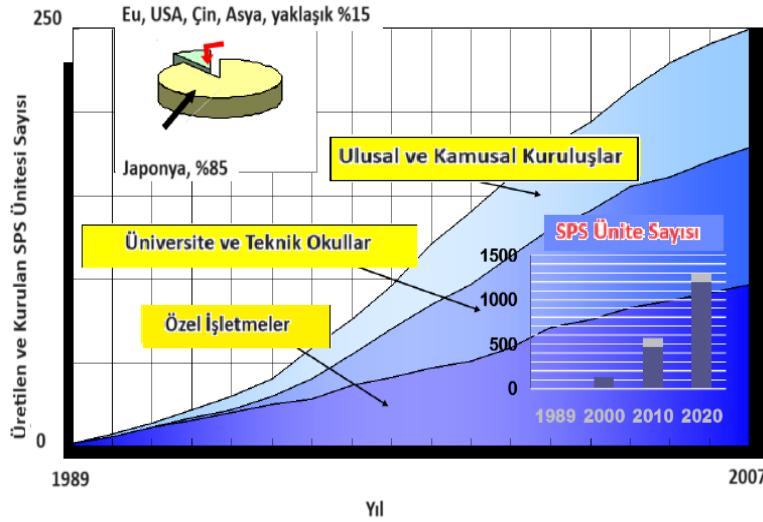
malzemeler, yeni aşınmaya dayanıklı malzemeler, termoelektrik yarı iletkenler ve biyomalzemeler üretmek için gelişmiş bir işleme teknolojisi olduğu bilinmektedir. Bugün Japonya’da farklı endüstriler için bir dizi SPS ürünü zaten gerçekleştirilmiştir. SPS, şu anda bilimsel akademiden ve Ar-Ge prototip malzemeler seviyesinden, kalıp endüstrisi, kesici takım endüstrisi, elektronik endüstrisi ve otomotiv endüstrisi alanlarında pratik endüstri kullanımı ürün aşamasına geçmektedir. SPS’e benzer bir teknik ilk kez 1910’lu yıllarda Almanya’da incelenmiş, bu da bir toz malzemesini konsolide etmek için uygulanan bir elektrik enerjisi uygulama tekniği olmuştur. ABD’de G.F. Tayler, 1933 yılında levha metaller için ilk direnç sinterleme yöntemini patentledikten sonra, G.D. Cremer, bakır, pirinç veya alüminyum toz malzemelerin sinterlenmesi yöntemi için bir ABD patenti almıştır. Ardından, G.D. Cremer, bakır, pirinç veya alüminyum toz malzemelerin sinterleme yöntemi için bir ABD patenti elde etmiştir. Bu, genellikle yüksek frekanslı indüksiyon ısıtma yöntemi uygulayan mevcut bir sıcak presleme (HP) tekniğinin kökeni olarak kabul edilmiştir. SPS aslen 1962’de Japonya’da, spark (kıvılcım) sinterleme olarak Japax Inc.’in Dr. Kiyoshi Inoue tarafından icat edilmiştir. 1989’da mevcut SPS, Sumitomo Coal Mining Ltd (Japonya) tarafından tanıtılmış ve Inoue-Japax Research Inc.’in spark sinterlemenin birinci neslini ve plazma aktive edilmiş sinterlemenin (PAS) ikinci neslini ilerletmek için geliştirilmiştir. Şekil 4.14’de, SPS teknolojisinin tarihsel gelişimi, işlevselliği, tekrarlanabilirliği ve üretkenliği, boyut etkisi ile şekil etkisi arasındaki ilişki ile gösterilmiştir. İleri SPS yöntemlerinin ve sistemlerinin uygulanması için araştırma ve geliştirme, endüstriyel uygulamalar için pratik donanım ve yazılım tasarlamak amacıyla başlatılmıştır. Yeni malzemelerin hazırlanması için kutu tipi deneysel kullanım SPS sistemleri ve tek başlık açık tip tanıtım üretim sinterleme sistemlerinin geliştirilmesinden sonra, 2001’den 2009’a kadar, ürün üretim sahasını karşılamak için dördüncü nesil teknoloji olarak beş temel SPS üretim sistemi geliştirilmiştir. Sonuç olarak, çeşitli yeni ileri malzemelerin ve endüstriyel ürünlerin üretimi sunulmuştur. Dördüncü nesil sistem, toz kullanılan işlemlerde geleneksel üretim süreçlerini değiştirmek ve SPS’i sadece bir sinterleme değil, aynı zamanda katı faz difüzyon bağlama ve birleştirme, bir yüzey modifikasyon işlemi ve tek kristal üretim yöntemi haline getirmek için çalışmıştır. 2010’dan sonra, daha pratik bir üretim döneminin başlangıcı olarak kabul edilmekte olup, özelleştirilmiş SPS cihazları ile ileri SPS’in 5. nesline ulaşılmıştır. 2009’da Grasso ve arkadaşları, elektrik akımı ile aktive edilmiş sinterleme (ECAS) teknolojisini tarihçesini ve patentlerle olan ilişkisini

incelemişlerdir [93]. Son yıllarda uluslararası düzeyde SPS üreticilerinin artmasıyla birlikte, Ocak 2020 itibariyle Japonya’da üniversiteler, teknik kolejler, ulusal enstitüler ve özel şirketlerin hem Ar-Ge hem de üretim sektörlerinde, 600’den fazla SPS cihazı çalışmaktadır. Şekil 4.14’de gösterilen 5. nesil SPS sistemlerini kullanarak, farklı endüstrilerde maliyet etkin SPS ürünleri ticarileştirilmeye başlanmıştır. Dünya genelinde, Avrupa, ABD, Rusya, Çin, Kore, Asya ülkeleri ve diğerlerini içeren yaklaşık 1100-1300 SPS makine sistemi şu anda çalışmaktadır. Bu nedenle, SPS işleme teknolojisi, 21. yüzyılın ileri yeni malzemelerin üretimi alanında yenilikçi işleme için umut vaat eden bir teknolojidir [86], [94].



Şekil 4.14 : SPS yöntemi ve teknolojisinin tarihsel gelişimi [86], [94].

Şekil 4.15’de, 1989’dan 2020’nin başlarına kadar dünya genelinde üretilen ve kurulan toplam SPS makine sistemi ünite sayısının tahmini sayıları gösterilmektedir. Son 30 yılda özellikle 2010 ile 2020 arasında SPS makine sistemleri talebinde hızlı bir artış olduğu gözlenmektedir. Ayrıca, SPS’den sonra, elektrik akımı ile aktive edilen sinterleme alanında flaş sinterleme (FS) gibi yepyeni bir sinterleme teknolojisi daha tanıtılmıştır. FS mekanizması sinterleme ve malzeme araştırmacıları arasında olağanüstü hızlı sinterleme yöntemlerinden biri olarak bilinen yenilikçi bir gelecek teknolojisi olarak kabul edilmektedir. Bu koşulların yanı sıra, uluslararası alanda SPS makine üreticilerinin sayısı son yıllarda artmıştır. Dünya genelinde en az 20 SPS tipi darbe enerjili sinterleme makinesi üreticisi bulunmaktadır [94].



Şekil 4.15 : Dünyada SPS cihazlarının artan kullanımı; sağ alt köşe 1989-2020 yılları arasındaki tahmini SPS ünite sayısı, sol üst köşe Japon yapımı SPS cihazlarının kullanım durumu [94].

Spark plazma sinterlemede, numuneyi doğrudan ısıtmak için presleme ekipmanına darbeleri doğru elektrik akımı geçirilerek sıcak presleme tekniklerinin verimliliği artırılır. Bu sinterleme tekniği aynı zamanda alan destekli sinterleme tekniği (FAST) veya darbeleri elektrik akımı sinterlemesi (PECS) olarak da bilinir. Darbeleri doğru akım, tipik olarak grafitten yapılmış olan elektriksel olarak iletken bir kalıptan ve seramik bir elektrik iletkeni ile toz kompaktın içinden doğrudan geçer. Bu tür durumlarda, Joule ısısı konvansiyonel sıcak preslemeye karşı içsel olarak üretilir. Bu çok verimli bir ısıtma sağlar ve hızlı ısıtma ve soğutma hızlarına, 1000 °C/dakika'ya kadar ve genellikle çok hızlı bir yoğunlaşma sürecine olanak tanır. Bu nedenle, tamamen yoğun bileşenler birkaç dakika içinde elde edilebilir. Geleneksel yoğunlaşma teknikleri ile nanometre boyutlu tozları kullanarak tane büyümesini önlemek zorken, bu teknik nanometre boyutundaki tozları nano yapıda kompaktlara yoğunlaştırma olanağı sunar [82], [91].

Şekil 4.16a, açık hava sistemine sahip olan ve 50 yıldan fazla bir süre önce üretilen 1. nesil SPS cihazını göstermektedir. Şekil 4.16b'deki ise tipik bir 5. nesil SPS sistem cihazıdır ve Ar-Ge kullanımı için üretilmiştir. Bu cihaz, standart özellik olarak su soğutmalı vakum odası sistemi, gelişmiş DC darbe üretici, AC servo sinterleme basınç mekanizması ve sıcaklık kontrol sistemlerini tek bir kutu yapısında birleştirmektedir [94]. Parçacıklar arasındaki boşluklarda üretilen kıvılcım deşarjları sayesinde yüksek ısınma hızlarının sağlanması ile dikkat çekici derecede yüksek yoğunlaştırma hızları

elde edilebilir ve minimal tane büyümesi meydana gelir. Bu yaklaşım, özellikle nanometre ölçekli tozlardan yoğun seramik gövdeler üretmek için kullanışlıdır [82].

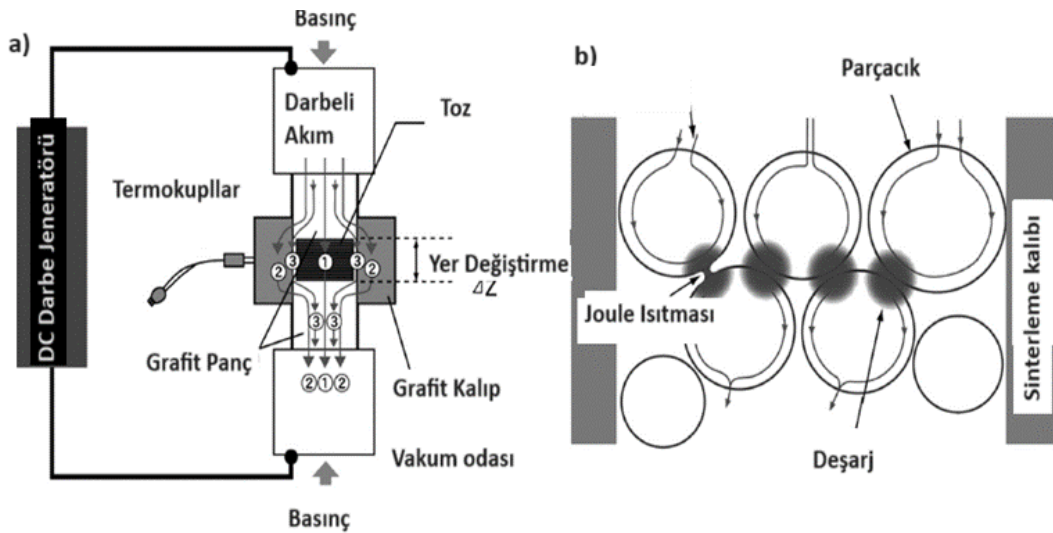


Şekil 4.16 : a) 1. nesil SPS cihazı örneği (açık hava sistemi), b) 5. Nesil SPS cihazı örneği (vakum sistemi) [94].

Spark plazma sinterleme yönteminde, hızlı yoğunlaşma sürecine katkıda bulunan dört faktör şunlar olarak belirlenmiştir: (i) hızlı ısı transferi; (ii) normalde sıcak preslemede kullanılan mekanik basınçtan daha yüksek bir mekanik basınç; (iii) hızlı ısıtma ve soğutma hızları ve (iv) numuneye uygulanan darbeli elektrik alanı ve/veya akım. Kalıptan kompakt olan ısı transferi SPS işleminde çok verimlidir; çünkü kalıp kendisi ısıtma elemanı olarak görev yapar, bu nedenle yoğunlaşma için gerekli olan termal enerji seramik numuneye çok verimli bir şekilde iletilir. Yüksek enerjili doğrudan akım darbelerinin rolü ise daha karmaşıktır. Başlangıçta, tekniğin mucitleri, akım darbelerinin toz parçacıkları arasında kıvılcım ve hatta plazma deşarjları oluşturduğunu iddia etmiştir ki bu nedenle yöntemin adı SPS veya plazma-aktive sinterlemedir (PAS). Ayrıca, kıvılcım veya plazma deşarjlarının, işlemin erken aşamalarında CO_2 ve H_2O gibi adsorbe edilmiş türlerden yüzeyleri arındırdığı söylenir. İlerleyen aşamalarda, temizlenmiş ve aktive edilmiş yüzeylerin, önerilen kıvılcım deşarjları veya plazma işlemleri ile birlikte malzeme transferini teşvik ederek yoğunlaşmayı ve tane büyümesini kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Plazma oluşturma henüz doğrulanmadığı, ancak yüksek enerjili doğrudan akım

darbelerinin kullanılmasıyla yoğunlaşmanın da arttığı deneysel olarak doğrulanmıştır. Geleneksel bir doğru akım (DC) yerine bir darbeli DC kullanılması, numune boyunca daha homojen bir sıcaklık dağılımı elde edilmesini sağlar [91].

SPS mekanizması hakkında uzun yıllar boyunca birçok malzeme araştırmacısı tarafından yapılan araştırmalara rağmen, konsolide edilmiş malzemelerdeki darbeli yüksek akımın ürettiği etkiler, hala net değildir. Tartışmada olan SPS mekanizmasıyla ilgili iki ana teori bulunmaktadır. Birincisi, başlangıç aşamasında kıvılcım ve plazmanın etkisinin olacağını, diğeri ise tüm SPS süreci boyunca kıvılcım ve plazma görünmeyeceğini savunmaktadır. Kıvılcım içeren teoriye dayalı olarak, açık-kapalı DC darbe enerjilendirme yöntemi SPS işleminin bir mekanizması olarak önerilen temel fikirlerden biridir [94]. Buna göre açık-kapalı DC darbe enerjilendirme yöntemi; (1) kıvılcım plazma, (2) kıvılcım darbe basıncı, (3) Joule ısınma ve (4) elektrik alanı yayılma etkisi oluşturur. Şekil 4.17, SPS’de darbeli akımın toz parçacıklarının içinden nasıl geçtiğini ve darbeli akımın etkilerini göstermektedir [94]. SPS işleminde toz parçacık yüzeyleri, geleneksel elektrikli sinterleme süreçlerine göre daha kolay bir şekilde arındırılır ve aktive edilirken hem mikro hem de makro düzeyde malzeme transferleri teşvik edilir, bu nedenle geleneksel işlemlere göre daha düşük bir sıcaklıkta ve daha kısa sürede yüksek kaliteli bir sinterlenmiş kompakt elde edilir [94].



Şekil 4.17 : a) Açık-kapalı DC darbeli akım yolu, b) toz parçacıklarının içinden geçen darbeli akımı [94].

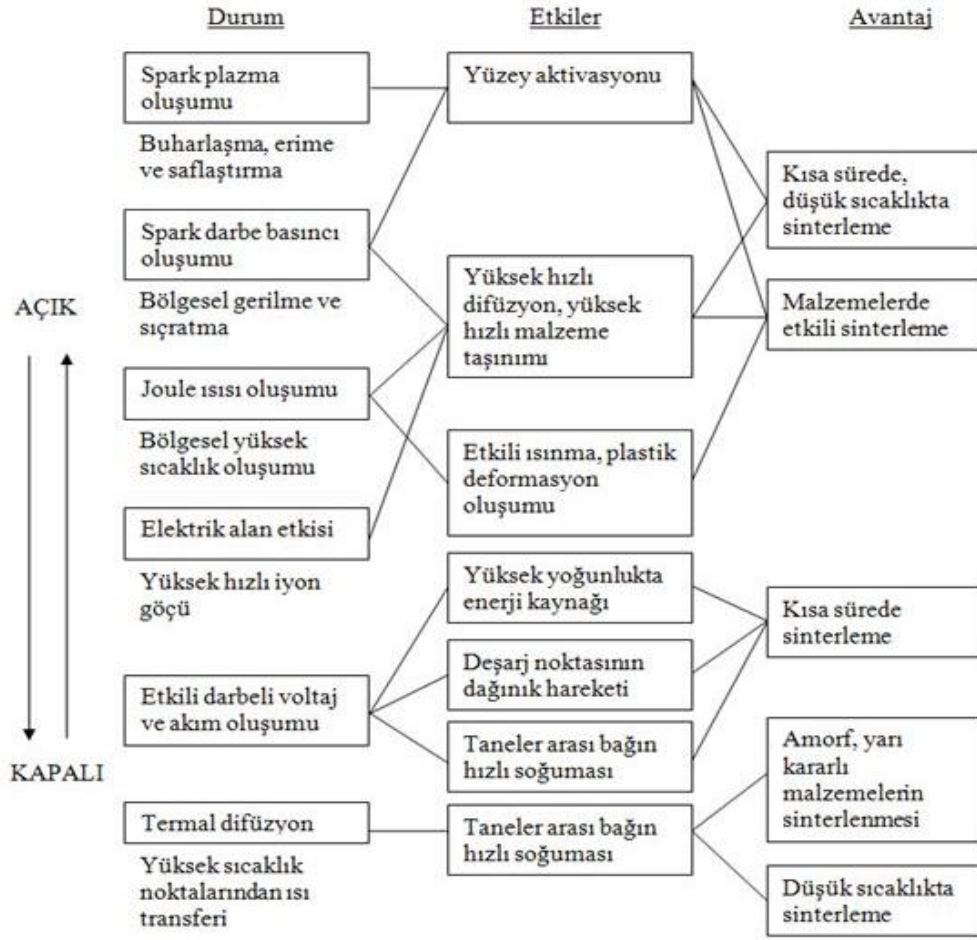
Geleneksel elektrikli sıcak pres süreçleri DC veya ticari AC güç kullanır ve bu süreçlerde sinterlemeyi teşvik eden ana faktörler, güç kaynağı tarafından üretilen Joule ısınma (I^2R) veya yüksek frekanslı indüksiyon ısıtma elemanları ve hidrolik veya

mekanik tahrik basıncı tarafından sağlanan malzeme akışıdır. SPS işleminde ise, özel bir darbe jeneratöründen gelen açık-kapalı DC darbe gerilimi ve yüksek akımı bir toz parçacığına uygular ve sinterleme için darbe enerjilendirme aşamasının başlangıcında tozdan toza veya grafit kalıp duvar yüzeyine etkili bir şekilde deşarj sağlar. Kıvılcım oluştuğunda, kıvılcım plazma ve kıvılcım darbe basıncı tarafından oluşturulan sıçrama ile yüksek sıcaklık alanı meydana gelir. Bu, toz parçacıklarının yüzeyinde bulunan adsorbe gaz ve oksit film kirliliğini ortadan kaldırmak için çalışır. Elektromanyetik alanın etkisi, iyonların elektromigrasyon etkileri nedeniyle yüksek hızlı difüzyonu artırır [94]. Açık-kapalı doğru akım oluşumu sonucunda meydana gelen durumlar ve etkileri Şekil 4.18’de verilmiştir [94].

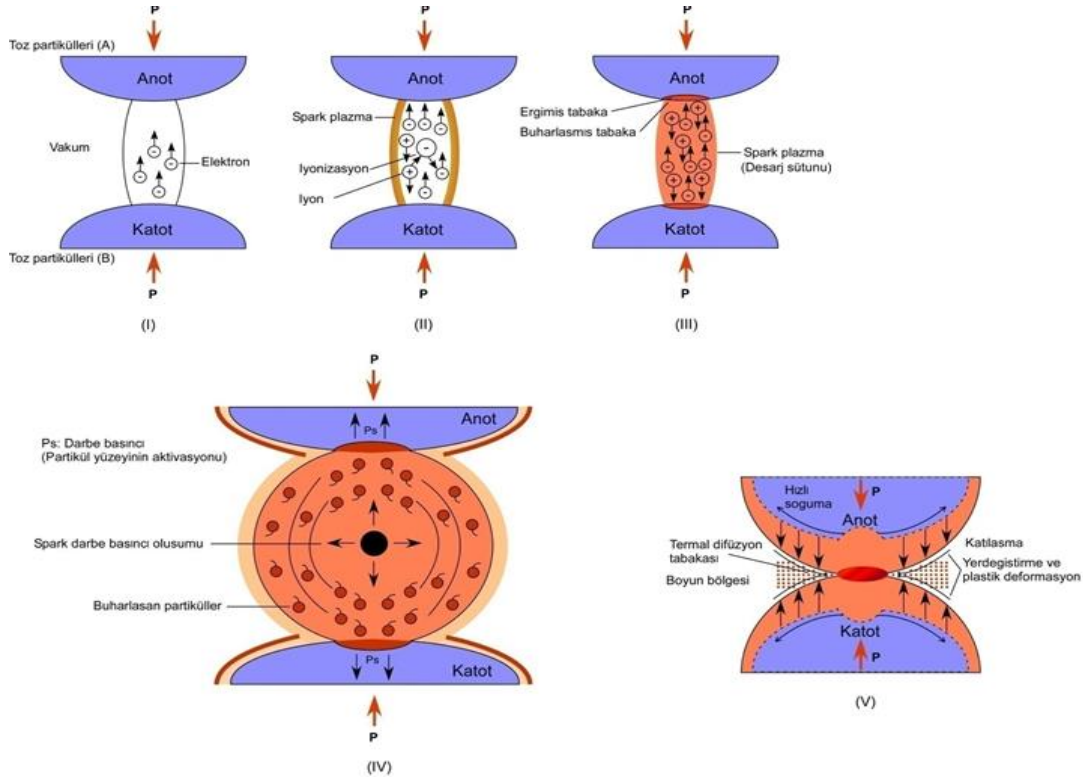
Taneler arası boşlukta veya partiküllerin temas noktaları arasında kıvılcım deşarjlar meydana geldiğinde anlık yüksek sıcaklık bölgeleri oluşur. Bu durum toz partiküllerinin yüzeyinde buharlaşmaya ve erimeye neden olur ve partiküllerin temas noktalarının etrafında boyun oluşumu gerçekleşir. Şekil 4.19’da spark plazma ile boyun oluşumunun temel mekanizmaları açıklanmaktadır [86], [94].

Spark plazma ile boyun oluşumu mekanizmalarını açıklayan Şekil 4.19’a göre, I ile numaralandırılan durum açık-kapalı enerjileme ile oluşturulan spark deşarjın başlangıç aşamasını, II ile gösterilen durum spark plazma oluşumunu ifade etmektedir. III ile gösterilen bölge partikül yüzeylerinde buharlaşma ve erime olaylarının gerçekleşmesini, IV ile numaralandırılan bölge ise spark darbe basıncının oluşumunu, buharlaşan ve eriyen partiküllerin sıçratma (sputtering) olaylarını ifade etmektedir. V numara ise spark plazma ile boyun oluşumunu göstermektedir [86], [94].

Bir pilot ölçekli SPS tesisi, Şekil 4.20a’da, kavramsal konfigürasyonunun ayrıntıları da Şekil 4.20b’de gösterilmektedir. Tesis, su soğutmalı pistonların aynı zamanda elektrot olarak hizmet ettiği bir eş eksenli pres, boşaltılabilen su soğutmalı bir reaksiyon odası, darbeli DC jeneratörü ve basınç, pozisyon ve sıcaklık düzenleme sistemlerinden oluşmaktadır. Tipik bir açık-kapalı darbeli DC programı, standart açma-kapama süresi oranı olan 12:2 ile Şekil 4.20c’de gösterilmektedir. Açık-kapalı DC darbeli gerilim ve akım, parçacıklar arasında kıvılcım deşarjı ve sıcak noktaların oluşturulmasına ek olarak, elektriksel olarak iletken presleme aracının Joule ısınmasını oluşturur. Kısa DC darbelerini tekrarlayarak ve sıfır akım süreleriyle birleştirerek, Joule ısınma enerjisi örnek boyunca daha homojen bir şekilde üretilir ve dağıtılabilir ve bu da hızlı ve homojen bir ısı dağılımına yol açar [91].



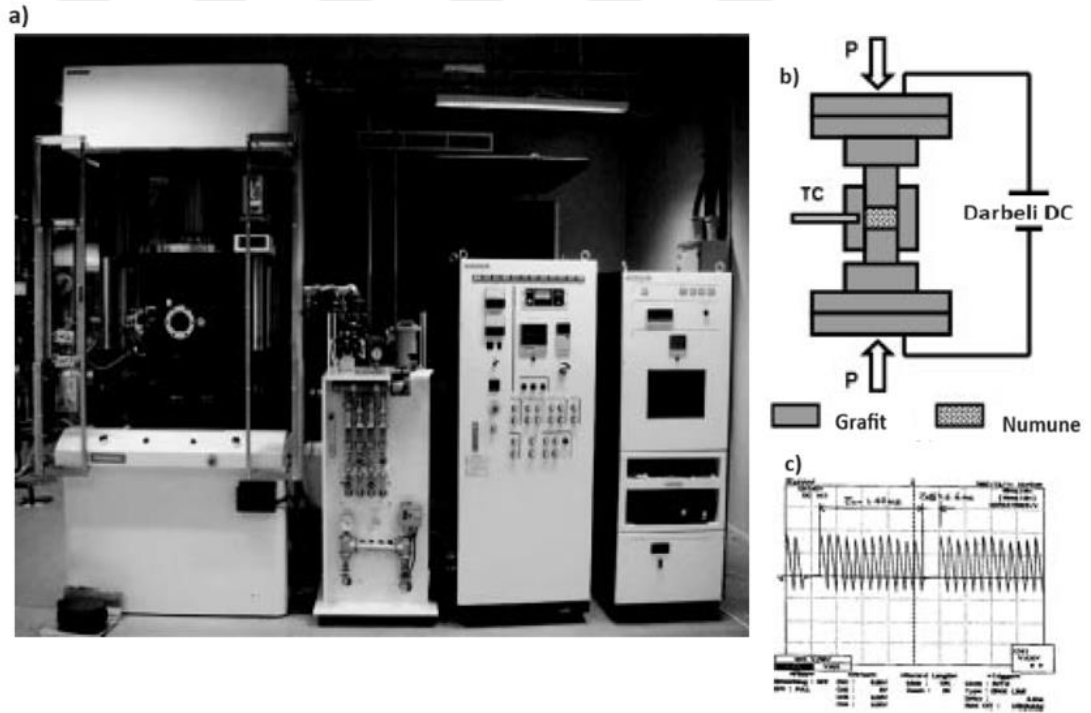
Şekil 4.18 : Açık-kapalı darbeli doğru akımın etkileri [94].



Şekil 4.19 : Spark plazma ile boyun oluşumunun temel mekanizmaları [86], [94].

Deneyler sırasında, konsolide edilecek gevşek tozlar veya soğuk şekillendirilmiş kompaktlar bir konteynıra yüklenir, ardından belirli bir süre boyunca belirli bir sıcaklıkta tutulurken aynı anda bir basınç uygulanır ve sürdürülür. Isı enerjisi, tozlar ve/veya konteynır boyunca akan bir elektrik akımı uygulanarak sağlanır, böylece sonraki Joule ısıtma etkisini kolaylaştırır [53].

SPS ünitesinin voltaj çıkışı genellikle 0 ila 20V aralığındadır, akım çıkışı ise SPS ünitesinin boyutuna bağlı olarak 2000 ila 80.000 A arasında değişmektedir. Numuneyi ısıtmak için darbeli bir DC kullanılır ve çoğu durumda DC darbesinin süresi milisaniye aralığında olur. Akımın açık-kapalı süresi değiştirilebilir; örneğin, bir açık: kapalı ayarı 12:2, akım olmadan iki süre sonunda gelen 12 DC darbesi dizisini ifade eder. Darbe dizisinin değiştirilmesinin sinterleme davranışı üzerinde veya elde edilen mikro yapılar üzerinde önemli bir etkisi olduğu görünmemektedir [91].



Şekil 4.20 : a) SPS Syntex Inc. tarafından üretilen pilot ölçekli bir SPS ekipmanı (SPS5.40MK-VI; 15 kA, 50 t), b) Kavramsal konfigürasyon, c) Uygulanan darbe dizisi [91].

Genellikle SPS’de geleneksel sıcak preslemeye göre daha yüksek basınçlar kullanılır ve üst sınır genellikle grafit veya diğer takım malzemelerinin kalitesi tarafından belirlenir. Ticari yüksek mukavemetli sınıf grafit ile basınç rutin olarak 150 MPa’ya, nadiren 200 MPa’ya kadar uygulanabilir. Munir ve arkadaşları, SiC pistonlarını kullanan ve 1 GPa’ya kadar basınç kullanımına izin veren yüksek basınçlı bir hücreyi

kullanmışlardır [95]. Yüksek basınç uygulandığında, örnek kesiti boyunca önemli bir radyal basınç gradyanı bulunabilir.

Sıcaklık, termokupl veya pirometre ile ölçülür. Pirometreyi odaklamak veya termokupl yerleştirmek için kullanılan iki sistem bulunmaktadır, bunlardan biri basınç kalıbının yüzeyine veya üst pistonun içine derinlemesine yerleştirme, diğeri ise pirometre, reaksiyon odasının üstünde bulunacak şekilde ve üst elektrot ve üst pistonun ortasında bir delik açılarak üst pistonun alt ucuna odaklanma şeklindedir. Her iki durumda da ölçülen sıcaklık, iletkenlik de değilse de numune sıcaklığını temsil etmez. Deney ve modelleme ile böyle bir sıcaklık farkının artan sinterleme sıcaklığı ile arttığı kanıtlanmıştır. Hassas olarak tahmin edilmesi zor olan bu sıcaklık farkı ve numunedeki sıcaklık dağılımı, kalıp şekli, kullanılan grafit parçalarının termal ve elektriksel iletkenliği, tozun termal iletkenliği ve sinterlenmiş bileşen, kalıp ve pistonların ısı yalıtımı, sinterlenmesi gereken bileşenin boyutu, ısınma hızı, kullanılan basınç ve vakum ve ısı yansıtıcıların durumu gibi birçok faktöre bağlıdır. Normalde, kalıbın dışındaki piston kısmının kalıp içinde bulunan kısma göre daha yüksek bir sıcaklığa sahip olduğu söylenebilir; bu, sıcaklığın numune içindeki ısı akışını ima eder. Bu ısı akışı ve sıcaklık dağılımı üzerindeki etkisi geometriye duyarlıdır ve ölçmesi çok zordur. Ayrıca, büyük numuneler kullanıldığında, numune içindeki radyal sıcaklık gradyanı sinterleme sıcaklığının tanımını daha da karmaşık hale getirir. Burada, sıcaklık farkını minimize etmek ve özellikle yüksek sıcaklık bölgesinde ($T > 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve büyük numuneler için ısı kaybını minimize etmek için kalıp ve pistonları termal olarak yalıtımak önemlidir. Uygulamada, kalıbı korumak için genellikle 0,5 cm kalınlığında iki kat grafit battaniye kullanılırken, bu sıcaklık aralığında pistonları korumak için tek kat grafit bez veya battaniye kullanılır [91].

SPS teknolojisi, mevcut üretim ve otomasyon kavramları ve teknolojilerinin çeşitli biçimleriyle birleştirilebilir. Laboratuvar ölçeğinde yaygın olarak kullanılan toplu kurulumun yanı sıra SPS ile robotik kontrollü sürekli üretim de mümkündür. Günümüzde birkaç SPS sistemi üreticisi bulunmaktadır, başlıca üreticiler Japonya'da SPS Syntex, Almanya'da FCT ve Amerika Birleşik Devletleri'nde Thermal Technology'dir [91].

SPS sistemi ile üretimi mümkün olan malzeme grupları ve örnekleri Çizelge 4.4'de, SPS VE HIP sinterleme özelliklerinin kıyaslaması Çizelge 4.5'de verilmektedir [86].

Çizelge 4.4 : SPS sistemi ile üretimi mümkün olan malzeme grupları ve örnekleri [86].

Sınıflandırma	SPS için uygun olan malzemeler
Metaller	Fe, Cu, Al, Au, Ag, Ni, Cr, Mo, Sn, Ti, W, Be ve diğer metaller
Seramik Oksitler	Al_2O_3 , müllit, ZrO_2 , SiO_2 , MgO, SiO_2 , TiO_2 , HfO_2
Karbürler	SiC, B_4C , TaC, TiC, WC, ZrC, VC
Borürler	TiB_2 , HfB_2 , LaB_6 , ZrB_2 , VB_2 , MgB_2
Nitrürler	Si_3N_4 , TaN, TiN, AlN, ZrN, VN
Florürler	LiF, CaF_2 , MgF_2
Sermetler	$Si_3N_4 + Ni$, $Al_2O_3 + Ni$, $ZrO_2 + Ni$ $Al_2O_3 + Ti$, $ZrO_2 + SUS$, $Al_2O_3 + SUS$ WC + Co, WC + Ni, TiC + TiN + Ni, BN + Fe
İntermetalik Bileşikler	TiAl, $MoSi_2$, Si_3Zr_5 , NiAl NbCo, Nb_3Al , $LaBaCuSO_4$, Sm_2Co_{17}
Diğer Malzemeler	Organik Malzemeler (polyimide, vb.), FRM, FRC, CNT kompozit malzemeleri

Geleneksel sıcak presleme ve SPS yöntemleri arasındaki önemli farklardan biri ısıtma hızıdır. Isıtma hızının sinterleme üzerindeki etkisi hem basınçsız hem de basınç destekli sinterlemede oldukça araştırılmıştır. Yoğunlaşma sürecinin irileşme mekanizmasından daha yüksek etkinleştirme enerjisine sahip olduğu durumlarda, yüksek sinterleme sıcaklığına hızla ulaşmak, sıkışmayı artırmak ve tane büyümesini geciktirmek için faydalı olabilir. Oksitler için difüzyon mekanizmalarının etkinleştirme enerjileri genellikle yüzey difüzyonu > tane sınırı difüzyon > latis difüzyonu sırasındadır. Bu, sıkışmadan sorumlu olan boyun büyümesi için yüzey difüzyonunun düşük sıcaklıklarda baskın olduğu anlamına gelir. Sinterlemenin en erken aşamasında, boyun yarıçapı en küçüktür. Eğer boyunlar yüzey difüzyonu boyunca çok büyürse, özellikle ince tozlar için tane sınırı difüzyonu yoluyla sıkışma kinetiği azalır. Gözenek ucu eğriliği, gözenek yüzeyi boyunca kütle dağılımının artması nedeniyle artar, bu da gözeneklerin küreselleşmesine yol açar ve tane sınırı difüzyonunu yavaşlatır. Yüksek ısıtma hızları uygulandığında, yüzey difüzyonunun baskın olduğu zaman aralığı daha kısadır. Burada çözülmesi gereken soru, SPS deneylerinde benzer davranışın görülüp görülmediği veya yüksek ısıtma hızları ile birlikte ek problemlerin ortaya çıkıp çıkmadığıdır [85].

Çizelge 4.5 : SPS ve HIP kıyaslaması [86].

	SPS	HP
Sıcaklık Gradyantı	Mükemmel	Zor
Tane sınırı kontrolü	Mükemmel	Zor
İnce kristal yapısı kontrolü	Mükemmel	Zor
Sıcaklık artış hızı	Mükemmel	Zor
Sıcaklık yükseliş süresi	Hızlı	Yavaş
Sinterleme süresi	Bekleme süresi	Uzun
Homojen sinterleme	İyi	İyi
Genişleyebilirlik	Mükemmel	Zor
Üretkenlik	Mükemmel	Orta
Cihaz yatırım maliyeti	İyi	Orta
İşletme maliyeti	Mükemmel	Orta

SPS’de ısıtma hızının tane büyümesi ve yoğunlaşma üzerine etkisi farklılık göstermektedir. Yalıtkan bir malzeme olan Al_2O_3 ’ün ve iyi bir iletken olan $MoSi_2$ ’nin sinterlenmesinde 50 ile 700 °C/dk arasında uygulanan ısıtma hızlarının son yoğunluk üzerine etkisi olmadığı görülmüştür. Al_2O_3 ’ün tane boyutunun ısıtma hızı ile ters orantılı olduğu, $MoSi_2$ ’nin tane boyutunun ise ısıtma hızından bağımsız olduğu gözlenmiştir [95]. Bunların aksine Morita ve grubu ise, 2° C/dk gibi düşük bir ısıtma hızıyla alüminayı SPS yöntemiyle sinterlediğinde küçük tane boyutuna (0,29 µm), %0,002 poroziteye ve %46 doğrusal ışık geçirgenliğine ulaşmış, azalan ısıtma hızları ile tane boyutunun ve porozitenin azaldığı, ışık geçirgenliğinin arttığı sonucuna varmışlardır [96]. Isıtma hızının ve diğer işlem parametrelerinin (basınç, katkı vb.) itriya seramiklerin spark plazma sinterlemesi üzerine etkileri ilerleyen bölümde ele alınacaktır.

4.6 Transparan Polikristalin Y_2O_3 ’nın Sinterlenmesi

Polikristalin seramikler, özellikle kızılötesi geçirgen pencereler gibi saydamlık özelliğinin öne çıktığı uygulamalarda kullanılacaksa, yüksek yoğunlukta sinterlenmesi gerekir ve bu malzemelerin boşluksuz bir şekilde sinterlenebilmesi üretimdeki en önemli zorluktur. Bu malzemelerin saydamlık özelliklerinin geliştirilmesi sırasında yüksek sıcaklıklara çıkılma gerekliliği, genellikle mekanik özelliklerini olumsuz etkiler. Sinterleme sıcaklığı ve bekletme süresi arttıkça, tane büyümesi hızlanır ve bu da saydamlık ve mekanik özellikleri olumsuz etkiler. Saf nano itriyum oksit için

sinterleme sıcaklığı 1600 °C'nin üzerindedir. Yüksek sıcaklıkta uzun süreli sinterleme nedeniyle taneler büyür ve tane içinde hapsolmuş gözenekler saydamlık özelliklerini olumsuz etkiler. Daha büyük taneli bir malzeme, daha fazla kayma eksenine birikmesine yol açar, bu da kayma hareketi için daha büyük bir itme kuvvetine yol açar. Ancak tane boyutu daha küçükse, artan tane sınırlarının yüzdesi, daha fazla kayma hareketini engelleyen bir düğüm noktası olarak davranır ve bu da sertliği artırır [97].

Tam yoğun Y_2O_3 seramikler elde etmek için vakum sinterleme, vakum sıcak presleme ve spark plazma sinterleme (SPS) gibi özel sinterleme teknolojileri kullanılır. Peletlerdeki havayı uzaklaştırmak için vakum ortamında sinterleme tercih edilir. Vakumda sinterleme ile tam yoğunluk elde edilebilirken, nihai ürünler koyu renkte olur veya renk değişimi (decoloration) gerçekleşir [98]. Renk değiştirme olayının, vakumdaki indirgeyici koşullar nedeniyle seramiklerdeki oksijen boşluğundan kaynaklandığı bilinmektedir. Sinterlenmiş seramiklerdeki oksijen boşlukları, geleneksel olarak hava veya oksijen atmosferinde gerçekleştirilen ısıtma işlemi ile giderilebilir. Ancak uygulanan bu ısıtma işlemi, numune kalınlığı boyunca kalıntı karbon veya kükürt parçacıklarının buharlaşmasıyla gözenek oluşumuna neden olduğundan optik geçirgenliği artırmak için yetersizdir [17,18]. Oksijen boşluklarının sinterleme sonrası uygulanan ısıtma işlemiyle gözenek gelişimini önleyerek tamamen ortadan kaldırılması zordur. Sinterleme sonrası ısıtma işlemi sırasında gözenek gelişimi, optik performansı kaçınılmaz bir şekilde kötüleştirir ve bu nedenle sinterleme sonrası ısıtma işlemi ile yüksek derecede saydam seramikler elde etmek zordur. Bu sorunu çözmek için vakumda sinterleme yoluyla üretilen saydam seramiklerin uzun süre hava ortamında ısıtma işlemi görmesi ve ardından bir sıcak izostatik presleme (HIP) işlemine tabi tutulması gerekmektedir [98]. Ticarileştirmek için mümkün olan en basit yol kullanılarak saydam seramikler üretme ihtiyacı göz önünde bulundurulduğunda, son aşamada uygulanan HIP işlemi maliyet etkinliği açısından dezavantajlıdır.

SPS, saydam/yarı saydam itriya üretimi çalışmalarında yeni kullanılmaya başlanan bir yöntemdir. Bölüm 1.2'de konu ile ilgili literatür araştırması verilmiştir.

Tam yoğun seramiklerin basınçsız sinterlenmesi genellikle sinterleme yardımcıları kullanımlarına dayanır. Basınç uygulaması olmadığı bu tür bir durumda sıkışma için itici potansiyel en düşük seviyededir. Ancak, son yıllarda yapılan çalışmalar, sinterleme yardımcıları olmadan son derece saydam seramikler elde etmenin alternatif bir yolunu oluşturan ince partiküllerin sinterlenmesine odaklanmıştır. Öte yandan,

sinterleme sırasında uygulanan basıncın, basınç artırılmış kütle taşımanın neden olduğu itici kuvvetle birlikte saydam seramikler üretme konusunda etkili olduğu görülmüştür. Bazı durumlarda, basınç sinterlemesi ile birlikte saydamlığı artırmak için sinterleme yardımcıları kullanılmıştır [99].

Saydam itriya seramiklerin elde edilmesi için ışık saçılma ve emilim kaynağını azaltmak amacıyla vakumda [100], hidrojen [101] veya oksijen atmosferinde [98] 1700 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda uzun sürelerde gerçekleştirilen basınçsız sinterleme yöntemleri çokça kullanılmaktadır. Bu yöntem genellikle tane sınırlarının alanını azaltırken, yüksek sıcaklıkta sinterleme yapıldığı için yoğun tane büyümesine neden olarak, zayıf mekanik özelliklere yol açar. Düşük geçirgenlik muhtemelen geleneksel basınçsız sinterleme ile yeterince yok edilmeyen kalıntı gözeneklerden kaynaklanır. Bu tür itriya saydam değil, yarı saydamdır. İtriyayı saydam hale getirmekte kullanılan en önemli yöntemler spark plazma sinterleme (SPS)[17],[19]–[21], [38], [66], [102]–[107], sıcak presleme (HP)[26], [28], [75] ve sıcak izostatik presleme (HIP)[42], [105] gibi basınç altında sinterleme yöntemleridir.

Ancak HP ve HIP sinterlemelerinde yüksek sıcaklıkta sinterlemenin son aşamasında hızlı tane büyümesi nedeniyle büyük taneler oluşur. Optik uygulamalarda daha iyi mekanik özelliklere ve termal şok direnci gibi diğer özelliklere ulaşma amacıyla büyük taneli itriya seramikleri küçük taneli olanlardan daha az tercih edilir. Tane büyümesini sınırlamak için, seramik tozlarının düşük sıcaklıklarda yoğunlaşmasına imkan tanıyan SPS çok daha etkili bir yöntemdir [20].

Yüksek performanslı saydamlık için kalıntı gözeneklerin itrium oksidin yüksek ergime noktasına rağmen tamamen ortadan kaldırılması kolay değildir. Bu nedenle, itrium oksidin yoğunlaşmasını hızlandırmak için etkili sinterleme katkı maddeleri ve belirli sinterleme teknikleri uygulanmalıdır. Saydam itrium oksit seramiklerin sinterleme katkı maddeleri olarak bir dizi florür ve oksit bileşiği (örneğin, LiF [23], Al₂O₃, BeO, ThO₂[7], HfO₂, CeO₂, ZrO₂[24], [25], [26], [27], [28] ve La₂O₃[29], [30], [31], [32], [33], [34] ve kombinasyonları [35], [36], [37], [38] çalışılmıştır. Bu sinterleme katkı maddeleri arasında HfO₂, ZrO₂ ve La₂O₃ diğerlerine göre düşük maliyetleri ve çevre dostu olmaları nedeniyle daha yaygın kullanılmıştır. Bununla birlikte, Hf⁺⁴ ve Zr⁺⁴ gibi dört değerlikli iyonların itrium oksit tabanlı lazer seramik malzemelerin emisyon verimini önemli ölçüde azaltabileceği bilindiğinden, La₂O₃'ün bir izovalent sinterleme katkısı olarak potansiyeli daha yüksektir [5], [9]. Sinterleme

yardımcılarının varlığı, sinterleme sıcaklıklarını düşürerek küçük tane boyutlarına sahip yüksek kaliteli Y_2O_3 seramiklerine yol açmıştır. ZrO_2 ilavesi ile Y_2O_3 'ün teorik değerine çok yakın olan %81,7'lik bir saydamlık elde edilmiştir [25], [26], [27], [28].

Fukabori ve arkadaşları [106], X-ışını saçılma cihazı uygulamaları için Nd katkılı Y_2O_3 optik seramiklerin temel fiziksel ve sintilasyon özelliklerini, Hou ve arkadaşları [107], RE (Er, Ho, Pr ve Tm)/Yb katkılı Y_2O_3 saydam seramiklerin yukarı dönüşüm luminesans özelliklerini inceleyerek saydam Y_2O_3 seramiklerin çok verimli NIR-görünür yukarı dönüştürücüler olduğunu göstermişlerdir.

Khosroshahi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [108], polikristalin Y_2O_3 'e katyon katkıları (Si^{+4} , Er^{+3} , Yb^{+3} , Al^{+3} , ve Ti^{+4}) ilave edilerek, mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir, en iyi mekanik özelliklerin Ti^{+4} katkısı ile elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Y_2O_3 seramiklerine nadir toprak (RE) iyonlarının katkılandırılması en çok çalışılmış konulardan biridir. RE elementleri; atom numarası 57-71 arası olan lantanitler (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, ve Lu) ve Sc ve Y'dur [58]. Bu katkılandırmalarda önemli nokta nadir toprak katkısının tane sınırlarındaki ayrışması, katkının kendisi ve değiştirilmiş iyon olan Y^{+3} ile olan iyon boyutu farkına bağlıdır. Göreceli olarak iyon boyutu farkı büyük olan iyonlar, örneğin Ce^{+3} , tane sınırı ayrışmasına neden olmuştur. Ancak Yb^{+3} gibi Y^{+3} ile iyon yarıçapı benzer olan durumda böyle bir durum görülmemiştir [66].

Çizelge 4.6'de katkıların (MO_x) iyonik yarıçapları ve Y_2O_3 içindeki çözünürlükleri verilmiştir [109].

Çizelge 4.6 : Katkıların (MO_x) iyonik yarıçapları ve Y_2O_3 içindeki çözünürlükleri.

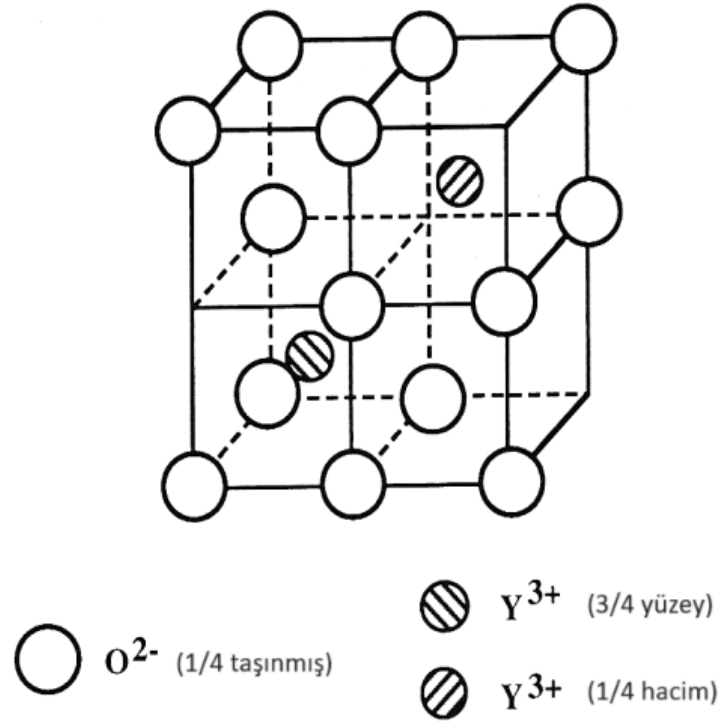
Katkı	İyonik yarıçap (Å)	Çözünürlük(% MO_x)
Mg^{+2}	0,72	1 (1700°C)
Sr^{+2}	1,18	1 (1700°C)
Sc^{+3}	0,745	100
Yb^{+3}	0,868	
Y^{+3}	0,9	
Gd^{+3}	0,938	70 (1600°C)
La^{+3}	1,032	16 (1400°C)
Ti^{+4}	0,605	
Zr^{+4}	0,72	10 (1400°C)
Ce^{+4}	0,87	28 (1600°C)
Nb^{+5}	0,64	30 (1500°C)

Araştırma grupları tarafından Y_2O_3 'ün sinterlenebilirliği üzerindeki etkiler incelenmiş ve Y_2O_3 'ün sinterleme sıcaklığının bir çift değerlikli katyonla katkılanmasıyla azaltılabileceği bildirilmiştir. Örneğin Katayama ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda [110] [111], Y_2O_3 'ün %90'lık rölatif yoğunluğa ulaşabilmesi için gerekli sinterleme sıcaklığı, basınçsız sinterleme işleminde %1 mol Mg^{+2} veya Ca^{+2} katkısı ile 1700 °C'den 1500 °C'ye kadar düşürülmüştür.

Yin ve arkadaşları [112], CaO'yu sinterleme yardımcısı olarak kullanarak, düşük sıcaklıkta vakum sinterleme ve yüksek izostatik presleme (HIP) kombinasyonu ile oldukça transparan itriya seramiklerinin başarılı bir şekilde üretilmesini sağlamıştır. CaO katkı konsantrasyonunun sinterleme davranışı, optik iletkenlik, mekanik dayanıklılık ve termal özellikler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Çalışma, CaO katkısındaki küçük bir değişikliğin Y_2O_3 'ün sinterlenebilirliğini etkileyebileceğini ve seramikler içindeki kalıntı gözeneklerin ortadan kaldırılmasını etkili bir şekilde sağlayabildiğini göstermiştir. Yalnızca %0,02 ağırlıkça CaO katkısının eklenmesi, 1550 °C'de vakum sinterleme ve ardından 1510 °C'de HIP işlemi ile en yüksek doğrusal ışık geçirgenliği (600 nm'de %81,41) elde edilmiştir. Bu belirli katkı konsantrasyonu ve sinterleme süreci ile Vickers sertliği etkileyici bir şekilde 723,84 HV'ye ulaşmıştır, bu da artırılmış mekanik dayanıklılığı göstermiştir. Ayrıca, oda sıcaklığında ölçülen termal iletkenlik (14,8 W/mK), CaO ile katkılanmış Y_2O_3 seramiklerinin mükemmel termal performansını göstermiştir [112].

Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [113], Y_2O_3 'ün iki adımlı sinterleme süreci sırasında yoğunlaşma hızının analizi, %1 mol Mg^{+2} katkısı ile Y_2O_3 'ün 1000-1300 °C sıcaklık aralığında tane sınırı difüzyon hızının hızlandığını, ancak %1 mol Nb^{+5} katkısı ile yavaşladığını göstermiştir. Kodo ve arkadaşları [114], [115] yüksek saflıkta Y_2O_3 'ün %1 mol çift değerlikli katyon (Mg^{+2} , Ca^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} ve Sr^{+2}) katkısının sinterlenebilirliği üzerindeki etkisini incelemiş ve incelenen bu katyonların Y_2O_3 'ün sinterlenebilirliğini artırdığını bulmuştur. Özellikle Zn^{+2} veya Ni^{+2} katkısı, Y_2O_3 'ün sinterleme sıcaklığı 1200 °C'de olsa bile teorik yoğunluğun %90'ından fazlasının elde edilmesini etkili bir şekilde sağlamıştır. Aynı çalışma grubu katkılandırma etkisinin anlaşılabilmesi amacıyla, üç değerlikli ve dört değerlikli katyon katkıları ile de çalışmıştır [116]. Katkılandırmanın Y_2O_3 'ün sinterlenebilirliği üzerindeki etkisi, Y^{+3} katyonunun difüzyon hızındaki değişikliği ile ilgilidir. Chen ve arkadaşlarının [109], yoğun Y_2O_3 tane büyüme kinetiği ile ilgili yaptığı çalışmada,

Y_2O_3 tane sınırı hareketliliğinin Y^{+3} katyonunun ara boşluk mekanizması tarafından kontrol edildiğini göstermiştir. Y^{+3} katyonunun difüzyonunun O^{2-} anyonununkinden daha düşük olması sebebiyle Y^{+3} katyonunun difüzyonu, tüm konstantrasyonlarda tane sınırı taşınmasında difüzyon hızını kontrol eden basamaktır. Bu sebeple katyon difüzyon ölçümleri konuyu yorumlamak için faydalı olmuştur. Çalışmalarında vurguladıkları üzere, katyonların üçte dördü küplerin bir yüzey köşegeni boyunca eksik oksijenlerin bulunduğu yerde, dörtte biri ise gövde köşegeni boyunca eksik oksijenlerin bulunduğu yerdedir (Şekil 4.21) [109]. Bu yapı, anyon sitelerinin dörtte birinin boş ve düzenli olarak dizildiği, modifiye edilmiş bir florit-tipi kübik yapı olarak düşünülebilir. Florit yapıları oksitler gibi, saf itriyum oksitte ana hatalar oksijen boşlukları ve ara yerleridir. Ayrıca florit yapıları oksitler gibi, Y_2O_3 aliovalent (farklı yükseltgenlik durumlarına sahip iki veya daha fazla elementin, bir bileşiğin yapısında bir diğerinin yerini alması veya işgal etmesi) katyonların büyük bir miktarını çözebilir.



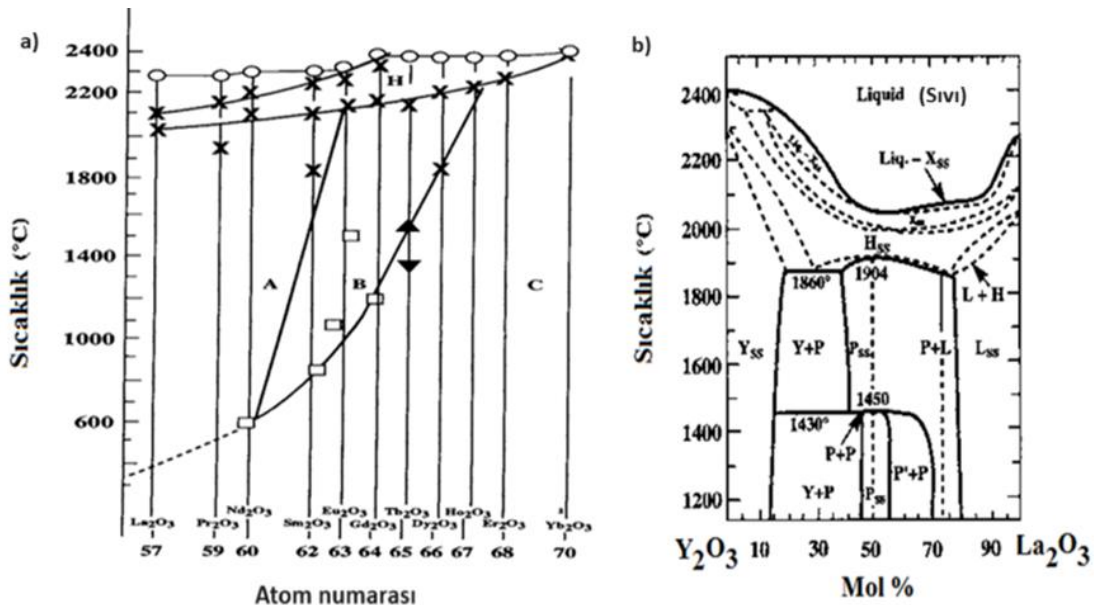
Şekil 4.21 : Y_2O_3 kristal yapısı [109].

Bu, alıcı (acceptor) katyonlar mevcutsa yük dengeleyici oksijen boşluklarının oluşturulmasıyla ve bağışçı (donor) katyonlar mevcutsa oksijen ara yerlerinin oluşturulmasıyla olur. Anyon hataları oksijen difüzyonunu kolaylaştırır. Daha önce de belirtildiği gibi saf Y_2O_3 'da oksijen anyon difüzyonu, itriyum katyon difüzyonundan çok daha hızlıdır. Bu nedenle, katyon difüzyonu, tüm kompozisyonlarda tane sınırı

göçünün hızını kontrol eden adımdır. Katyon katkılama çözünürlük sınırları içinde kolayca gerçekleştirilebildiği ve kübik simetrisi sayesinde tane sınırı hareketinde anizotropi olmamasını sağladığı için Y_2O_3 , katyon katkısının tane sınırı hareketi üzerindeki etkisini incelemek için çok iyi bir adaydır [109]. Yine bu çalışmada, artan yük ve boyut sırasına göre Mg^{+2} , Sr^{+2} , Sc^{+3} , Yb^{+3} , Gd^{+3} , La^{+3} , Ti^{+4} , Zr^{+4} , Ce^{+4} , ve Nb^{+5} gibi hem alıcı hem de verici tipi katkıların tane hareketliliğine etkileri incelenmiş, Sr^{+2} tane sınırları hareketliliğini en fazla artıran, Zr^{+4} ise tane sınırları hareketliliğini en fazla azaltan katkı olmuştur [109].

Y_2O_3 içinde, tane sınırları hareketliliği katyonların difüzyon yeteneği tarafından kontrol edilir. Katyonlar, oksijen boşluklarının varlığı tarafından artırılabilen ve oksijen ara yerlerinin varlığı tarafından bastırılabilen bir ara yer mekanizması ile difüzyon yaparlar. Alıcı katkı maddeleri, oksijen boşluklarını tanıtarak tane sınırları hareketliliğini artırırken, bağışçı katkı maddeleri ise oksijen ara yerlerini tanıtarak tane sınırları hareketliliğini bastırır [109].

Foex ve Traverse'ın faz diyagramı (Şekil 4.22a), Y_2O_3 için olası sinterleme yardımcılarını değerlendirmek için, Contures ve Foex faz diyagramı ise La_2O_3 - Y_2O_3 ikili faz sistemi için kullanılmıştır (Şekil 4.22b) [70]. L_{ss} : La_2O_3 katı çözeltisi, Y_{ss} : Y_2O_3 katı çözeltisi, P_{ss} : $LaYO_3$ katı çözeltisi (monoklinik), P'_{ss} : $LaYO_3$ katı çözeltisi (ortorombik), X_{ss} : kübik katı çözeltisi, H_{ss} : heksagonal katı çözeltisi'ni ifade etmektedir.



Şekil 4.22 : a) Nadir toprak (RE) oksitlerinin faz diyagramı, b) La_2O_3 - Y_2O_3 için Contures ve Foex faz diyagramı [70].

1981’de Rhodes, hidrojen atmosferinde basınçsız sinterleme yoluyla La_2O_3 ile katkılanmış saydam itriyum oksit seramiklerin üretimini raporlayan ilk kişiydi. Rhodes çalışmasında oksalik asit yeniden çöktürmesi yöntemi ile elde ettiği lantan katkılı itriya tozlarını kullanarak yaklaşık teorik toplam geçirgenlik değerlerine sahip malzemeler üretmek için iki aşamalı (ilk olarak 2150 °C ve ardından 1950 °C’de) bir sinterleme stratejisi kullanmıştır [117]. Faz diyagramına göre, ilk yüksek sıcaklıkta gerçekleşen sinterleme, tane büyümesini etkili bir şekilde bastırabilirken, sonraki düşük sıcaklıkta yapılan 1950 °C’lik ısıtma işlemi, tek fazın yeniden kazanılmasına yardımcı olmuştur. %8,1- %12,1 mol aralığında La_2O_3 katkılayarak tane büyümesini yavaşlatan kontrollü bir geçici katı faz kullanan bir süreçle itriyayı tam yoğunluğa kadar sinterlemiştir. Bu süreç, gözeneklerin tanecik sınırlarında kalmasını ve katı hal difüzyonu ile ortadan kaldırılmasını sağlayacak kadar tane büyümesini geciktirmiştir. Sıcaklık tek bir faz bölgesine düşürülerek sağlanan yapısal geçiş ile 2170 °C sinterleme sıcaklığı ve 1920 °C ile 2020 °C arasındaki ısıtma işlemi sıcaklıkları için gözeneksiz, tek fazlı, teorik toplam geçirgenliğe çok yakın malzemeler elde edilmiştir. Elde edilen tane boyutu, %10 La_2O_3 katkılı numuneler için 10 μm ’den azdır. Bu yöntem ile, teorik ışık geçirgenliği değerinin %6’sından daha fazla sapma olmayan malzemeler elde edilmiştir. Optik geçirgenliğin La_2O_3 ’ün katkılandırma konsantrasyonuna bağlı olarak güçlü bir şekilde değiştiği belirlenmiştir ve optimum kompozisyonların %8,1- %12,1 mol La_2O_3 olduğu bildirilmiştir [117].

Rhodes, Y_2O_3 için renksiz bir aliovalent sinterleme yardımcısı üzerine çalışırken, bu katkıların nadir toprak iyonları arasında, görünür veya kızılötesi frekansta elektron geçişlerine sahip olmayan La veya Gd ile sınırlı olduğunu belirtmiştir [70]. Rhodes, Contures ve Foex faz diyagramının (Şekil 4.22b) yardımıyla faz diyagramının iki fazlı (2150 °C) sinterleme ve tek fazlı (1900 °C) ötelenme bölgelerinde sinterleme ile 0,09 La_2O_3 ve 0,91 Y_2O_3 ile gözeneksiz bir mikroyapı elde etmiştir [70].

Gan ve arkadaşları %0 ile %17 arasında La_2O_3 katkılandırarak HP sinterleme yöntemiyle 1600 °C’de sinterleme ile %99,9’luk bir yoğunluk, 400 nm’de %68,9 ve 1100 nm’de %81,9 teorik geçirgenlik ve küçük tane boyutuna sahip (yaklaşık 1 μm) saydam itriya seramikleri elde etmiştir [75]. %1 ile %12 arasında değişen La_2O_3 katkı konsantrasyonlarıyla, itriyanın tane boyutu etkili bir şekilde azaltılabilmüş, bu da mikrosertliğinin artmasına yol açmıştır. HP yöntemi ile üretilen numunelerin, basınçsız sinterleme yöntemiyle hazırlanan numunelere göre çok daha küçük ortalama

tane boyutlarına sahip olduğu, bastırılmış tane büyümesinin bir sonucu olarak, %12 La_2O_3 içeren sıcak preslenmiş örneğin, basınçsız sinterlenmiş seramik örneğe kıyasla önemli ölçüde geliştirilmiş mikrosertlik ve eğilme dayanımına sahip olduğu, La_2O_3 katkısının saydam itriya seramik örneklerinin termal iletkenliğini önemli ölçüde azalttığı gözlenmiştir [75].

Üç değerlikli katkı maddelerinin, prensip olarak, hata yoğunluğunu etkilememesi ve bu nedenle tane sınırı hareketliliği üzerinde bir etkisi olmaması gerektiğini belirten Chen ve arkadaşlarının, üç değerlikli Sc^{+3} , Yb^{+3} , Gd^{+3} , La^{+3} katkıları ile yaptıkları çalışmada, katkı maddelerinin genellikle tane sınırı hareketliliğini biraz artırdığı, ancak bu artışın, alıcı katkı maddeleri tarafından neden olan etkiden çok daha küçük olduğu belirtilmiştir [109]. Katkılı Y_2O_3 'ün aktivasyon enerjisi genellikle yaklaşık olarak katkısız Y_2O_3 'ün enerjisi (yaklaşık olarak 4 eV civarında) ile karşılaştırılabilir olduğu için, bu da aynı şekilde tane sınırı difüzyon mekanizmasını işaret etmiştir. Az miktarda artmış hareketlilik, ağır hafifçe bozulmasının veya fonon titreşim spektrumunun hafifçe modülasyonunun bir sonucu olabileceği ve bunun da katyon aralığının hafifçe daha yüksek bir göç hızına ve bu nedenle mütevazı bir hareketliliğe sahip olmasına yol açabileceği sonucuna varılmıştır [109].

Şekil 4.23'de Lantan ve diğer üç değerlikli katkıların tane sınırı hareketlilik verileri gösterilmektedir. Burada katkısız itriyada 1500 °C'de $1,7(\times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Ns})$ olan hareketlilik değerinin %1 Lantan katkısı ile $9,8(\times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Ns})$ 'e yükseldiği, aktivasyon enerjisinin ise 4,14 eV'dan 4,17 eV'a az bir değişim gösterdiği bildirilmiştir [109]. La^{+3} iyonlarının itriyanın tane sınırları üzerindeki hareketliliğini artırdığı (şekil 4.23) ve bunun geliştirilmiş sinterlenebilirliğin nedeni olduğu belirtilmiştir. Thomas ve arkadaşları da, La^{+3} iyonlarının itriyanın kübik yapısı içinde kolayca çözündüğünü ve tane büyümesini azalttığını belirtmiştir [97].

Kindelmann ve arkadaşları iki izovalan dopantı La^{+3} ve Gd^{+3} kullanarak SPS sırasında doplanmış ve doplanmamış Y_2O_3 'ün yoğunlaşma ve tane büyüme kinetiğini araştırmışlardır [118]. Gd^{+3} yoğunlaşma üzerinde önemli bir etki göstermezken, La^{+3} güçlü bir şekilde azalmış bir sinterleme aktivitesine neden olmuştur. Ayrıca, sinterleme sırasında ve önceden yoğunlaştırılmış örnekler üzerinde tane büyüme davranışının analizi, La^{+3} 'ün en güçlü etkiye sahip olduğu bir tane büyüme katsayısındaki azalmayı ortaya koymuştur. Analizlerde yapısal bir değişiklik gözlenmezken, La^{+3} 'ün tane sınırına güçlü bir ayrışma (segregasyon) gösterdiği

belirtilmiştir. Tane büyümesinin engellenmesini, bir çözelti sürüklenme (solute drag) mekanizmasıyla açıklayan Cahn, bu mekanizmada, ayrılan çözünen ile tane sınırı arasında güçlü bir etkileşim meydana geldiğini, bu nedenle çözünenin, hareket eden sınır ile birlikte taşınması gerektiğini öne sürmüştür [90]. Sınırın ötesinde çözünen difüzyonunun, ana madde atomlarının difüzyonundan daha yavaş olduğu varsayılır ve bu nedenle hızı kontrol eden haline gelir [82]. Kindelmann ve arkadaşları da çalışmalarında [118], ayrılmış La^{+3} 'ün çözelti sürüklenme mekanizması aracılığıyla tane sınırı göç hızlarında önemli bir azalmaya neden olduğunu ve La^{+3} 'ün Y^{+3} ile boyut uyumsuzluğundan kaynaklanan güçlü bir ayrışma nedeniyle tane sınırı difüzyonunda çok daha yavaş sinterleme kinetiğine yol açtığını göstermektedir. Bu çalışma, katyon ayrılmasının elastik katkısının önemini vurgulamış ve ayrışmaya bağlı olarak azalan tane büyümesi ve sinterleme kinetiği ile net bir ilişki kurmuştur.

Lantan katkılı Y_2O_3 kristal yapısı, lantan konsantrasyonu molce %9,34'e kadar olan değerlere sahip olana kadar kübik yapısını korur. Lantan katkısı kafes içinde itriyum atomik konumlarını doldurur, oda sıcaklığında birim hücre boyutunu (a), doğrusal olarak artırır ve denklem 4.6'daki gibi bir bağıntıyla ilişkilendirilir [31].

$$a \text{ (nm)} = 1.0603 + 0.00082 \cdot C \quad (4.6)$$

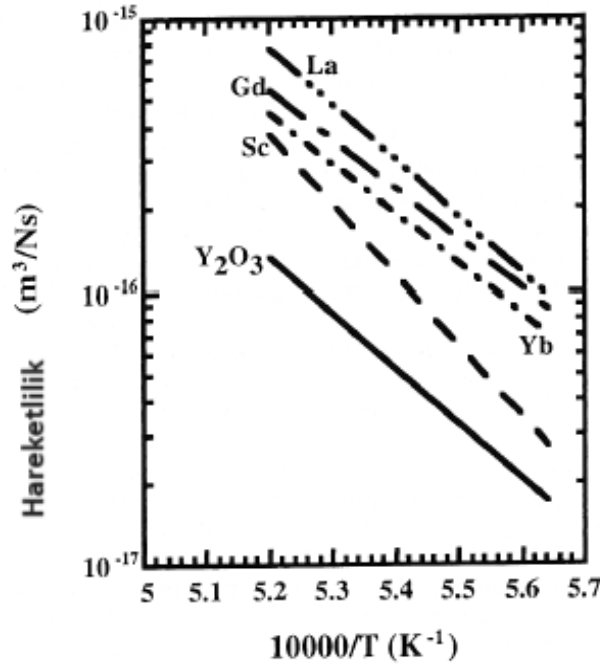
Burada C, mol yüzdesi olarak lanthan konsantrasyonunu temsil eder (0 ila %9,34 arasında). Her iki malzeme de bir birim hücrede 16 formül birimine sahiptir [31]. Gan ve arkadaşları, lantan katkısının %1-17 arasında arttıkça, kafes parametresinin 1,06143 ila 1,07262 nm arasında arttığı sonucuna varmışlardır [75].

Lantanın mol kütlesi itriyumdan fazla olduğu için (La için 138,9055 g/mol ve Y için 88,91 g/mol) La^{+3} iyonlarının yapıya girmesi ile molekül ağırlığı artar ve yoğunluk artar. Ergime noktası azalırken poisson oranının aynı kaldığı gözlenmiştir. Faz değişimi katkısız itriya için 2640 K civarında iken, %9 molar LDY(lantan katkılı itriya) için 2325 K civarında gözlemlenmiştir (Çizelge 4.7). Isı kapasitesi ölçümleri sonucu katkısız için 0,552 J/g K ve %9 molar LDY için 0,531 J/g K değerleri elde edilmiştir [31]. LDY seramiklerinin diğer mekanik, termal ve ışık geçirgenliği özelliklerinden çizelge 3.5, çizelge 3.7, şekil 3.4 ve Bölüm 3.5'de daha detaylı bahsedilmiştir.

La^{+3} , ışık geçirgenliğine sahip kızılötesi pencerelerin geçirgenlik özelliklerini artıran etkili bir sinterleme yardımcısıdır [119]. La^{+3} iyonunun Y_2O_3 matrisinde bulunması, sinterleme sıcaklığını yaklaşık $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye düşürdüğü bildirilmiştir [120].

Çizelge 4.7 : Katkısız ve La katkılı itriyum oksidin fiziksel özellikleri [31].

Molekül Ağırlığı (atomik kütle birimi)		Yoğunluk (g/cm^3)		Ergime noktası (K)	Poisson oranı
		Ölçülen	Teorik		
Katkısız	225,81	$5,024 \pm 0,004$	5,033	~ 2710	0,30
LDY	234,81	$5,14 \pm 0,03$	5,126	~ 2670	0,30



Şekil 4.23 : Y_2O_3 'a %1 oranında katkılanan üç değerlikli katkıların tane sınırı hareketliliğine etkisi [70].

Huang ve arkadaşları [41], La ile katkılanmış Y_2O_3 'ü vakum sinterlemeyi takip eden iki aşamalı bir sinterleme işlemi ile sentezleyerek %99,9 teorik yoğunluğa ve 580 nm 'de %77 geçirgenlik değerlerine ulaşmıştır. İki aşamalı sinterleme işleminde numuneler önce hava ortamında $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmış ve $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 20 saat bekletilerek ve yoğunluğu yaklaşık %92'ye çıkarılmıştır. Minimum gözeneklilikle olan pelet daha sonra vakum altında $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmiştir. Ortalama $25\text{ }\mu\text{m}$ tane boyutu ve $1,8\text{ mm}$ kalınlığına sahip olan bu pelet 580 nm 'de %77 geçirgenlik sergilemiştir. Daha sonra peletler izostatik olarak soğuk basınç altında 200 MPa ile sıkıştırılmış ve $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat bekletme süresi ile teorik yoğunluğun %99,7'sine sinterlenmiştir.

Ortalama tane boyutu 25 μm olan sinterlenmiş peletler, 1300 $^{\circ}\text{C}$ 'de 20 saatlik bir işlemin ardından 580 nm'de %73 geçirgenlik göstermiştir [41]. Cheng ve arkadaşları [121] da Huang gibi [41], La^{3+} iyonlarının Y_2O_3 tane büyümesini hızlandırabileceğini ve tozun yaklaşık 1500 $^{\circ}\text{C}$ civarındaki sıcaklıklarda yoğunlaşmaya başlayabileceğini belirtmektedir.

Huang ve arkadaşları başka bir çalışmalarında da, birlikte çöktürme yöntemi ile hazırladıkları La katkılı Y_2O_3 nanoparçacıkları 1000 $^{\circ}\text{C}$ 'de kalsinasyon işlemine tabi tutarak lantan iyonlarının Y_2O_3 kafesine girmesini sağladıktan sonra 1500 ve 1700 $^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saat boyunca vakumda sinterleme yaparak, sırasıyla homojen lantan dağılımına sahip yarı saydam ve saydam çok kristalli seramikler elde etmişlerdir [122]. 1700 $^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenen %7 lantan katkılı Y_2O_3 için tane boyutu ($75 \pm 13 \mu\text{m}$), 1500 $^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenen örneğinkinden ($7,6 \pm 1,9 \mu\text{m}$) yaklaşık 10 kat daha büyük olduğu, lantan katkılı numunelerin, görünür-UV ışık aralığında kırılma indislerinin katkısız örneklerle göre daha yüksek olduğu, 2 mm kalınlığındaki numunelerin 1700 $^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenmesi sonucunda 800 nm dalga boyunda %74 doğrusal ışık geçirgenliğine (teorik geçirgenliğin %89,7'si) ulaşıldığı belirtilmiştir [122]. Lantan katkısı ile kırılma indisinin artmasının sebebi olarak La^{+3} iyon polarizasyon hızının ($1,04 \text{ \AA}^3$), Y^{+3} iyon polarizasyon hızının ($0,55 \text{ \AA}^3$) yaklaşık iki katı olması gösterilmiştir. La^{+3} iyonlarının itriyumun tane sınırlarındaki hareketliliği artırabildiği ve lantan iyonlarının katkılanmasının sinterleme sürecini teşvik ederek 1700 $^{\circ}\text{C}$ 'de vakum ortamında transparanlığı kolaylaştırabildiği belirtilmiştir [122].

Yine aynı çalışma grubu birlikte çöktürme metodu ile ürettiği %9 lantan katkılı Y_2O_3 nanokristalin tozlarını vakumda 1500-1700 $^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saat boyunca sinterleyerek homojen tanelere sahip saydam polikristalin seramikler üretmişlerdir [120]. %9 lantan katkılı ve 1500 $^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saat boyunca sinterlenen numunelerin %99,7 rölatif yoğunluğa ve 580 nm dalga boyunda %73 doğrusal ışık geçirgenliğine sahip olduğu bildirilmiştir. [120].

La_2O_3 transparan polikristalin Y_2O_3 seramiklerin en yaygın sinterleme katkısı olmasına rağmen, La_2O_3 üretim süreçlerinde kullanıldığında nem ve karbondioksitin emilmesinden kaynaklanan ağırlık değişikliklerine sebep olmakta ve bunun sonucunda da La katkısının Y_2O_3 seramiklerinde çatlaklara neden olabilmektedir. Mao ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada çatlakların sebebini aramışlardır ve çatlak ağının, $\text{La}(\text{OH})_3$ dehidrasyonunun hacim etkileri ve oksitlerin katı hal reaksiyonunun,

sinterleme sırasında ısının artmasıyla ani değil, aşamalı olarak ilerlemesinden kaynaklandığını ve bu nedenle, karşılık gelen gerilmelerin, gövdeleri kırmadan La katkılı Y_2O_3 seramiklerin içinde çatlaklar oluşturduğunu göstermiştir [33]. Nem alma miktarı, kalsinasyon sıcaklığının 800 °C ile 1300 °C arasında artmasıyla azalmış dolayısıyla hem dehidrasyonun hem de difüzyonun neden olduğu hacim değişiklik etkileri azalmıştır. Bu, çatlak ağlarının yüksek kalsinasyon sıcaklığı ile hafifletildiği ve nihayetinde 1200 °C ve 1300 °C’de kalsine edilen tozların disklerde tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. Böylece hacim etkilerini azaltmak için toz kalsinasyon sıcaklığını artırarak çatlakların ortadan kaldırılabilceği sonucuna varmışlardır [33].

Aynı çıkış noktasından yola çıkarak Mao ve arkadaşları başka bir çalışmalarında [119], lantan katkısı olarak iki stabil katkı, $La(OH)_3$ ve $La_2O_2CO_3$ kullanımını önermişlerdir ve La_2O_3 tozu ile bu iki stabil katkı $La(OH)_3$ ve $La_2O_2CO_3$ ’ü kıyaslamışlardır. Sinterleme katkısı olarak $La(OH)_3$ ve $La_2O_2CO_3$ kullanan örneklerin, La_2O_3 kullananlara göre benzer sinterleme sıcaklıklarında daha olumlu optik özellikler sergilediği ve 1800 °C’de ve 4 μm ’de sırasıyla %82,72 ve %83,34 ışık geçirgenliği ile teorik değere yakın ışık geçirgenliği sağladıkları belirtilmiştir [119].

Zhang ve arkadaşları geleneksel sinterleme yöntemiyle ürettikleri $(Y_{1-x}La_x)_2O_3$ ($x = 0 \sim 0,125$) seramiklerin mikroyapı, sertlik, ışık geçirgenliği ve termal iletkenliğini araştırmışlar, La_2O_3 ’un sinterlemeyi etkili bir şekilde teşvik edebildiği ve aşırı tane büyümesini engelleyebildiği sonucuna varmışlardır [123]. La_2O_3 katkısından sonra, seramiklerin sertliğinin 786 MPa’dan 878 MPa’ya yükseldiği, termal iletkenliğin önemli ölçüde 16,92 W/(mK)’den 5,68 W/(mK)’e düştüğü ve $(Y_{0,90}La_{0,10})_2O_3$ seramiklerinin, 300-8500 nm’de geniş ışık geçirgenliği aralığında %80’den büyük maksimum geçirgenlik gibi mükemmel optik özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir [123]. Çalışmada, $(Y_{1-x}La_x)_2O_3$ transparan seramiğinin tane içinde birçok gözenekle sonuçlandığı, seramiğin ortalama tane boyutunun 50 μm olduğu, ancak La_2O_3 ekledikten sonra yapının yoğun, tane büyümesi tamamlanmış ve temelde gözeneksiz bir yapıya dönüştüğü görülmüştür. Y_2O_3 seramiği ile karşılaştırıldığında, $(Y_{0,975}La_{0,025})_2O_3$ seramiği tane boyutunun biraz büyüyerek, 60 μm ’ye ulaştığı, La_2O_3 eklemenin seramik sinterleme sıcaklığını düşürdüğü ve tane sınırlarının hareketini hızlandırdığı, dolayısıyla tane büyümesini teşvik ettiği belirtilmiştir. Ayrıca, bu aşamada lantan içeriği daha az olduğundan, tane büyümesini baskılama etkisi daha az olduğu, La_2O_3 içeriği arttıkça seramikteki gözeneklerin daha iyi bir şekilde ortadan

kaldırıldığı, La_2O_3 katkısının seramik tane büyümesini etkili bir şekilde bastırdığı ifade edilmiştir. $(\text{Y}_{0.95}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ seramiğinin ortalama tane boyutu hafifçe azalarak yaklaşık $45\ \mu\text{m}$ 'ye düşerken, $(\text{Y}_{0.90}\text{La}_{0.10})_2\text{O}_3$ ve $(\text{Y}_{0.873}\text{La}_{0.125})_2\text{O}_3$ seramiklerinin ortalama tane boyutu $25\ \mu\text{m}$ olmuştur. Tüm bu sonuçlara dayanarak, La_2O_3 katkısının tane büyümesini etkili bir şekilde kontrol edebildiğini, gözenek eliminasyonunu hızlandırdığını ve Y_2O_3 seramiklerinin sinterlenmesini teşvik ettiği belirtilmiştir [123].

Zhang ve arkadaşları başka bir çalışmalarında da, La_2O_3 sinterleme yardımcısı ile yüksek ışık geçirgenliğinde Y_2O_3 seramiği üretmek için vakum sinterleme işlemini kullanmışlar ve %15 La katkısı ile Y_2O_3 'ün $1100\ \text{nm}$ dalga boyunda % 81,2 ışık geçirgenliği sağladığını göstermişlerdir [124]. Yüksek La^{+3} konsantrasyonlarında tane sınırı difüzyonu kontrollü mekanizma tarafından daha hızlı yoğunlaşmanın sağlandığını, hem mekanik hem de termal özelliklerinin, La_2O_3 sinterleme katkılarının artmasıyla önemli ölçüde iyileştirildiği gösterilmiştir. La^{+3} konsantrasyonunun artışının, yoğunlaşma hızını artırdığı, ancak tane büyüme hızını azalttığı tespit edilmiştir. Bu nedenle, daha yüksek La^{+3} konsantrasyonuna sahip Y_2O_3 örneklerinde daha hızlı yoğunlaşma kinetiği, optik deneysel sonuçlar aracılığıyla doğrulanan daha düşük bir sinterleme sıcaklığında transparanlığa yol açmaktadır. Bu sonuçlar, La^{+3} katkılı Y_2O_3 saydam seramiğinin bir lazer ana malzemesi için umut vadeden bir aday olduğunu göstermiştir [124].

Lantan katkısı yanında aynı anda ikinci bir katkı ile katkılanmış (codoped) Y_2O_3 seramikleri de araştırmacıların ilgisini çeken bir konu olmuştur. Wang ve arkadaşları polikristalin Nd^{3+} ve La^{3+} ile katkılanmış Y_2O_3 nanotozlarından farklı sıcaklıklarda kalsine ederek sentezledikleri $\text{Nd}^{3+} : \text{Y}_{1.90}\text{La}_{0.10}\text{O}_3$ seramiklerinden, $1100\ ^\circ\text{C}$ 'de 4 saat boyunca kalsine edilen nanotozların, yaklaşık $40\text{-}70\ \text{nm}$ boyutlarında olduğunu, $1500\ ^\circ\text{C}$ 'de 13 saat boyunca sinterlenen seramiklerin en yüksek optik geçirgenliğinin, yakın kızılötesi dalga bandında yaklaşık %48 olduğunu ve lazer diyotu (LD) pompalama dalga boyu olan $808\ \text{nm}$ 'de yaklaşık $12,6\ \text{nm}$ genişliğinde bir emilim bant genişliğine sahip olduğunu belirtmişlerdir [37].

Dou ve arkadaşları veri depolama, üç boyutlu hacimsel görüntüleme, sahteciliğe karşı koruma uygulamaları, sensörler ve lazer görüntüleme dahil birçok ilginç uygulamada yer bulmuş olan yukarı-dönüş ışıltısı (up-conversion luminescence) özelliğini incelemek üzere lantan katkılı itriyum okside Yb katkısı yapmış, yukarı-dönüş

ışıldamanın şiddetinin La_2O_3 içeriğinin artmasıyla güçlendiği sonucuna varmışlardır [125].

Y_2O_3 seramikleri genellikle 100 MPa veya daha fazla bir basınç altında üretilmiştir [19], [20], [23], [102], [126]. Bu sebeple, bu yüksek basınca dayanıklı özel bir grafit kalıbın kullanılması gerekmektedir ancak bu ürünler oldukça pahalıdır ve kolayca ulaşılabilir değildir. Ayrıca, bu yüksek basınçlar grafit kalıbın dayanıklılığını etkiler, çünkü grafitin dayanıklılığı genellikle 150 MPa'nın altındadır, bu da onu daha az dayanıklı hale getirir ve nihai ürün maliyetini artırır [19]. Y_2O_3 'ün SPS sinterleme sıcaklığı genellikle 1000–1600°C arasında bulunmaktadır [19], [20], [23], [102], [126], [40]. Yüksek basınçlarda Y_2O_3 üretmek için, sıcaklık, düşük basıncı telafi etmek için rapor edilen sıcaklık aralığından daha yüksek olmalıdır [127].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar, başlangıç tozlarının karakterizasyonunu, katkılı ve katkısız polikristalin Y_2O_3 'ün spark plazma sinterlenmesi ve üretilen seramiklerin karakterizasyonunu kapsamaktadır. Nanoboyutlu Y_2O_3 tozlardan hareketle ilk olarak toz hazırlama işlemi yapılmış olup, hazırlanan tozlar SPS yöntemi ile sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin faz analizi, yoğunluk, ışık geçirgenliği, sertlik, kırılma tokluğu ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

5.1 Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu

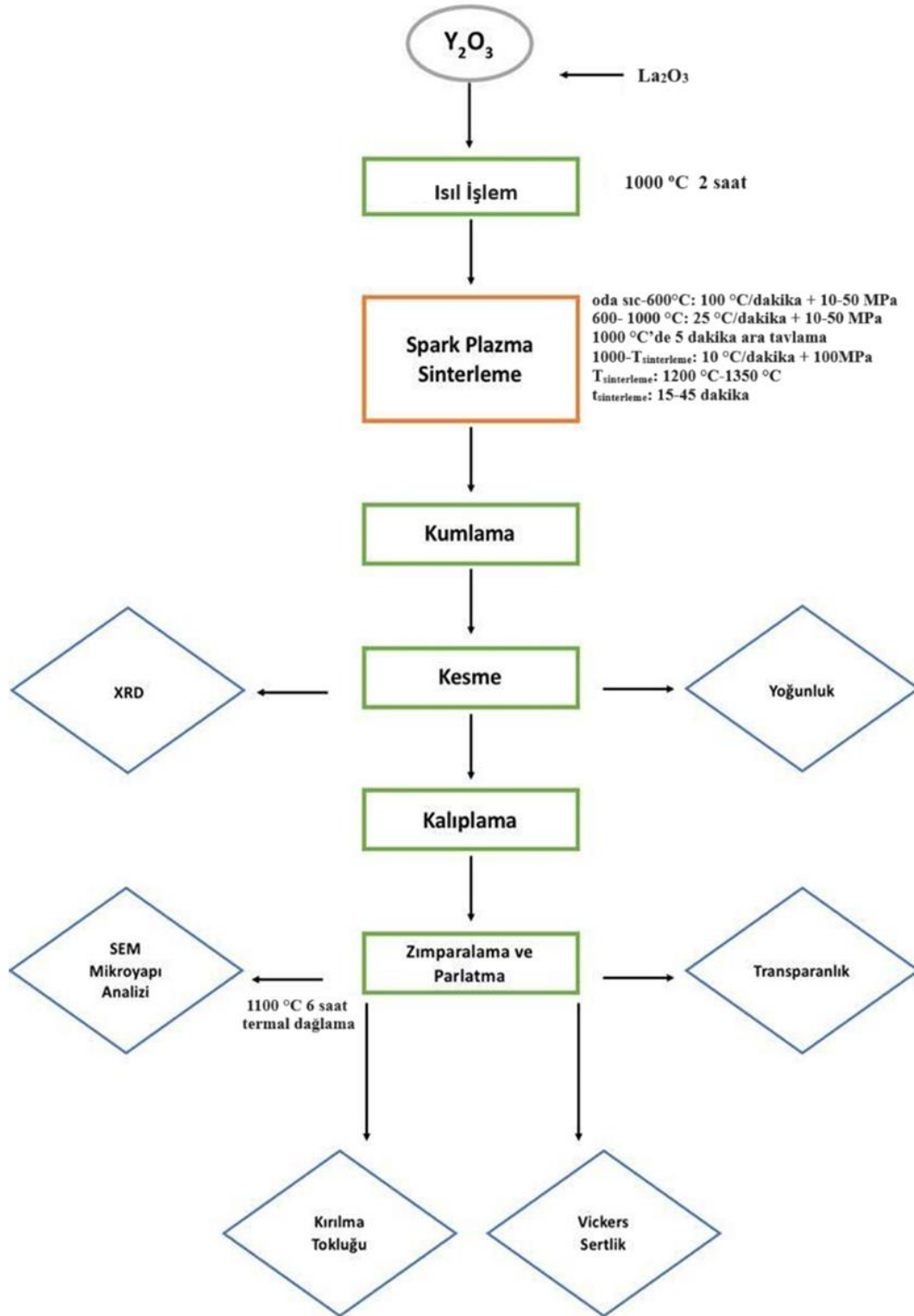
Deneysel başlangıç tozu olarak; American Elements Firmasından temin edilen %99,999 safiyette 90 nm ortalama tane boyutuna sahip Y_2O_3 başlangıç tozu, sinterleme katkısı La_2O_3 kaynağı olarak da Alfa Aesar firmasından temin edilen %99,9 safiyette $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ Lanthanum(III)nitrat hexahidrat tozu kullanılmıştır. Kullanılan tozların özellikleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : İttriyumoksit sentezi için kullanılan başlangıç tozlarının özellikleri.

	Y_2O_3	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Firma	American Elements (USA)	Alfa Aesars (USA)
Saflık (%)	>99.99	>99.9
Partikül boyutu (nm)	≤ 100	1320
Yüzey Alanı (m^2/g)	13-15	31
Safsızlıklar (ppm)	Si: 4, Fe: 4, Na: 2, K: 1, Ca: 2, Mg: 1	Fe_2O_3 : 2, SiO_2 : 10, CaO: 5, PbO: 2

Sinterlenme öncesi, Y_2O_3 tozların kalıba dökülebilirliğini arttırmak için 12 saat boyunca etanol ortamında aşındırıcı zirkonya bilyelerle bilyeli değirmende öğütme yapılmış, 100 °C'de fırında 24 saat boyunca kurutulmuş, öğütülüp kuruyan toz, 200 meşlik hareketli elekten geçirilmiş, 1000 °C'de 2 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulmuştur. Tüm deneylerde bu işlemlere tabi olmuş Y_2O_3 tozları kullanılmıştır. Şekil 5.1'de proses akış şeması gösterilmiştir.

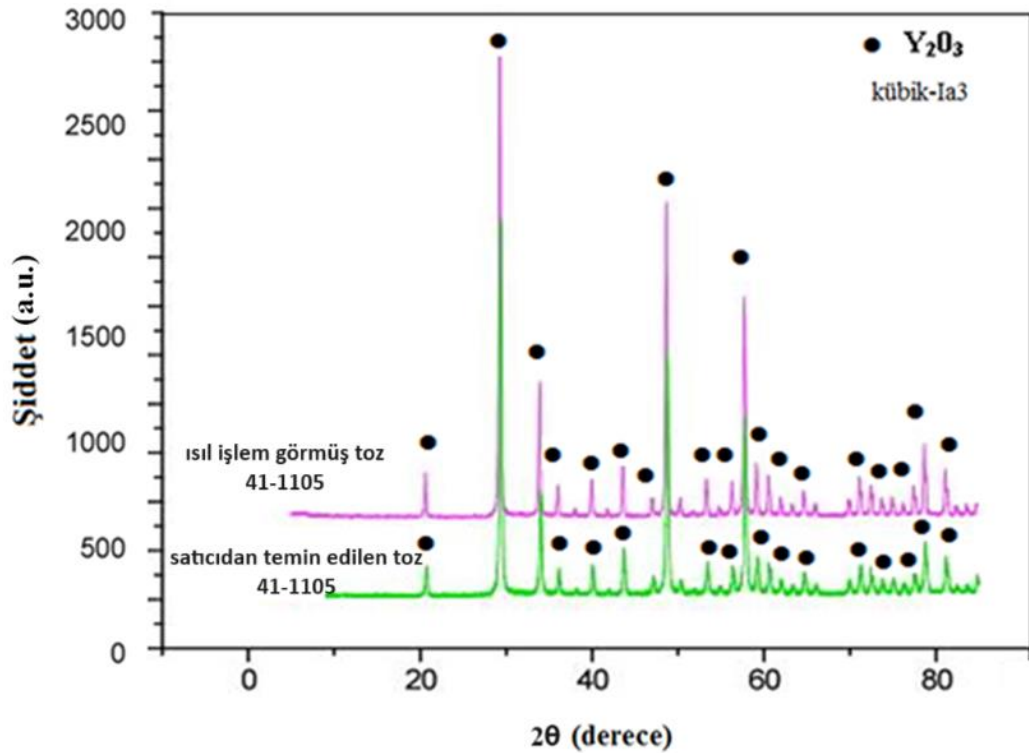
Şekil 5.2’de Y_2O_3 tozlarının temin edildiği şekilde işlem görmemiş ve bahsedilen öğütme ve ısıl işlemlerden geçmiş Y_2O_3 tozlarının X-ışını difraktogramları verilmiştir.



Şekil 5.1 : Proses akış şeması.

Kristal faz analizleri, X-ışını difraktometresi (XRD, RAD-2C, Rigaku Corp., Japan) ile yapılmıştır. Dalga boyu 0,154 nm olan monokromatik Cu K α radyasyonu ile 5-90 ° arasında 3°/dk tarama hızı ile ölçülmüştür.

Isıl işlem görmemiş tozun 41-1105 kart numarası ile kübik tek fazlı Y₂O₃ sahip olduğu, ısı işlem görmüş tozun da 41-1105 kart numarasına sahip kübik tek fazlı Y₂O₃ oldukları ancak şiddetin yükseldiği görülmüştür. Bu da ısı işlem ile daha kristalin bir toz yapısına ulaşıldığını göstermektedir.



Şekil 5.2 : Y₂O₃ tozlarının temin edildiği şekilde ve ısı işlem sonrası XRD paternleri.

Nihai boyutları 50 mm çapında ve 1,5 mm kalınlığında olacak her bir Y₂O₃ üretimi için gerekli toz miktarı hesaplanıp, uygun miktarda tartılmıştır.

Yüzey alanı ölçümleri BET (Brunauer–Emmett–Teller) analizi (Nova 2200e Quantachrome Instruments Corp., USA) ile yapılmıştır. Y₂O₃ tozunun spesifik yüzey alanı 11,68 m²/g, öğütme ve ısı işleminden geçen Y₂O₃ tozu için ise spesifik yüzey alanı 16,56 m²/g olarak ölçülmüştür.

BET analizinden tane boyu (D_{BET}), denklem 5.1 kullanarak hesaplanmıştır.

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \times S_{BET}} \quad (5.1)$$

S_{BET} : spesifik yüzey alanı

ρ : teorik yoğunluk (Katkısız Y_2O_3 'ün teorik yoğunluk değeri $5,01 \text{ g/cm}^3$, La_2O_3 'ün teorik yoğunluk değeri $5,115 \text{ g/cm}^3$ alınmıştır) [53] .

Hesapların sonucunda hiçbir işlem görmemiş, satıcıdan temin edilen Y_2O_3 tozu için D_{BET} ortalama tane boyu 102 nm , ısıtılmış işlem görmüş Y_2O_3 tozu için D_{BET} ortalama tane boyu 72 nm olarak hesaplanmıştır.

Lantan katkılı tozlar için de aynı ölçümler yapılmış ve sonuçlar Çizelge 5.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.2 : Y_2O_3 tozlarının BET analiz sonuçları ve hesaplanan tane boyutları.

Toz	$S_{BET}, m^2 /g$	D_{BET}, nm
Satıcıdan temin edilen Y_2O_3	11,68	102
Isıl işlem görmüş Y_2O_3	16,56	72
Molce %4 La_2O_3 katkılı, ısıtılmış işlem görmüş Y_2O_3	11,21	104
Molce %7 La_2O_3 katkılı, ısıtılmış işlem görmüş Y_2O_3	7,64	153
Molce %10 La_2O_3 katkılı, ısıtılmış işlem görmüş Y_2O_3	4,23	277

5.2 Deneylerin Yapılışı

Toz hazırlama işleminden sonra kalıp hazırlanırken elektriksel iletkenliği arttırmak, numuneyi kalıptan çıkarırken pançtan ayrılmasını kolaylaştırmak için grafit folyo veya Mo kaplı grafit folyo yerleştirilmiştir. 50 mm iç çapa sahip Şekil 5.3'deki grafit kalıba Y_2O_3 tozları $1,5 \text{ mm}$ yüksekliğinde yüklenmiştir. Pançlar eşit uzunlukta ayarlanarak el presi ile 10 MPa basınç altında sıkıştırılmıştır. Isı kaybının en aza indirilmesi için hazırlanan kalıp sisteminin etrafı grafit battaniye ile sarılmıştır. Sinterleme işlemi vakum ortamında yapılmıştır. Sıcaklık kalıbın dış yüzeyinde açılan bir delikten optik pirometre ile ölçülmüştür.

Seramik malzeme üretiminde İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Spark Plazma Sinterleme Laboratuvarında bulunan 20.000 A-10 V kapasiteye sahip spark plazma sinterleme cihazı kullanılmıştır. SPS (7.40 MK VII, SPS Syntex Inc.) cihazı Şekil 5.4'de gösterilmektedir.

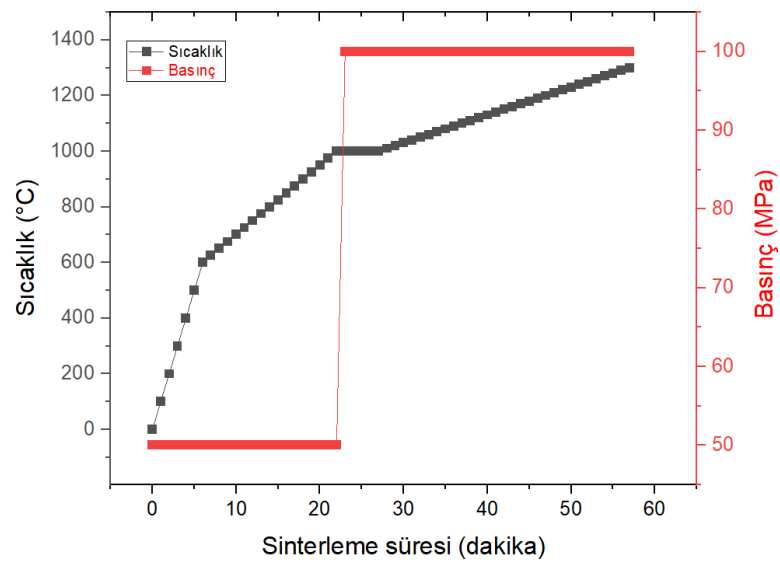


Şekil 5.3 : Tüm deneyler boyunca kullanılan grafit kalıp.



Şekil 5.4 : SPS (7.40 MK VII, SPS Syntex Inc.) Cihazı.

Tüm sinterleme işlemlerinde kullanılan ısıtma rejimi ve çift basamaklı basınç sistemi Şekil 5.5’de gösterilmiştir.



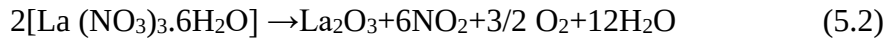
Şekil 5.5 : SPS sisteminde kullanılan üç basamaklı sıcaklık rejimi ve çift basamaklı basınç sisteminin şematik çizimi.

1.set deneylerde; Y_2O_3 tozları hiçbir katkı ilave edilmeden spark plazma sinterleme işlemine tabi tutulmuş, farklı sinterlenme sıcaklıkları ile sinterlenme hedef alınmıştır. 50 MPa başlangıç basıncı ile, oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar 100 °C/dk, 600 °C'den 1000 °C'ye 25 °C/dk ısıtma hızıyla yükselerek, 1000 °C'de 5 dakika bekleme yapılmış ve basınç 100 MPa'a yükseltilmiştir. 1000 °C'den sinterlenme sıcaklıklarına kadar ise 10 °C /dk ısıtma hızıyla gelinerek, sinterlenme sıcaklığında 35 dakika tutulmuştur. Katkısız Y_2O_3 tozları ile gerçekleştirilen deneylere ait spark plazma sinterleme parametreleri Çizelge 5.3'de belirtilmiştir.

İkinci grup deneylerde; Y_2O_3 tozları hiçbir katkı ilave edilmeden spark plazma sinterleme işlemine tabi tutulmuş, fakat bu kez farklı olarak Y_2O_3 seramiklerin optik özelliklerini geliştirmek amacı ile molibden kaplı grafit folyo kullanılmıştır. Grafit folyolar yüzey teknolojileri laboratuvarında katodik ark yöntemiyle Mo ile kaplanmış ve gerekli şekilde kesilerek kalıba yerleştirilmiştir. Katkısız Y_2O_3 tozları ve molibden kaplı grafit folyoyla gerçekleştirilen deneylere ait spark plazma sinterleme parametreleri Çizelge 5.4'de belirtilmiştir.

Üçüncü grup deneylerde; Y_2O_3 tozları hiçbir katkı ilave edilmeden spark plazma sinterleme işlemine tabi tutulmuş, sinterlenme sıcaklıkları sabit tutularak farklı sinterlenme sürelerinde sinterlenmiş numuneler üretilmesi hedef alınmıştır. Katkısız Y_2O_3 tozları ile gerçekleştirilen üçüncü grup deneylere ait spark plazma sinterleme parametreleri Çizelge 5.5'de belirtilmiştir.

Dördüncü grup deneylerde ise La_2O_3 katkısının Y_2O_3 seramiklerin optik ve mekanik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. La_2O_3 kaynağı olarak $La (NO_3)_3.6H_2O$ Lanthan(III)nitrat heksahidrat tozu kullanılmıştır.



Termal dekompozisyonu denklem 5.2 hesaba alınarak, molce %4, %7 ve %10 La_2O_3 'e karşılık gelen $La (NO_3)_3.6H_2O$ toz miktarları hesaplanmış, uygun miktarda tartılmış ve Y_2O_3 tozu ile karıştırılmıştır. Katkının Y_2O_3 tozu ile homojen ve efektif bir şekilde karıştırılması için %99 saflıkta 10 mm çapında zirkonyum bilyeler kullanılmıştır. Karıştırma işlemi etanol yardımı ile 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Etüvde kurutulan tozlar 125µm'lik elek kullanılarak elenmiştir.

Çizelge 5.3 : Katkısız Y_2O_3 tozları ve grafit folyo ile farklı sinterlenme sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylere ait spark plazma sinterleme parametreleri.

Kod	Numune İçeriği	SPS Parametreleri
1.0	Y_2O_3	850 °C + 35dk
		oda sıc-600 °C: 100 °C/dk + 50 MPa 600- 850 °C: 25 °C/dk + 100 MPa
1.1	Y_2O_3	1200 °C + 35dk
		oda sıc-600°C: 100 °C/dk + 50 MPa 600- 1000 °C: 25 °C/dk + 50 MPa 1000 °C’de 5 dakika ara tavlama 1000-1200 °C: 10 °C/dk + 100 MPa
1.2	Y_2O_3	1250 °C + 35dk
		oda sıc-600 °C: 100 °C/dk + 50 MPa 600- 1000 °C: 25 °C/dk + 50MPa 1000 °C’de 5 dakika ara tavlama 1000-1250 °C: 10 °C/dk + 100MPa
1.3	Y_2O_3	1300 °C + 35dk
		oda sıc-600 °C: 100 °C/dk + 50MPa 600- 1000 °C: 25 °C/dk + 50MPa 1000 °C’de 5 dakika ara tavlama 1000-1300 °C: 10 °C/dk + 100MPa
1.4	Y_2O_3	1350 °C + 35dk
		oda sıc-600 °C: 100 °C/dk + 50MPa 600- 1000 °C: 25 °C/dk + 50MPa 1000 °C’de 5 dakika ara tavlama 1000-1350 °C: 10 °C/dk + 100MPa

Çizelge 5.4 : Katkısız Y_2O_3 tozları ve Mo kaplı grafit folyo ile farklı sinterlenme sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylere ait spark plazma sinterleme parametreleri.

Kod	Numune İçeriği	SPS Parametreleri
2.1	Y_2O_3	1200 °C + 35 dk
		oda sıc-600 °C: 100 °C/dk + 50 MPa
		600- 1000 °C: 25 °C/dk + 50 MPa
		1000 °C’de 5 dakika ara tavlama
2.2	Y_2O_3	1250 °C + 35 dk
		oda sıc-600 °C: 100 °C/dk + 50 MPa
		600- 1000 °C: 25 °C/dk + 50MPa
		1000 °C’de 5 dakika ara tavlama
2.3	Y_2O_3	1300 °C + 35dk
		oda sıc-600°C: 100 °C/dk + 50MPa
		600- 1000 °C: 25 °C/dk + 50MPa
		1000 °C’de 5 dakika ara tavlama
2.4	Y_2O_3	1350 °C + 35dk
		oda sıc-600°C: 100 °C/dk + 50MPa
		600- 1000 °C: 25 °C/dk + 50MPa
		1000 °C’de 5 dakika ara tavlama
2.5	Y_2O_3	1400 °C + 35dk
		oda sıc-600°C: 100 °C/dk + 50MPa
		600- 1000 °C: 25 °C/dk + 50MPa
		1000 °C’de 5 dakika ara tavlama

Elde edilen toz karışımı, hidroksil ve nitrat içeriklerinin ayrışması için elektrik fırınında 1000 °C’de 2 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. La_2O_3 katkılanmış Y_2O_3 tozları herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan, kalınlığı 1,5 mm olacak seramikler oluşturacak şekilde tartılmış, 50 mm iç çapındaki grafit kalıplara dökülmüş ve sinterleme işlemi SPS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. La_2O_3 katkılanmış Y_2O_3 tozları ile gerçekleştirilen dördüncü grup deneylere ait spark plazma sinterleme parametreleri Çizelge 5.6’da belirtilmiştir.

Çizelge 5.5 : Katkısız Y_2O_3 tozları ve grafit folyo ile farklı sinterlenme sürelerinde gerçekleştirilen deneylere ait spark plazma sinterleme parametreleri.

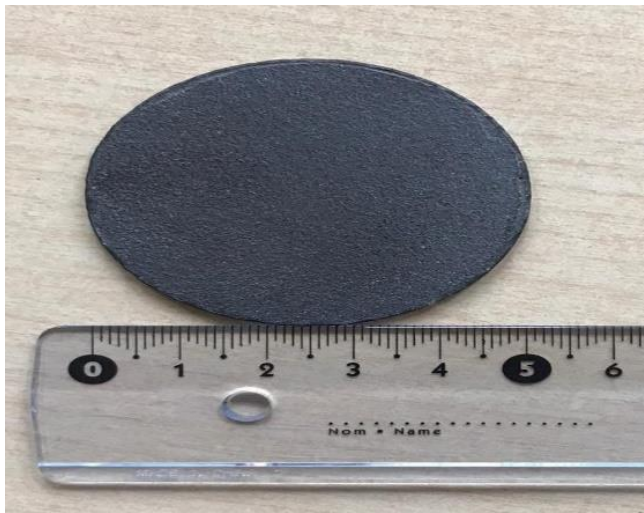
Kod	Numune İçeriği	SPS Parametreleri
3.1	Y_2O_3	1300 °C + 15dk
		oda sıc-600°C: 100 °C/dk + 50MPa
		600- 1000 °C: 25 °C/dk + 50MPa
		1000 °C’de 5 dakika ara tavlama
3.2	Y_2O_3	1300 °C + 25dk
		oda sıc-600°C: 100 °C/dk + 50MPa
		600- 1000 °C: 25 °C/dk + 50MPa
		1000 °C’de 5 dakika ara tavlama
1.3	Y_2O_3	1300 °C + 35dk
		oda sıc-600°C: 100 °C/dk + 50MPa
		600- 1000 °C: 25 °C/dk + 50MPa
		1000 °C’de 5 dakika ara tavlama
3.3	Y_2O_3	1300 °C + 40dk
		oda sıc-600°C: 100 °C/dk + 50MPa
		600- 1000 °C: 25 °C/dk + 50MPa
		1000 °C’de 5 dakika ara tavlama
3.4	Y_2O_3	1300 °C + 45dk
		oda sıc-600 °C: 100 °C/dk + 50MPa
		600- 1000 °C: 25 °C/dk + 50MPa
		1000 °C’de 5 dakika ara tavlama

Son olarak beşinci grup deneylerde; katkısız Y_2O_3 tozları, sinterlenme sıcaklıkları ve süreleri sabit tutulmak suretiyle farklı ön basınçlarda spark plazma sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Katkısız Y_2O_3 tozları ile gerçekleştirilen beşinci grup deneylere ait spark plazma sinterleme parametreleri Çizelge 5.7’de belirtilmiştir.

Çizelge 5.6 : La₂O₃ katkılı Y₂O₃ tozları ile gerçekleştirilen deneylere ait spark plazma sinterleme parametreleri.

Kod	Numune İçeriği	SPS Parametreleri
4.1	Molce %4 La ₂ O ₃ katkılı Y ₂ O ₃	1300 °C + 45dk oda sıc-600°C: 100 °C/dk + 50MPa 600- 1000 °C: 25 °C/dk + 50MPa 1000 °C’de 5 dakika ara tavlama 1000-1300 °C: 10 °C/dk + 100MPa 1250 °C + 20dk
4.2	Molce %7 La ₂ O ₃ katkılı Y ₂ O ₃	1300 °C + 45dk oda sıc-600°C: 100 °C/dk + 50MPa 600- 1000 °C: 25 °C/dk + 50MPa 1000 °C’de 5 dakika ara tavlama 1000-1300 °C: 10 °C/dk + 100MPa
4.3	Molce %10 La ₂ O ₃ katkılı Y ₂ O ₃	1300 °C + 45dk oda sıc-600°C: 100 °C/dk + 50MPa 600- 1000 °C: 25 °C/dk + 50MPa 1000 °C’de 5 dakika ara tavlama 1000-1300 °C: 10 °C/dk + 100MPa

Sinterleme sonucu elde edilen numuneler, grafitten arındırılmak için kumlanmıştır. Numunelerin vakum atmosferinde kısmi redüklenmesi nedeniyle oluşan grileşmeyi gidermek amacıyla, tüm numunelere 6 saat boyunca 1050 °C’de son tavlama işlemi uygulanmıştır. Şekil 5.6’da SPS ile üretilen numunenin kumlama işlemi sonrası görünümü verilmiştir.



Şekil 5.6 : SPS ile üretilen numunenin kumlama işlemi sonrası görünümü.

Çizelge 5.7 : Katkısız Y_2O_3 tozları ile farklı ön basınçlarda gerçekleştirilen deneylere ait spark plazma sinterleme parametreleri.

Kod	Numune İçeriği	SPS Parametreleri
5.1	Y_2O_3	1300 °C + 40dk oda sıc-600°C: 100 °C/dk + 10MPa 600- 1000 °C: 25 °C/dk + 10MPa 1000 °C’de 5 dakika ara tavlama 1000-1300 °C: 10 °C/dk + 100MPa
5.2	Y_2O_3	1300 °C + 40dk oda sıc-600°C: 100 °C/dk + 30MPa 600- 1000 °C: 25 °C/dk + 30MPa 1000 °C’de 5 dakika ara tavlama 1000-1300 °C: 10 °C/dk + 100MPa
3.3	Y_2O_3	1300 °C + 40dk oda sıc-600°C: 100 °C/dk + 50MPa 600- 1000 °C: 25 °C/dk + 50MPa 1000 °C’de 5 dakika ara tavlama 1000-1300 °C: 10 °C/dk + 100MPa
5.4	Y_2O_3	1300 °C + 40dk oda sıc-600°C: 100 °C/dk + 70MPa 600- 1000 °C: 25 °C/dk + 70MPa 1000 °C’de 5 dakika ara tavlama 1000-1300 °C: 10 °C/dk + 100MPa
5.5	Y_2O_3	1300 °C + 40dk oda sıc-600°C: 100 °C/dk + 100MPa 600- 1000 °C: 25 °C/dk + 100MPa 1000 °C’de 5 dakika ara tavlama 1000-1300 °C: 10 °C/dk + 100MPa

Numunelerin yoğunlukları Archimed prensibine göre önce kuru daha sonra saf suda yaş ağırlıkları tartılarak ölçülmüştür.

$$F_{net} = m_b \times g - B \quad (5.3)$$

$$B = \rho \times V_f \times g \quad (5.4)$$

$$R = V_f / V_b \quad (5.5)$$

F_{net}: efektif yer çekimi, m_b: numune kütlesi, g: yerçekimine bağlı hızlanma, B: sıvıdaki kaldırma kuvveti, ρ: sıvı yoğunluğu, V_f: yer değiştiren sıvının hacmi, R: su üstünde kalan kısmın oranı, V_b: numune hacmi, d₁: numunenin ölçüm sonrası bulunan yoğunluk değeri, d₂: numunenin toz karışım oranları baz alınarak hesaplanmış teorik yoğunluğu, d_T: elde edilen rölatif yoğunluk olmak üzere, elde edilen değerler denklem 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 yardımı ile rölatif yoğunluk değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Y₂O₃'ün teorik yoğunluk değeri 5,01 g/cm³, La₂O₃'ün teorik yoğunluk değeri 5,115 g/cm³ alınmıştır [6].

$$dT = d_1 / d_2 \times 100 \quad (5.6)$$

Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri için numuneler 100 Pa basınç altında sıcak bakalite alınmış, daha sonra 9, 3 ve 1 µm kalınlığında elmas solüsyonlar ile üç ayrı ince parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri Leica VH-MOT model mikrosertlik cihazı ile 9,8N yük uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde, kare tabanlı piramit üzerinde zıt yüzeyleri arasında 136° tepe açılı elmas piramit Vickers ucu (Struers, Duramin A300) kullanılmıştır. Her numune için 20 ölçüm alınmış, indentasyonun köşeleri boyunca oluşan çatlağın yarı boyundan yola çıkarak kırılma tokluğu değerleri ise K_{IC}: Kırılma tokluğu, E: Elastisite modülü, H: Numune Sertlik Değeri, P: Uygulanan yük, C: Vickers indentasyonu ile oluşan çatlağın yarı boyu olmak üzere, denklem 5.7 Anstis Eşitliği'ne göre hesaplanmıştır.

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{C^{3/2}} \right) \quad (5.7)$$

Gözle görünür şekilde ışık geçirgenliğine sahip olan numuneler 1 µm'lik elmas pastalar kullanılarak ince parlatma yapılmış ve kalınlığı ~0,5 mm'ye indirilen numunelerin ışık geçirgenliği değerleri Shimadzu marka UV-Vis-NIR 3600 Plus Spektrofotometre cihazı ile 200-2000 nm dalga boyu aralığında ölçülmüştür.

İnce parlatmaları yapılan numuneler, tane sınırı ve mikroyapılarının açığa çıkması için 1100 °C'de 6 saat termal olarak dağlandıktan sonra JEOL JSM 7000F marka emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) yardımıyla görüntülenmiştir.

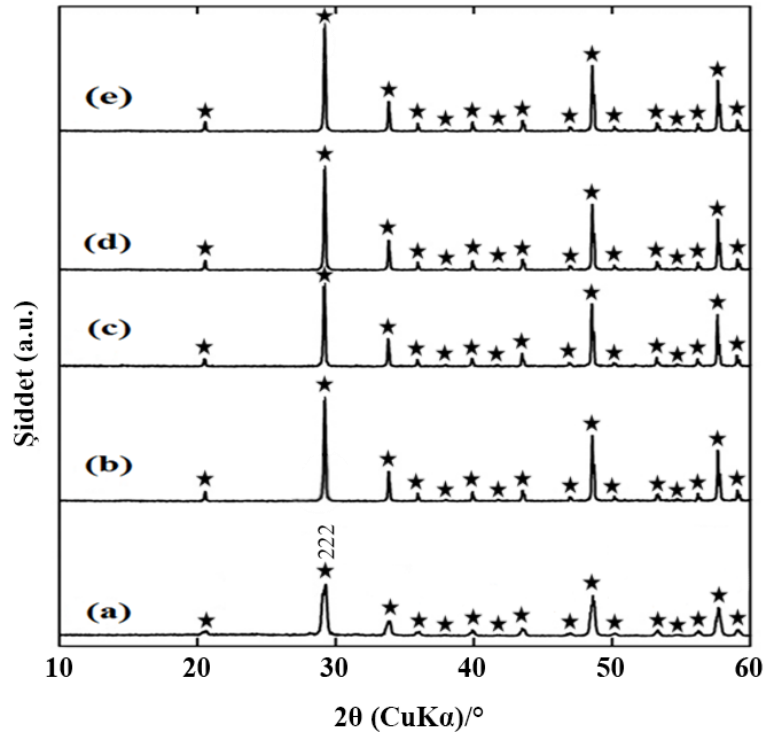
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMESİ

6.1 Sinterleme Sıcaklığının Y_2O_3 Sinterlenmesine Etkisinin İncelenmesi

1.set deneylerde ve 2.set deneylerin değişken parametresi olan farklı sinterleme sıcaklıklarında SPS'e tabi tutarak elde ettiğimiz numuneler ile sinterleme sıcaklığının Y_2O_3 sinterlenmesine etkilerini incelemek üzere XRD faz analizi, yoğunluk analizi, çekilme davranışının analizi, mikroyapı analizi, ışık geçirgenliği analizi, sertlik ve kırılma tokluğu analizleri yapılmıştır.

6.1.1 XRD faz analizi

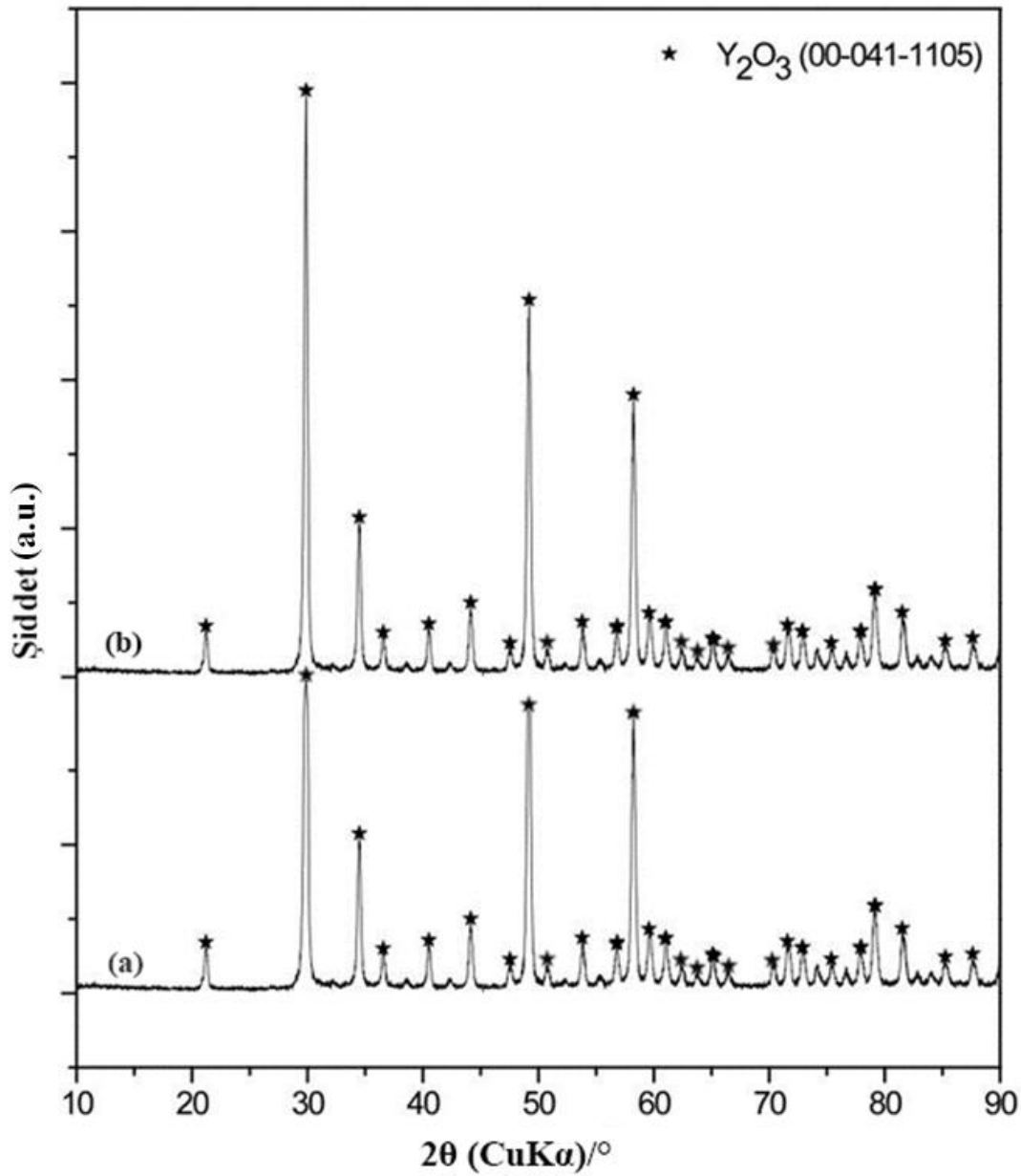
Şekil 6.1'de verilen XRD analiz sonuçlarına göre 1.set deney numunelerinde hiçbir ikincil faza rastlanmamış, tüm sıcaklık değerlerinde tek fazlı Y_2O_3 seramiklerin olduğu, yapıların 41-1105 kart nosuna uygun kübik tek fazlı Y_2O_3 oldukları görülmüştür. Sinterlenmiş numunelerde (222) gibi keskin pikler gözlenmiştir.



Şekil 6.1 : Grafit folyo kullanılarak a) Sinterlenmemiş Y_2O_3 tozu ile , b) 1200 °C , c) 1250 °C, d) 1300 °C, e) 1350 °C'de 35 dakika sinterlenen katkısız Y_2O_3 seramiklerin XRD diyagramları.

Polikristalin saydam seramiklerde ikincil fazların ışık saçılma bölgeleri oluşturmaları sebebiyle ikincil fazların bulunmaması ışık geçirgenliği açısından önemli bir unsurdur [52].

Şekil 6.2’de verilmiş olan sinterleme işlemi sırasında kullanılan grafit kalıptan kaynanlanan kirlenmeyi önlemek amaçlı kullanılan molibden kaplı grafit folyo ile hazırlanan kalıplarla yapılan 2.set deneylerde elde edilen Y_2O_3 malzemelerin X-ışını difroktamlarının da 1.set ile benzer olduğu, ikincil herhangi bir faza rastlamadan, tamamı kübik kristal tek fazlı Y_2O_3 yapısı elde edilebildiği gözlenmiştir.



Şekil 6.2 : Mo kaplı grafit folyo kullanılarak, a)1200 °C , b)1350 °C’de 35 dakika sinterlenen katkısız Y_2O_3 seramiklerin XRD diyagramları.

6.1.2 Yoğunluk analizi

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 1200 -1350 °C arasında 4 farklı sıcaklıkta 50-100 MPa basınç altında 35 dk süreyle vakum atmosferinde katkısız olarak spark plazma sinterlenen 1.set numunelerin yoğunlukları Archimed yöntemiyle ölçülmüştür ve sonuçlar Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait rölatif yoğunluk değerleri.

Kod	Sinterlenmiş Numune İçeriği	SPS Parametreleri	Rölatif Yoğunluk (%)
1.0	Y_2O_3 grafit folyo	850 °C + 35dk +50-100 MPa	67,20± 0,42
1.1	Y_2O_3 grafit folyo	1200 °C + 35dk +50-100 MPa	95,60± 0,48
1.2	Y_2O_3 grafit folyo	1250 °C + 35dk +50-100 MPa	95,90± 0,31
1.3	Y_2O_3 grafit folyo	1300 °C + 35dk +50-100 MPa	98,10± 0,38
1.4	Y_2O_3 grafit folyo	1350 °C + 35dk +50-100 MPa	98,50± 0,49

Çizelge 6.1’de görüldüğü gibi 850 °C’de sinterlenen numunenin rölatif yoğunluğu 67,2’de kalırken, 1200 °C ve üzerinde sinterlenen Y_2O_3 numunelerin rölatif yoğunluk değerleri % 95,6 ile % 98,5 arasında değişim göstermiştir. Katkısız Y_2O_3 ile yapılan deneylerde sıcaklığın 1200 °C’den 1350 °C’ye artırılması ile elde edilen rölatif yoğunluk değerlerinde artış görülmüştür. Sinterlemede etkin olan mekanizma difüzyondur ve difüzyon, atom ve boşlukların yüzey, tane sınırı boyunca veya malzeme hacimine doğru hareketiyle meydana gelir. Y_2O_3 ’in sinterlenmesinde etkin olan katı hal sinterlemesi, hacim difüzyonu ile malzeme taşınımını içerir. Tane sınırlarının veya latis dislokasyonlarının hacim difüzyonu çekilme ile sonuçlanır. Rölatif yoğunluk değerlerinin sıcaklık ile artışı, yüksek sıcaklıklarda kütle taşınımının daha hızlı ve daha fazla miktarda olmasından kaynaklanmaktadır [31]. Yüksek sıcaklıklarda daha yoğun numunelerin elde edilmesi katı hal sinterlemede yoğunlaşma mekanizmasını destekler niteliktedir.

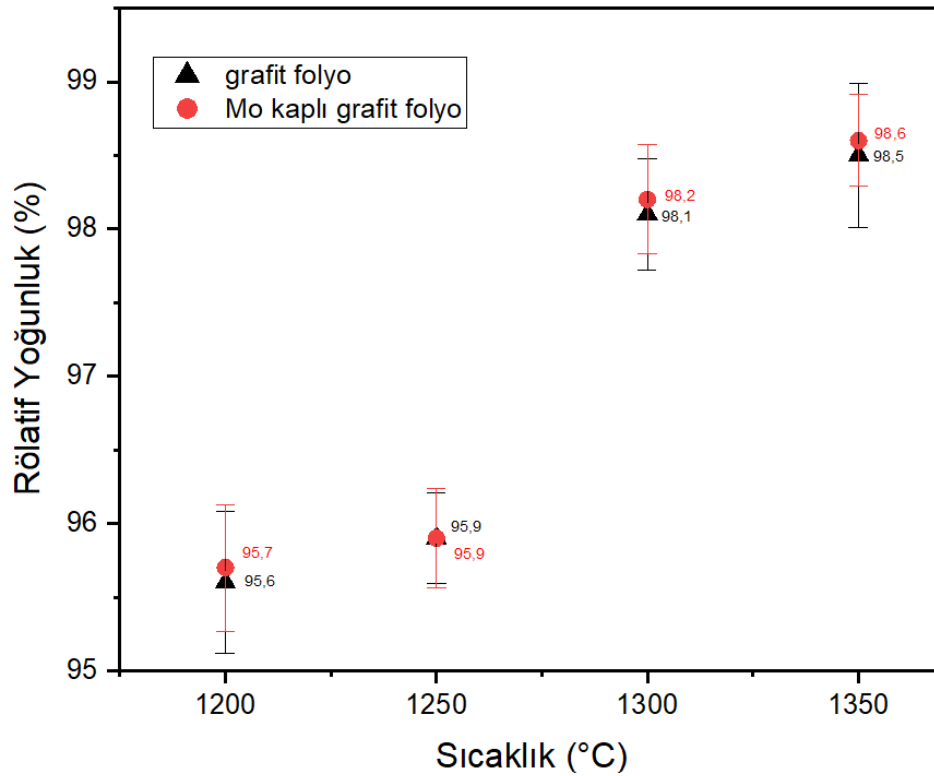
2.set deneylerde elde edilen Y_2O_3 malzemelerin rölatif yoğunlukları Çizelge 6.2’de, 1.set ve 2.set deneylerin rölatif yoğunluk değerleri kıyaslamalı olarak ise Şekil 6.3’de gösterilmiştir. Sıcaklığın 1200 °C’den 1250 °C çıkmasıyla her iki sette de rölatif yoğunluk değerlerinde bir artış olduğu, sıcaklığın 1300 °C’ye çıkması ile en keskin pik yaparak yoğunlukta iyi bir artış yakalandığı, 1350 °C’de artışın devam ettiği ancak

daha azalan bir ivmeyle arttığı gözlenmiştir. İki setin kıyaslaması yapıldığında Mo kaplı grafit folyo ile yoğunlukta çok az da olsa bir iyileşme sağlandığı görülmektedir.

Çizelge 6.2 : Mo kaplı grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait rölatif yoğunluk değerleri.

Kod	Sinterlenmiş Numune İçeriği	SPS Parametreleri	Rölatif Yoğunluk (%)
2.1	Y_2O_3 Mo kaplı grafit folyo	1200 °C + 35dk +50-100 MPa	95,70± 0,43
2.2	Y_2O_3 Mo kaplı grafit folyo	1250 °C + 35dk +50-100 MPa	95,90± 0,34
2.3	Y_2O_3 Mo kaplı grafit folyo	1300 °C + 35dk +50-100 MPa	98,20± 0,37
2.4	Y_2O_3 Mo kaplı grafit folyo	1350 °C + 35dk +50-100 MPa	98,60± 0,31

Tüm sonuçlar ışığında, sinterleme sıcaklığını artırmanın, yoğunlaşmayı desteklediğini söyleyebiliriz, ki bu da Chai ve arkadaşları [19] tarafından bildirilen, daha yüksek bir sıcaklığın bağıl yoğunluğu artırmaya yardımcı olabileceği sonucu ile uyumludur.



Şekil 6.3 : Grafit folyo ve Mo kaplı grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenen katkısız Y_2O_3 seramiklerinin rölatif yoğunluk değerleri.

6.1.3 Çekilme davranışı analizi

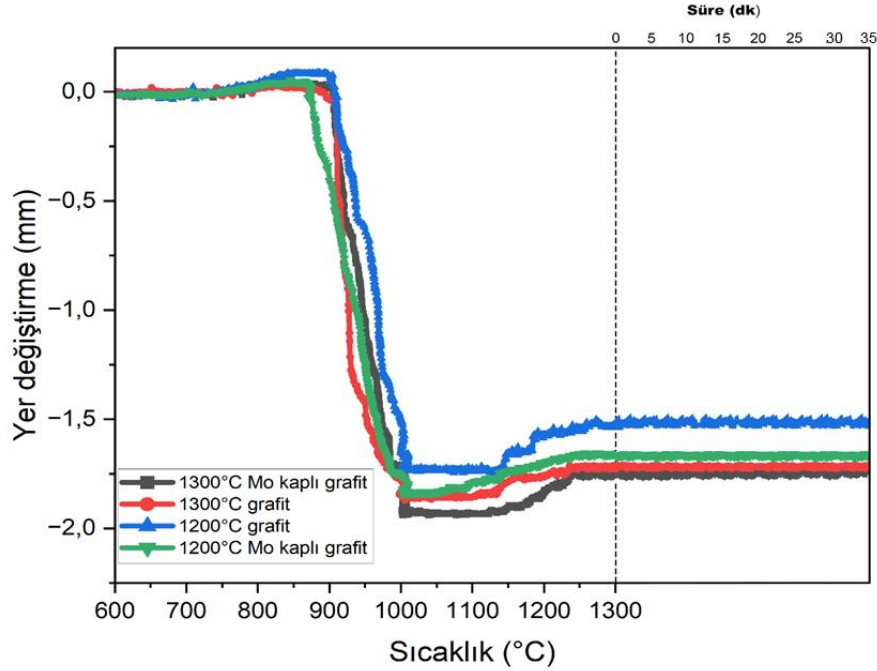
SPS ile numune sinterlenmesi esnasında malzemede meydana gelen yoğunlaşma, çekilmeye bağlı olarak grafit pançların yer değiştirme miktarından belirlenmektedir. Yoğunlaşma eğrilerinin incelenmesiyle birlikte, numunelerde meydana gelen çekilme miktarları ve bu çekilmelerin gerçekleştiği sıcaklık aralıkları Çizelge 6.3’de verilmiştir. 1200 °C’de 35 dakika süreyle sinterlenen 1.1 ve 2.1 kodlu numunelerinin çekilme eğrileri incelendiğinde, 1.1 numunesinde (grafit folyolu) çekilme 910 °C’de başlamıştır ve 1016 °C’de ulaşılan 1,73 mm değerine kadar devam etmiştir, 2.1 numunesinde (Mo kaplı grafit folyolu) ise çekilme 884 °C’de başlamıştır ve 1000 °C’de ulaşılan 1,87 mm değerinde son bulmuştur.

Çizelge 6.3 : Farklı sıcaklıklarda 35 dk sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait çekilme değerleri.

Numune	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Kullanılan folyo	Çekilme Sıcaklık Aralığı, (°C)	Maksimum Çekilme Miktarı (mm)
1.1	1200	grafit	910-1016 1123-1265	1,73 1,50(G)
2.1	1200	Mo kaplı grafit	884-1000 1096-1235	1,87 1,67 (G)
1.3	1300	grafit	900-1002 1135-1223	1,87 1,70(G)
2.3	1300	Mo kaplı grafit	910-1002 1140-1243	1,93 1,81(G)

Daha yüksek sinterleme sıcaklığında sinterlenen (1300 °C) 1.3 ve 2.3 kodlu numunelerin çekilme eğrileri incelendiğinde ise, 1.3 numunesinde (grafit folyolu) çekilme 900 °C’de başlamıştır ve 1002 °C’de ulaşılan 1,87 mm değerine kadar devam etmiştir, 2.3 numunesinde (Mo kaplı grafit folyolu) ise çekilme 910 °C’de başlamıştır ve 1002 °C’de ulaşılan 1,93 mm değerinde son bulmuştur. 1010 °C’yi geçince çekilmeler neredeyse son bulmuştur. Ancak artan sıcaklıkla 1096 °C- 1265 °C aralığında hacimce genişlemelerin olduğu gözlenmektedir. Bu genişlemeler, çizelge 6.3’de (G) ifadesi ile verilmiştir. Bu genişlemelerin sebebinin Y_2O_3 ’ün termal genişlemesinden kaynaklı olduğu veya 1000 °C’de 5 dakika ara tavlama yaptıktan sonra yükün aniden 100 MPa’a çıkartılmış olması sebebiyle mikroyapıda gözeneklerin kalmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 6.4’de grafit kağıt ve Mo kaplı grafit kağıt kullanılarak hazırlanan numunelerin artan sinterleme sıcaklığında gösterdikleri çekilme grafikleri verilmiştir. Şekil 6.4’e göre, sinterleme sıcaklığının 1200 °C’den 1300 °C’ye yükselmesi ile her iki folyo ile hazırlanan numunede de çekilme miktarı artmıştır. Bu durum yükselen sıcaklıkla daha yüksek yoğunluklu numunelere ulaşılması sonucu ile uyumludur.



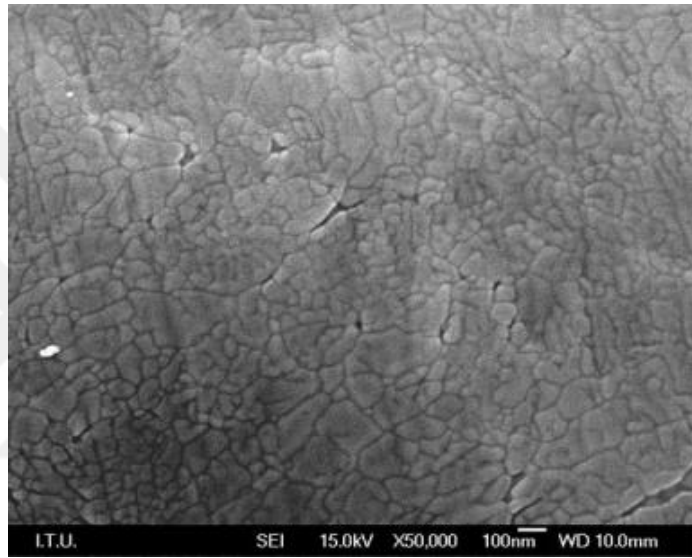
Şekil 6.4 : Grafit folyo ve Mo kaplı grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenen katkısız Y_2O_3 seramiklerin çekilme eğrileri.

Mo kaplı folyo kullanılmasının aynı sıcaklıklar için çok fazla olmamakla birlikte çok az bir iyileşme ile daha yüksek çekilmelere işaret ettiği görülmüştür. Ancak çekilme başlangıç ve bitiş sıcaklıklarında yani yoğunlaştırma hızında gözle görülür bir değişim gözlenmemiş olması, yoğunluk değerlerindeki iyileşmenin de çok az olduğu göz önünde bulundurularak, tane büyümesinde ve dolayısı ile mekanik özellikler ve ışık geçirgenliğinde önemli bir fark yaratmayacağını işaret etmektedir. Bu sebeple diğer set numuneleri hazırlanırken sadece grafit folyo kullanılmıştır.

6.1.4 Mikroyapı analizi

Sıcaklık seti oluşturulurken 1.0 kodlu, düşük sıcaklıkta (850 °C) sinterlenen numunenin de mikroyapısı incelenmiştir. Burada amaç diğer numunelerin çekilme analizinde gördüğümüz çekilmenin başladığı sıcaklık olarak analiz ettiğimiz 870-900 °C sıcaklığını teyit etmektir. Sinterlenme parametreleri aynen 1.setteki gibi olan bu numune 850 °C’de sinterlenmiştir. Şekil 6.5’de 850 °C’de sinterlenen bu numunenin

SEM görüntüsü verilmiştir. Bu numunede düşük sıcaklık nedeniyle sinterlenme aşamalarının tam gerçekleşmediği, mikroyapısında başlangıçtaki toz partikülleri (72 nm) ve büyük gözenekler olduğu gözlemlenmiştir. Kesişim metodu ile 10 adet doğru çekilerek ve bu doğruları kesen tanelerin sayısından yola çıkarak hesapladığımız ortalama tane boyutu 75 nm olmuştur. Çekilme analizinde elde ettiğimiz sonuçlarla paralel sonuç veren bu durum, sinterlemenin 850 °C’de henüz tam gerçekleşmemiş olduğunu kanıtlar niteliktedir. Yoğunluk analizinde de bu numunenin rölatif yoğunluğunun en düşük değerinde (%67,20) kalmış olması SEM görüntüsünde görülen büyük boşlukları destekler niteliktedir.

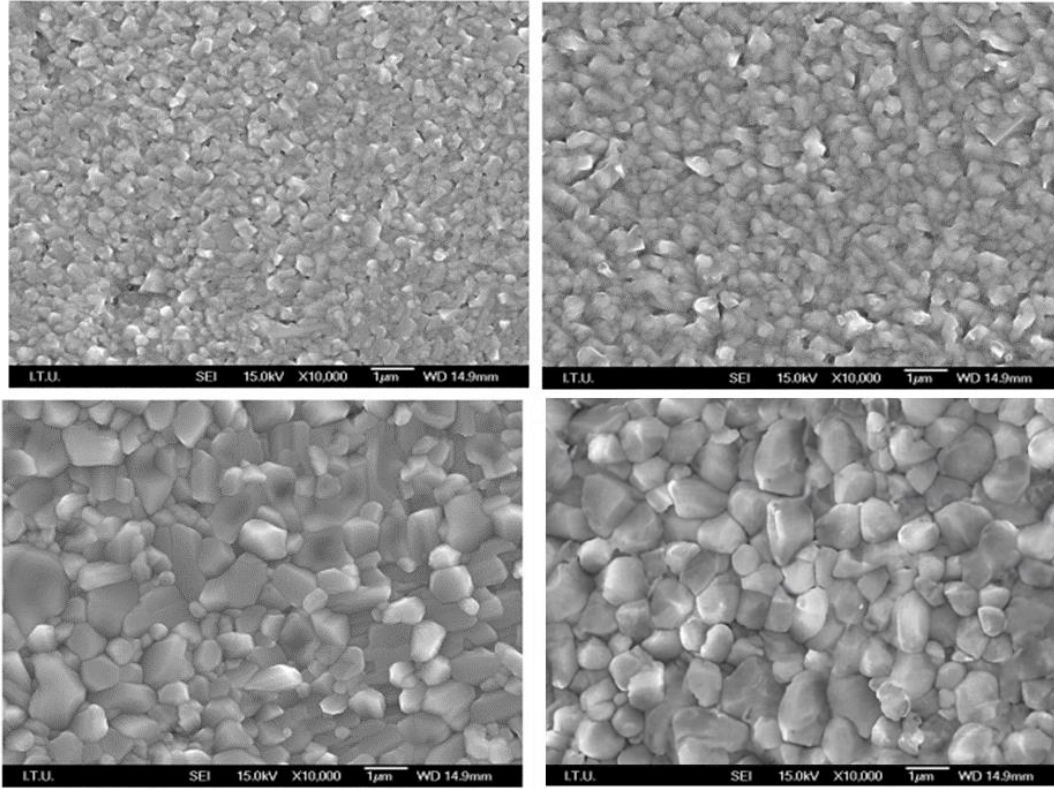


Şekil 6.5 : 850 °C’de 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait SEM görüntüsü.

Şekil 6.6’da a) 1200 °C’de sinterlenmiş 1.1 kodlu numunenin, b) 1250 °C’de sinterlenen 1.2 kodlu numunenin, c)1300 °C’de sinterlenmiş 1.3 kodlu numunenin, d) 1350 °C’de sinterlenen 1.4 kodlu numunenin SEM görüntüleri, Çizelge 6.4’de SEM görüntülerinden hesaplanan ortalama tane boyutları verilmiştir.

Çizelge 6.4 : Farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerinin ortalama tane boyutları.

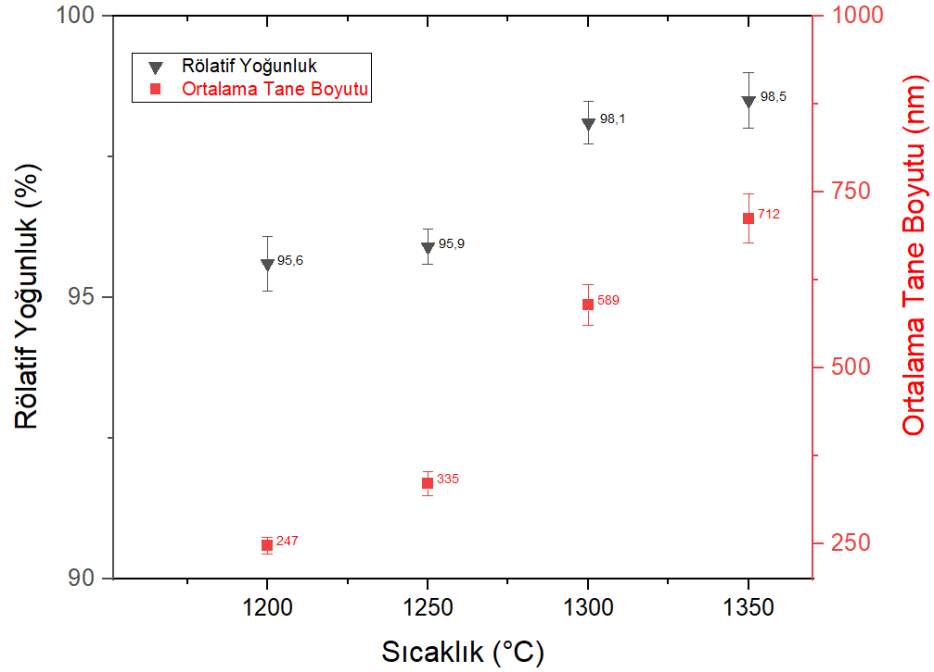
Kod	Sinterlenmiş Numune İçeriği	SPS Parametreleri	Ortalama Tane Boyutu (nm)
1.0	Y_2O_3	850 °C + 35 dk	75±3
1.1	Y_2O_3	1200 °C + 35 dk	247±12
1.2	Y_2O_3	1250 °C + 35 dk	335±17
1.3	Y_2O_3	1300 °C + 35 dk	589±29
1.4	Y_2O_3	1350 °C + 35 dk	712±35



Şekil 6.6 : a) 1200 °C, b) 1250 °C, c) 1300 °C, d) 1350 °C’de 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerinin SEM görüntüleri.

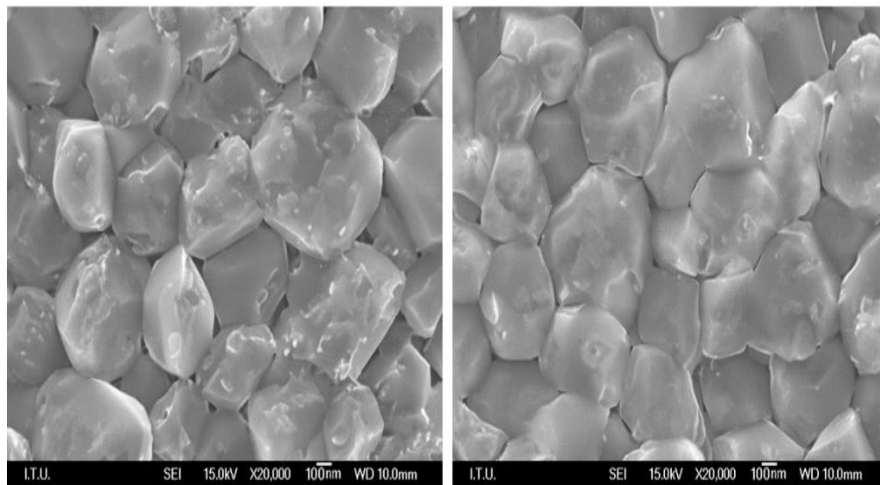
1200 °C’de sinterlenen numunede difüzyon işlemi daha aktif hale gelmiştir ve dolayısıyla sinterlenme aşamaları tamamlanmış, tane büyümesi gözlenmiştir. Mikroyapı eşeksenli taneler içermektedir. Tane içlerindeki gözenekli yapılar yoğunluğun düşük olmasına sebep olmuştur. 1250 °C’de sinterlenen numunede tane büyümesi devam etmiş, tane içindeki gözenekler küçülmüştür. Sinterlemenin ikinci aşaması sırasında nanopartiküller, etkili uygulanan stresin bu noktalarda karşılık gelen SPS sıcaklığında akma gerilimine ulaştığından plastik olarak verilebilir ve sonuç olarak, tane bağlantılarında izole mikro/nanoporlardan oluşan mikroyapı oluşturulabilir [126]. Bu numunelerde de tane kesişim noktalarında boşluklar gözlenmiştir. 1300 °C’de sinterlenen numunede de difüzyonun artarak devam etmesi sebebiyle tane boyutu artmış ve 589 nm olmuştur. 1350 °C’de sinterlenen numunede taneler büyümeye devam etmiş ortalama tane boyutu 712 nm’ye yükselmiştir. SPS sıcaklığının yoğunlaşma ve tane büyümesi üzerindeki etkileri, yoğunluk ve tane boyutu ölçümlerine başvurularak değerlendirildiğinde tüm numuneler, önceki bölümde sunulan sonuçlardan beklenen rasyonel tane büyüme davranışını göstermiştir.

Şekil 6.7’de grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait ortalama tane boyutu, rölatif yoğunluk değerleri bir arada gösterilmektedir.



Şekil 6.7 : Grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait rölatif yoğunluk ve ortalama tane boyutu değerleri.

Şekil 6.8’de grafit folyo ile hazırlanmış ve Mo kaplı grafit folyo ile hazırlanmış numunelerin mikroyapıları verilmiştir. Mo kaplı folyo ile hazırlanan 2.3 numunesinin, grafit folyo ile hazırlanan 1.3 nolu numuneden daha az boşluklu bir mikroyapıya sahip olduğu, tane boyutları arasında çok büyük bir fark olmadığı görülmektedir.



Şekil 6.8 : a) Grafit folyo, b) Mo kaplı grafit folyo kullanılarak 1300 °C’de 35 dakika sinterlenen katkısız Y_2O_3 seramiklerinin SEM görüntüleri.

6.1.5 Işık geçirgenliği analizi

Çizelge 6.5’de farklı sıcaklıklarda grafit folyo kullanılarak SPS ile üretilmiş numunelerin 200-2000 nm dalga boyu aralığında ölçülmüş doğrusal ışık geçirgenliği değerleri, Şekil 6.9’da da bu değerlerin kıyaslamalı eğrileri gösterilmiştir.

Grafikte kesikli çizgi ile gösterilen doğru, polikristalin Y_2O_3 için teorik ışık geçirgenliği değeri olan 800 nm dalga boyundan itibaren yaklaşık %82,49 [122] ve 1100 nm dalga boyunda %82,43 [128] değerine karşılık gelmektedir ve kıyaslama için referans amaçlı verilmiştir.

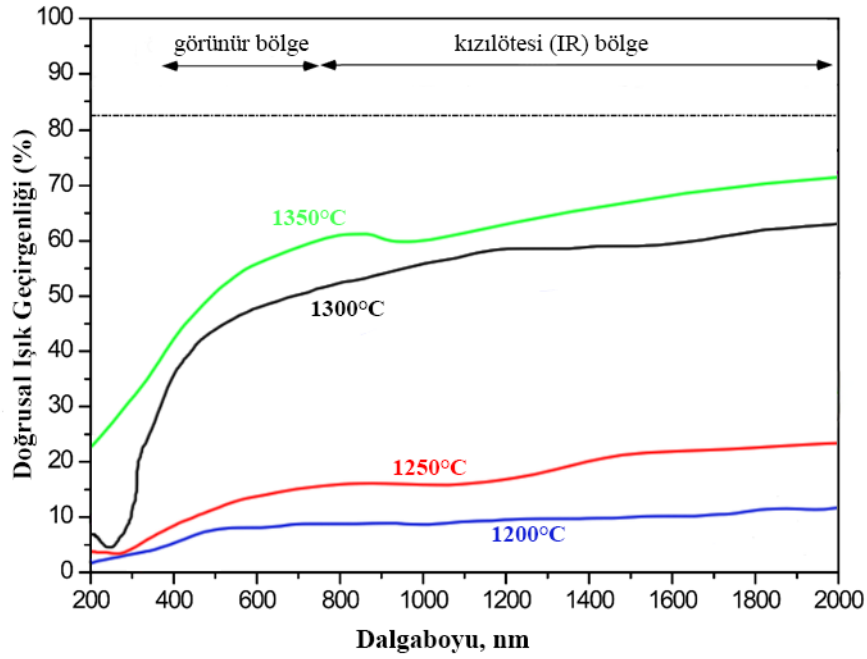
1.1 ve 1.2 nolu numuneler gözle görülür bir biçimde opak görüntüye sahiptirler. 1300°C’de sinterlenen numunelerde ışık geçirgenliği sıcaklığın artması ile yükselmiş 1350°C’de sinterlenen 1.4 kodlu numunelerde görünür bölgede 550 nm’de %54,6 ve 680 nm’de %58,7 ışık geçirgenliği değerine ulaşmıştır. Kızılötesi bölgede ise artarak 2000 nm’de %71,7 doğrusal ışık geçirgenliği ile en yüksek değerine ulaşmıştır.

Çizelge 6.6’da farklı sıcaklıklarda Mo kaplı grafit folyo kullanılarak SPS ile üretilmiş numunelerin 200-2000 nm dalga boyu aralığında ölçülmüş doğrusal ışık geçirgenliği değerleri, Şekil 6.10’da da bu değerlerin eğrileri kıyaslamalı olarak gösterilmiştir.

Mo kaplı grafit folyoyla hazırlanan numunelerin sonuçlarına göre, daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde daha iyi ışık geçirgenliği sonuçları alınmış, en iyi değerler de yine grafit folyoyla hazırlanan numunelerde olduğu gibi 1350 °C’de sinterlenen numunelerde gözlenmiştir.

Çizelge 6.5 : Grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait ışık geçirgenliği değerleri.

Kod	Sinterlenme Sıcaklığı (°C)	550 nm’de doğrusal ışık geçirgenliği (%)	680 nm’de doğrusal ışık geçirgenliği (%)	1100 nm’de doğrusal ışık geçirgenliği (%)	2000 nm’de doğrusal ışık geçirgenliği (%)
1.1	1200	7,50	9,10	9,75	12,40
1.2	1250	13,40	15,10	18,31	24,30
1.3	1300	42,70	49,80	57,50	62,70
1.4	1350	54,60	58,70	61,90	71,70

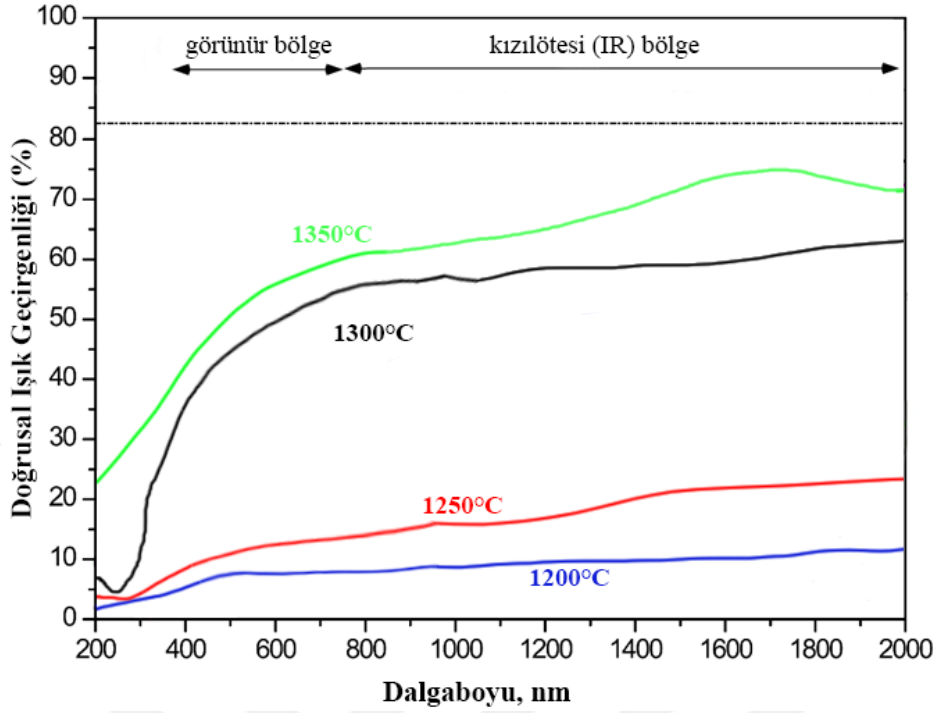


Şekil 6.9 : Grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait ışık geçirgenliği değerleri.

Grafit folyo ve Mo kaplı grafit folyoyla hazırlanan numuneler kıyaslandığında ise, Mo kaplı grafit folyoyla hazırlanan numunelerde görünür bölgede fazla bir fark olmasa da kızılötesi bölgede daha iyi ışık geçirgenlik değerleri gözlenmiş, bilhassa 1680 nm'de %74,1 ışık geçirgenliği ile en yüksek değerine ulaşmıştır. Karbon kirlenmesini azaltmak amaçlı kullanılan Mo kaplamalı grafit folyo, sertlik ve kırılma tokluğu özelliklerini kayda değer bir şekilde iyileştirmezken ışık geçirgenliği özelliklerinde iyileşme gözlenmiştir. Bu iyileşmenin sebebi ışık saçılmalarının daha az olmasına sebep olan boşlukların küçülmesidir. Boşlukların küçüldüğü, hem mikroyapı görüntülerinden, hem de yoğunluk analizinde ortaya çıkan yoğunluk iyileşmesinden anlaşılmaktadır.

Şizelge 6.6 : Mo kaplı grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait ışık geçirgenliği değerleri.

Kod	Sinterlenme Sıcaklığı (°C)	550 nm'de doğrusal ışık geçirgenliği (%)	680 nm'de doğrusal ışık geçirgenliği (%)	1100 nm'de doğrusal ışık geçirgenliği (%)	2000 nm'de doğrusal ışık geçirgenliği (%)
2.1	1200	8,30	8,40	10,00	11,70
2.2	1250	13,10	14,20	17,50	24,30
2.3	1300	48,20	54,10	58,10	64,00
2.4	1350	54,70	59,30	64,80	73,60



Şekil 6.10 : Mo kaplı grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait ışık geçirgenliği değerleri.

6.1.6 Sertlik ve kırılma tokluğu analizi

Literatürde katkısız Y_2O_3 için sertlik değeri 7,6 GPa [129], kırılma tokluğu değeri 1,1 $MPa.m^{1/2}$ civarında bildirilmiştir [12], [31], [52]. Çizelge 6.7’de grafit folyoyla hazırlanan 1.set deneylerde elde edilen numunelerin sertlik değerleri 6,51 ile 7,87 GPa arasında, kırılma tokluğu değerleri ise 0,98 ile 1,12 $MPa.m^{1/2}$ arasında değişmekte olduğu verilmektedir.

Çizelge 6.7 : Grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

Kod	Numune İçeriği	SPS Parametreleri	Vickers mikro sertlik (GPa)	K_{Ic} ($MPa.m^{1/2}$)
1.1	Y_2O_3 grafit folyo	1200 °C + 35 dk + 50-100 MPa	7,87±0,26	1,12±0,024
1.2	Y_2O_3 grafit folyo	1250 °C + 35 dk + 50-100 MPa	7,19±0,38	1,09±0,021
1.3	Y_2O_3 grafit folyo	1300 °C + 35 dk + 50-100 MPa	6,73±0,21	1,06±0,019
1.4	Y_2O_3 grafit folyo	1350 °C + 35 dk + 50-100 MPa	6,51±0,19	0,98±0,017

Katkısız itriyum oksit tozlarıyla ve molibden kaplı grafit folyo ile yapılan 2.set deneylerde elde edilen numunelerin sertlik değerleri 6,35 ile 7,81 GPa arasında, kırılma tokluğu değerleri ise 0,97 ile 1,19 MPa.m^{1/2} arasında değişmektedir. Bu değerler Çizelge 6.8’de verilmektedir.

Çizelge 6.8 : Mo kaplı grafit folyo kullanılarak farklı sıcaklıklarda 35 dakika sinterlenmiş katkısız Y₂O₃ seramiklerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

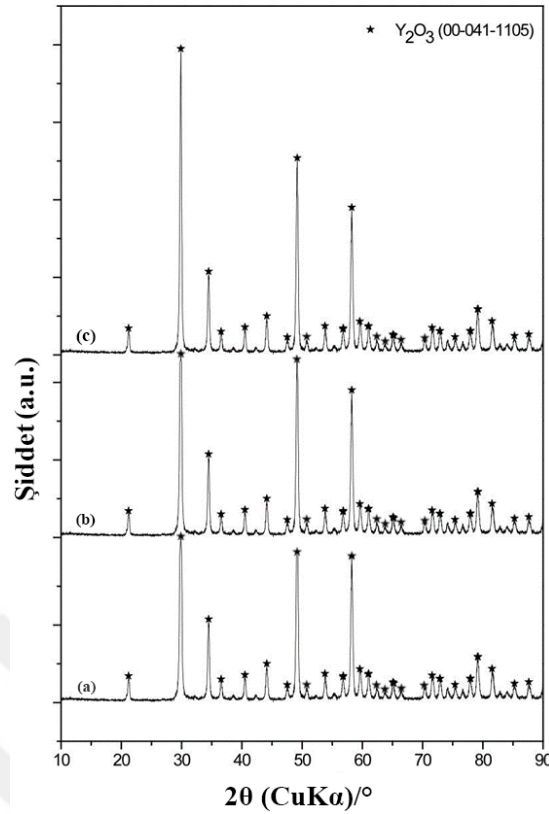
Kod	Numune İçeriği	SPS Parametreleri	Vickers mikro sertlik (GPa)	K _{ic} (MPa.m ^{1/2})
2.1	Y ₂ O ₃ Mo kaplı grafit folyo	1200 °C + 35 dk +50-100 MPa	7,89±0,15	1,12±0,026
2.2	Y ₂ O ₃ Mo kaplı grafit folyo	1250 °C + 35 dk +50-100 MPa	7,21±0,13	1,11±0,020
2.3	Y ₂ O ₃ Mo kaplı grafit folyo	1300 °C + 35 dk +50-100 MPa	6,88±0,12	1,12±0,021
2.4	Y ₂ O ₃ Mo kaplı grafit folyo	1350 °C + 35 dk +50-100 MPa	6,53±0,10	1,00±0,019

6.2 Sinterleme Süresinin Y₂O₃ Sinterlenmesine Etkisinin İncelenmesi

3.set deneylerde farklı sinterleme sürelerinde SPS’e tabi tutarak elde ettiğimiz numuneler ile sinterleme süresinin Y₂O₃ sinterlenmesine etkilerini incelemek üzere XRD faz analizi, yoğunluk analizi, çekilme davranışının analizi, mikroyapı analizi, ışık geçirgenliği analizi, sertlik ve kırılma tokluğu analizleri yapılmıştır.

6.2.1 XRD faz analizi

şekil 6.11’de verilen XRD analiz sonuçlarına göre 3.set deney numunelerinde hiçbir ikincil faza rastlanmamış, farklı sinterlenme sürelerinde sinterlenen numunelerde tek fazlı Y₂O₃ seramiklerin olduğu, yapıların 41-1105 kart nosuna uygun kübik tek fazlı Y₂O₃ oldukları, sinterleme süresi arttıkça piklerin keskinleştiği ve şiddetin arttığı, en keskin piki yine (222) piki olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.11 : a) 15 dakika, b) 25 dakika, c) 45 dakika, 1300 °C’de sinterlenen katkısız Y_2O_3 seramiklerin XRD diyagramları.

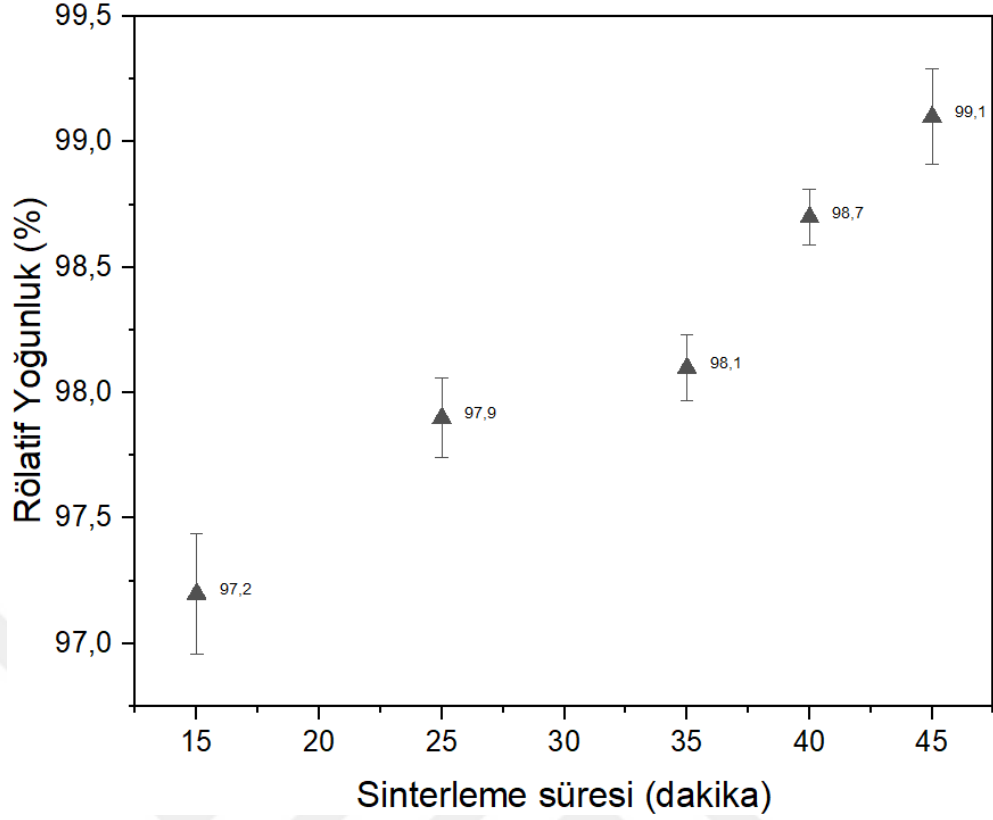
6.2.2 Yoğunluk analizi

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 1300 °C’de katkısız olarak spark plazma sinterlenen 3.set numunelerin yoğunlukları Çizelge 6.9’da ve Şekil 6.12’de verilmiştir.

Çizelge 6.9’da görüldüğü gibi 1300 °C’de farklı sürelerde sinterlenen numunelerin rölatif yoğunlukları %97,2 ile %99,1 arasında kalmıştır. Sinterlenme süresi arttıkça rölatif yoğunluk değerleri artmış, en yüksek değere de 45 dakika sinterleme ile ulaşılmıştır. Elde edilen bu yoğunluk 1350 °C’de 35 dakika sinterlenen 1.4 numunesinin yoğunluğunu da aşmıştır.

Çizelge 6.9 : Farklı sürelerde 1300 °C’de sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait rölatif yoğunluk değerleri.

Kod	Sinterlenmiş numune içeriği	SPS Parametreleri	Rölatif Yoğunluk (%)
3.1	Y_2O_3	1300 °C + 15 dk +50-100 MPa	97,20± 0,24
3.2	Y_2O_3	1300 °C + 25 dk +50-100 MPa	97,90± 0,16
1.3	Y_2O_3	1300 °C + 35 dk +50-100 MPa	98,10± 0,13
3.3	Y_2O_3	1300 °C + 40 dk +50-100 MPa	98,70± 0,11
3.4	Y_2O_3	1300 °C + 45 dk +50-100 MPa	99,10± 0,19



Şekil 6.12 : Farklı sürelerde 1300 °C’de sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait rölatif yoğunluk değerleri.

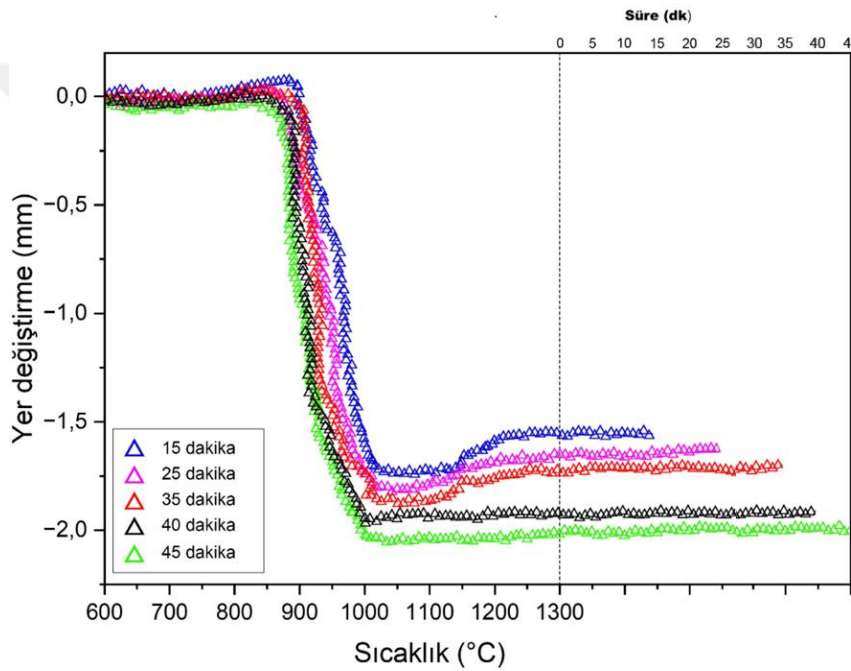
Artan sinterleme sürelerinde daha yoğun numunelerin elde edilmesi katı hal sinterlemede yoğunlaşma mekanizmasını destekler niteliktedir. Sinterleme süresinin artmasıyla difüzyon süreçlerini daha etkin hale gelmektedir. Bu durumun tane büyümesini de beraberinde getirmesi beklenmektedir.

6.2.3 Çekilme davranışı analizi

3.set numunelerde meydana gelen çekilme miktarları ve bu çekilmelerin gerçekleştiği sıcaklık aralıkları Çizelge 6.10’da, değerlere ait çekilme eğrileri de Şekil 6.13’de verilmiştir. 1300 °C’de 15 dakika süreyle sinterlenen 3.1 kodlu numunenin çekilme eğrileri incelendiğinde, çekilme 903 °C’de başlamıştır ve 1021°C’de ulaşılan 1,72 mm değerine kadar devam etmiştir. 1155 °C-1252 °C aralığında genleşme olduğu görülmektedir. 25 dakika sinterlenen numunede çekilme 892 °C’de başlamış, 1127 °C’de ulaşılan 1,86 mm değerinde son bulmuştur. Artan sinterleme süreleri ile maksimum çekilme miktarı artmıştır. Bu setteki 5 numunenin çekilme aralıklarının ve genleşme aralıklarının hemen hemen aynı olduğu söylenebilir.

Çizelge 6.10 : Farklı sürelerde 1300 °C’de sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait çekilme değerleri.

Numune	Sinterleme Süresi (dk)	Çekilme Sıcaklık Aralığı (°C)	Maksimum Çekilme Miktarı (mm)
3.1	15	903-1021 1155-1252	1,72 1,50 (G)
3.2	25	892-1127 1107-1175	1,86 1,62(G)
1.3	35	900-1002 1135-1223	1,87 1,70(G)
3.3	40	887-1005	1,97
3.4	45	885-1000	2,21



Şekil 6.13 : Farklı sürelerde 1300 °C’de sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait çekilme eğrileri.

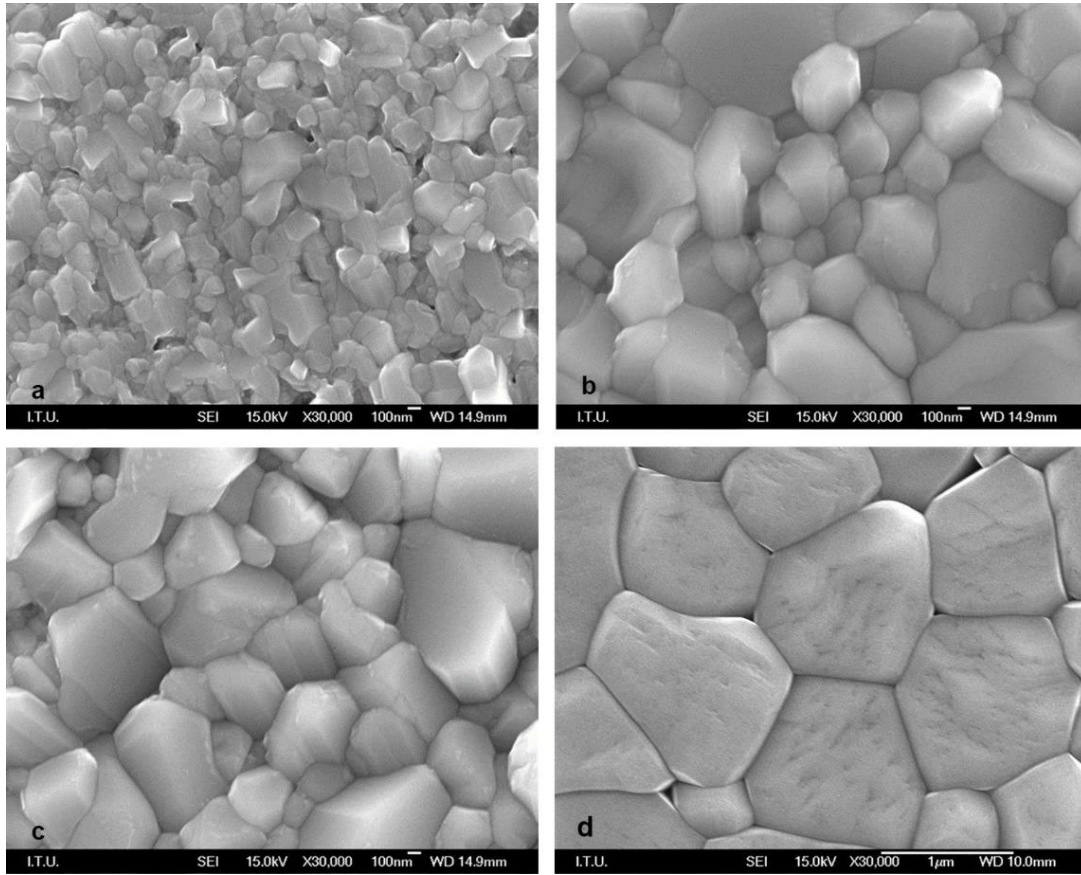
Yoshida ve arkadaşlarının [21] yaptıkları düşük sıcaklıklarda spark plazma sinterlemenin kullanılarak Y_2O_3 yoğunlaştırması çalışmasında da benzer genleşmeler gözlenmiş, bu genleşmelerin sebebinin yüzeydeki olası CO_3^{-2} ve H_2O buharlaşması olabileceği belirtilmiştir. En yüksek çekilmenin olduğu 3.4 numunesi rölatif yoğunluğun da en yüksek olduğu numunedir (%99,1). 40 dakika sinterleme ve sonrasında genleşmelerin kaybolduğu görülmektedir.

6.2.4 Mikroyapı analizi

Şekil 6.14’de farklı sürelerde sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri, Çizelge 6.11’de ise bu görüntülerden hesaplanan ortalama tane boyutu değerleri verilmiştir.

1300 °C’de 15 dakika sinterlenen numunelerin yaklaşık 200 nm olan tane boyutlarının sinterlenme süresinin 25 dakikaya artmasıyla yaklaşık 380 nm’ye, 35 dakikaya artmasıyla 589 nm’ye yükseldiği gözlenmiştir. Sürenin 40 dakikaya çıktığı 3.4 kodlu numunede, sinterleme süresinin artması ile izole porların olasılığı artmış ve tane boyutu 450 nm olarak ölçülmüş, tane bağlantılarında daha fazla izole por oluşmuştur. Sürenin 45 dakikaya çıkması ile tekrar tane büyümesi görülmüş, bu kez tane boyutu 1290 nm ortalama boyutuna yükselmiştir. Nanokristalin Y_2O_3 ’de gözlenen tane büyümesi eksikliği, sıkı paketlenmiş gözeneklerin sürüklenmesi ile ilişkilidir. Görüldüğü gibi, izole porların büzülmesi ve tane büyümesi arasındaki rekabet, tam yoğunlaşmayı elde etmek için optimal SPS sıcaklığına ve süresine yönlendirir. Bu nedenle, baskın yoğunlaşma mekanizması, uygulanan sıcaklığa ve süreye bağlı olarak değişebilir. Bu durumda, tane büyümesi daha yüksek sıcaklıklarda veya daha yüksek sürelerde hakim olabilir ve tane boyutu, anormal tane büyümesi nedeniyle karşılaştırmalı olarak homojen olmayabilir [17]. 40 dakikalık sinterlemede gözlenen tane büyümesinin azalması ve yapıda gözlenen bağlantı noktalarındaki gözenekler ışık geçirgenliğinin azalmasının en önemli sebepleridir. Bu numunede sertlik ve kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerdeki değerlerdeki artışın sebebi de tane büyümesinin azalmasıdır. 45 dakika sinterlemede ise yapı en yüksek tane büyümesini gerçekleştirmiştir. 40 dakika sinterlemede yer bulamayan tane büyümesi, bu numunede (3.4) fazlasıyla gerçekleşmiş, taneler 2,5 katı büyüme sergilemişlerdir. Bu hızlı tane büyümesinin normalde tane sınırlarındaki boşlukların aynı hızda tane sınırı ile birlikte hareket edememesine sebep olarak boşlukların yapıda tane içlerinde kalıp yoğunluğu ve ışık geçirgenliğini düşürmesi beklenirken, yapıda daha az boşluk olduğu mikroyapı görüntülerinden belirlenmiş, bu durum rölatif yoğunluktaki artış ile de aynı yönde bir sonucu işaret etmiştir. Rölatif yoğunluğun düşük olduğu ilk dört numunede tane büyümesi daha az olurken rölatif yoğunluğun %99’a çıktığı 3.4 nolu numunede tane büyümesi fazlasıyla gerçekleşmiştir. Kokuoz ve arkadaşları da çalışmalarında [6] benzer durumu gözlemlemiş, rölatif yoğunluğun %95’in altında arttıkça ortalama tane boyutunun yavaşça arttığını, ancak rölatif yoğunluk yaklaşık %95’e ulaştığında, ortalama tane boyutunun hızla arttığını, bu durumun da sinterleme işleminin orta aşamasından son aşamaya geçişini gösterdiğini belirtmişlerdir. Sinterleme işleminin orta aşamasında, sürekli gözenek kanalları tane sınırları boyunca yer alır. Bu gözeneklerin varlığı tane büyümesini bastırır. Ancak, bu tür gözenek kanalları sinterleme işleminin son aşamasında çöker ve izole gözeneklere dönüşür, bu genellikle

gözenek tutma azalması ve hızlanmış tane büyümesine neden olur [6]. 3.4 nolu numunede oluşan hızlı tane büyümesine rağmen gözeneklerde artış oluşmamasının, aksine gözeneklerin küçülerek azalmasının sebebinin uzun süre gerçekleşen sinterleme (45 dakika) boyunca yüksek basınca maruz kalınması ve bu yüksek basıncın yoğunlaştırmayı arttırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı zamanda bu numunede tanelerin daha homojen ve eşeksizli büyüdükleri de dikkat çekmektedir. Bu tür bir mikroyapı (3.4), ışık geçirgenliği bakımından en iyi numunenin elde edilmesine olanak sağlamıştır.



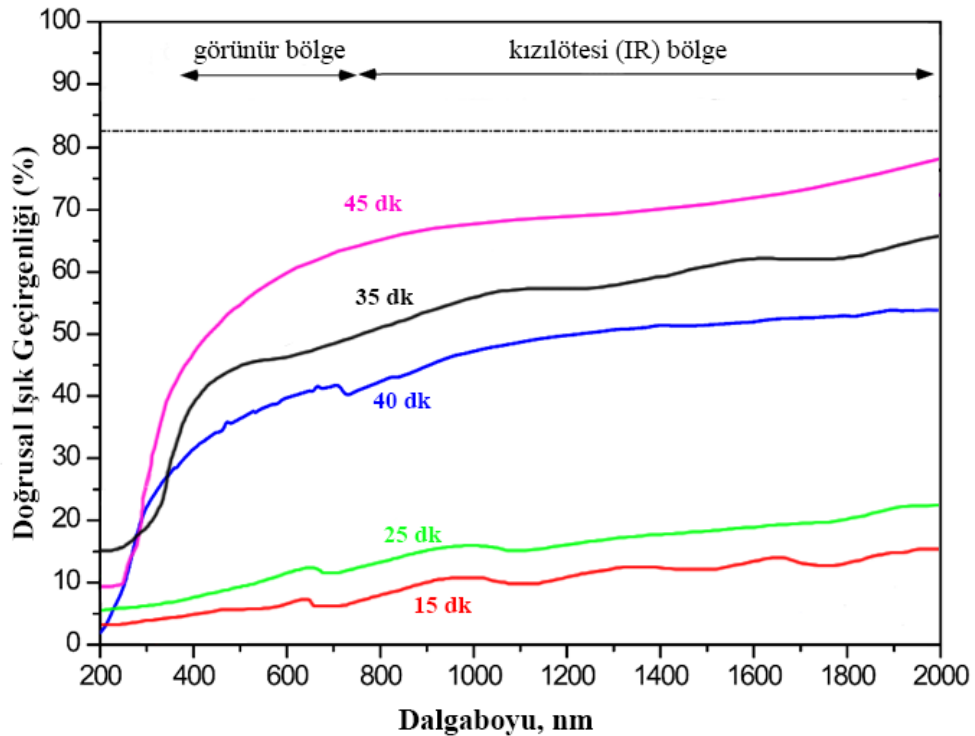
Şekil 6.14 : 1300 °C’de a)15 dakika, b) 25 dakika, c) 40 dakika, d) 45 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelerin SEM görüntüleri.

Çizelge 6.11 : Farklı sürelerde 1300 °C’de sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait ortalama tane boyutları.

Numune	SPS Parametreleri	Ortalama Tane Boyutları (nm)
3.1	1300 °C + 15 dk	200±6
3.2	1300 °C + 25 dk	380±18
1.3	1300 °C + 35 dk	589±29
3.3	1300 °C + 40 dk	450±25
3.4	1300 °C + 45 dk	1290±60

6.2.5 Işık geçirgenliği analizi

Çizelge 6.12’de farklı sürelerde sinterlenmiş 3.set numunelerin 200-2000 nm dalga boyu aralığında ölçülmüş doğrusal ışık geçirgenliği değerleri, Şekil 6.15’de de bu değerlerin kıyaslamalı eğrileri gösterilmiştir. 15 dakika ve 25 dakika sinterlemelerde yoğunluğun çok düşük kalması ile sonuçlanan yapıdaki gözenekler ışık saçılım merkezleri haline gelmiş ve ışık geçirgenliğinin düşük kalmasına neden olmuştur. Süre arttıkça tane boyutunun artmış olması, tane sınırlarının yoğunluğunun azalması anlamına geldiği için ve tane sınırları da ışık saçılmalarına sebep olan en önemli etkenlerden biri olduğu için, ışık geçirgenliğinde artışa sebep olduğu ölçüm sonuçlarından da görülmektedir. Ancak bu artış 40 dakika sinterlemede yer bulmamıştır çünkü hem tane büyümesi gerilemiş en önemlisi de yapıdaki porların büyüdüğü belirlenmiştir. En iyi ışık geçirgenliği sonucunun 45 dakikadaki sinterlemede olması tane büyümesinin artmasına ve tane bağlantılarındaki gözeneklerin azalmasına bağlanmıştır. Tanelerin daha homojen ve eşeksenli büyümesi de rölatif yoğunluğun yanında ışık geçirgenliğinin de iyi yönde değişimine sebep olmuştur.



Şekil 6.15 : Farklı sürelerde 1300 °C’de sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait ışık geçirgenliği değerleri.

Çizelge 6.12 : Farklı sürelerde 1300 °C’de sinterlenmiş katkısız Y₂O₃ numunelere ait ışık geçirgenliği değerleri.

Kod	Sinterleme Süresi (dk)	550 nm’de doğrusal ışık geçirgenliği (%)	680 nm’de doğrusal ışık geçirgenliği (%)	1100 nm’de doğrusal ışık geçirgenliği (%)	2000 nm’de doğrusal ışık geçirgenliği (%)
3.1	15	7,10	7,30	10,00	15,10
3.2	25	10,10	12,00	15,30	23,20
1.3	35	42,70	49,80	57,50	62,70
3.3	40	38,80	42,20	46,30	51,10
3.4	45	58,30	63,90	69,10	78,20

6.2.6 Sertlik ve kırılma tokluğu analizi

Çizelge 6.13’de 3.set deneylerde elde edilen numunelerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.13 : Farklı sürelerde 1300 °C’de sinterlenmiş katkısız Y₂O₃ numunelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

Kod	Numune İçeriği	SPS Parametreleri	Vickers mikro sertlik (GPa)	K _{ic} (MPa.m ^{1/2})
3.1	Y ₂ O ₃ grafit folyo	1300 °C + 15 dk + 50-100 MPa	7,92±0,16	0,91±0,013
3.2	Y ₂ O ₃ grafit folyo	1300 °C + 25 dk + 50-100MPa	7,22±0,31	1,01±0,016
1.3	Y ₂ O ₃ grafit folyo	1300 °C + 35 dk + 50-100 MPa	6,73±0,19	1,06±0,019
3.3	Y ₂ O ₃ grafit folyo	1300 °C + 40 dk + 50-100 MPa	7,01±0,20	1,14±0,040
3.4	Y ₂ O ₃ grafit folyo	1300 °C + 45 dk + 50-100 MPa	6,48±0,21	1,20±0,017

Sertlik değerleri 6,48 ile 7,92 GPa arasında, kırılma tokluğu değerleri ise 0,91 ile 1,20 MPa.m^{1/2} arasında değişmekte olduğu gözlenmektedir.

6.3 La₂O₃ Katkısının Y₂O₃ Sinterlenmesine Etkisinin İncelenmesi

3.4 numune kodlu katkısız Y₂O₃ numunenin, ilk 3 set içindeki numunelerden en yüksek yoğunluk (%99,1), en yüksek ışık geçirgenliği değeri (2000 nm’de %78,2) ve en yüksek kırılma tokluğu (1,20 MPa.m^{1/2}) değerlerine sahip olmasından yola çıkarak 4.set deneyler, sinterleme parametreleri 3.4 numunesindeki gibi 1300 °C sinterleme

sıcaklığı ve 45 dakika sinterleme süresi olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Lantan katkısının Y_2O_3 sinterlenmesine etkilerini incelemek üzere XRD faz analizi, yoğunluk analizi, çekilme davranışının analizi, mikroyapı analizi, ışık geçirgenliği analizi, sertlik ve kırılma tokluğu analizleri yapılmıştır.

6.3.1 XRD faz analizi

Şekil 4.22b’de verilen La_2O_3 - Y_2O_3 için Contures ve Foex faz diyagramı [70] incelendiğinde, bu setteki 4.1 nolu numunenin %4 mol La_2O_3 ve %96 mol Y_2O_3 , 4.2 nolu numunenin %7 mol La_2O_3 ve %93 mol Y_2O_3 , 4.3 nolu numunenin %10 mol La_2O_3 ve %90 mol Y_2O_3 bileşimiyle 1300 °C’de katı çözelti oluşturduğu görülmüştür.

Şekil 6.16’da 4.sete ait La_2O_3 katkılı Y_2O_3 numunelerin aynı sıcaklıkta sinterlenmiş 1.4 kodlu katkısız Y_2O_3 numune ile kıyaslamalı X-ışını difraksiyonları verilmiştir. Lantan katkılı Y_2O_3 tozlarla üretilen tüm numunelerde de ikincil faza rastlanmamış ve hepsi kübik Y_2O_3 fazındadır. Katkılanan La_2O_3 konsantrasyonu arttıkça Y_2O_3 difraksiyon piklerinin daha düşük difraksiyon açılarına düştüğü yani sola kaydığı görülmektedir. Kübik Y_2O_3 kafesine La^{+3} iyonlarının 1000-1400 °C sıcaklık aralığında difüzyonu gerçekleşir [33]. 4.set deney numunelerinin üretiminde sinterleme sıcaklığının 1300 °C olmasıyla La^{+3} iyonları kafeste distorsiyona neden olmuştur. Kafeste oluşan bu distorsiyonun sebebi atom yarıçapı daha büyük olan La^{+3} atomlarının (1,03 Å) atom yarıçapı daha küçük olan Y^{+3} atomlarının (0,90 Å) kısmen yerini almasıdır [27].

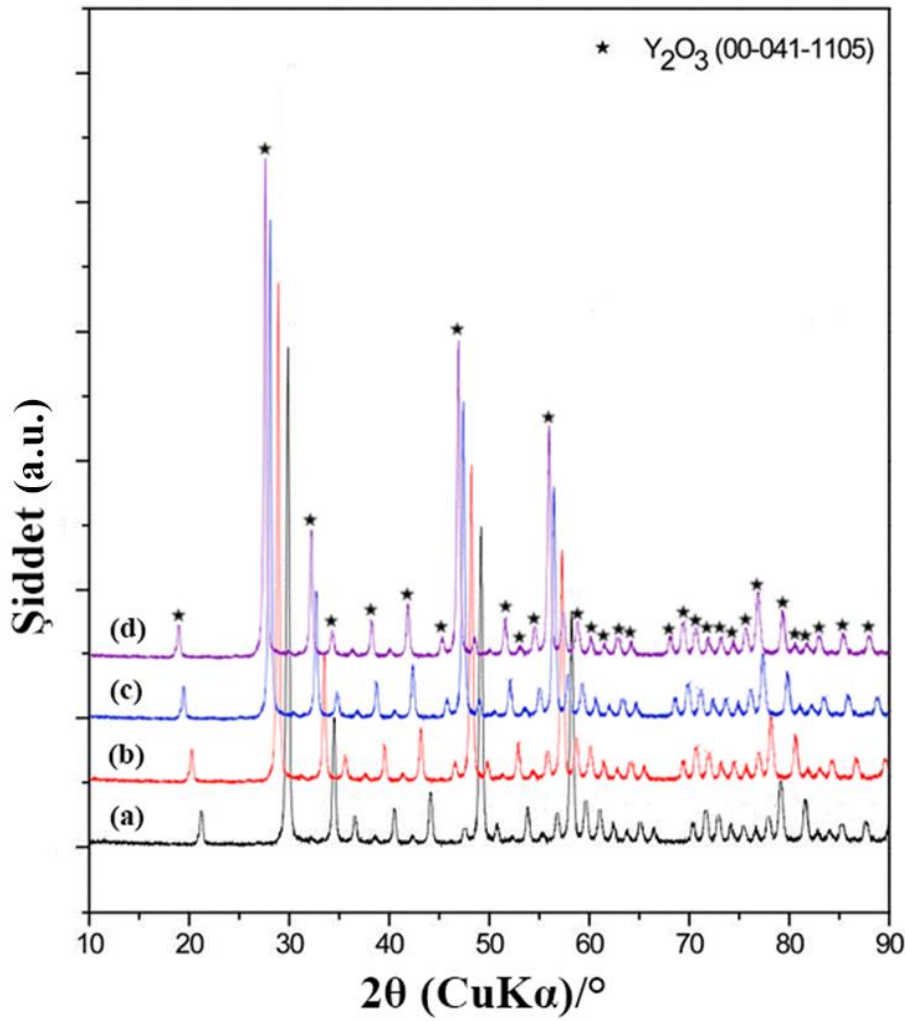
Gan ve arkadaşları [75], Lantan katkısının molce %1-17 arasında arttıkça, kafes parametresinin 1,06143 ila 1,07262 nm arasında arttığı sonucuna varmışlardır. 4.set numunelerin latis parametre değerleri (222) düzleminden denklem 6.1 ve 6.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Bulunan sonuçların denklem 4.6’da verilen kafes parametresi hesabından elde edilen sonuçlarla ve literatürdeki değerlerle tutarlı olduğu gözlenmiştir. La_2O_3 katkısı arttıkça kafes parametresinin arttığı söylenebilir.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (6.1)$$

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (6.2)$$

Çizelge 6.14 : Katkısız ve farklı konsantrasyonlarda La_2O_3 katkılı $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 45 dakika sinterlenmiş Y_2O_3 numunelere ait (222) düzleminde hesaplanan kafes parametreleri.

Numune Kodu	Numunenin La_2O_3 İçeriği (% mol)	a (nm)
3.4	0	1,05917
4.1	4	1,06423
4.2	7	1,06674
4.3	10	1,06939



Şekil 6.16 : a) Katkısız, b) %4 mol La_2O_3 , c) %7 mol La_2O_3 , d) %10 mol La_2O_3 katkısı ile $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 seramiklerine ait XRD diyagramları.

6.3.2 Yoğunluk analizi

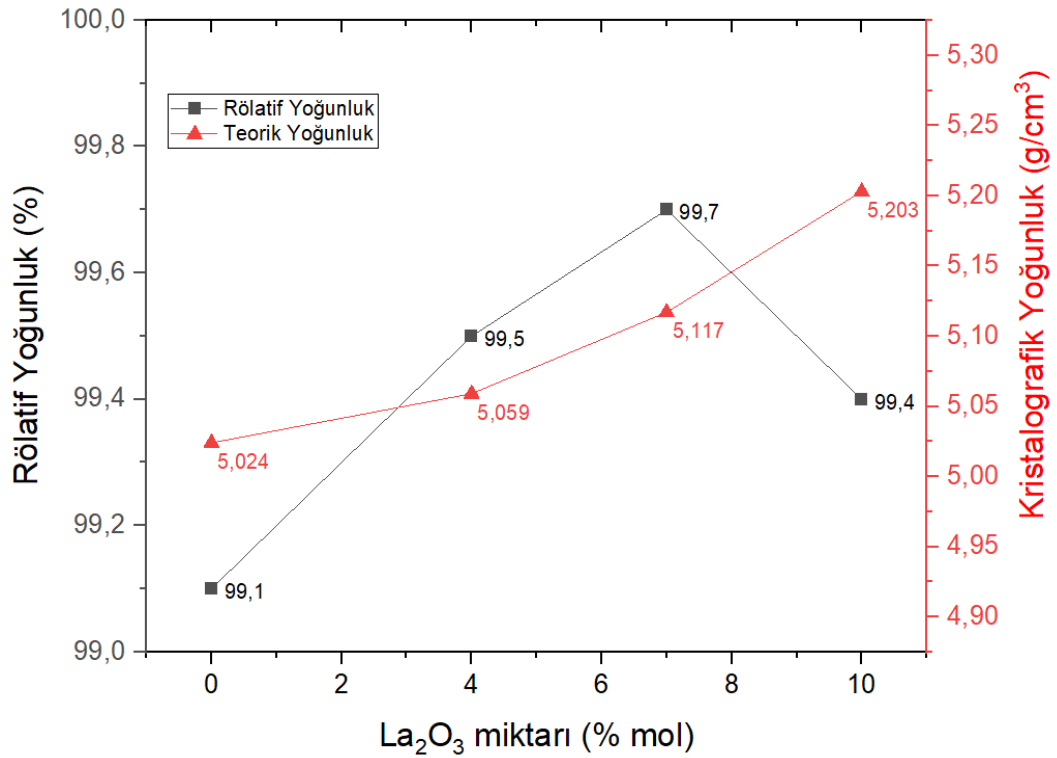
Çizelge 6.15'de La_2O_3 katkılı 4.set Y_2O_3 numuneler ile katkısız Y_2O_3 numunenin XRD analizinden elde edilen kafes parametreleri ile hesaplanan kristalografik yoğunlukları

ve Archimed yöntemi ile ölçülen rölatif yoğunluk değerleri verilmiştir. Şekil 6.17’de La_2O_3 katkısı ile kristalografik ve rölatif yoğunluğun değişimi gösterilmiştir.

La_2O_3 konsantrasyonu arttıkça kristalografik yoğunluğun yükseldiği görülmektedir ki bu durum La’nın atomik kütlesinin (138,904 a.k.b) Y’ninkinden (88,905 a.k.b) fazla olması sebebiyle beklenen bir durumdur. Rölatif yoğunluğun da %7 La_2O_3 konsantrasyonuna kadar arttığı, %10 La_2O_3 katkılıda düştüğü görülmektedir. Bu durum, belirli koşullar altında spark plazma sinterleme yapıldığında Y_2O_3 örneklerinin yoğunlaşmasının, ancak uygun miktarda La_2O_3 katkısı ile etkili bir şekilde artırılabilceğini göstermektedir.

Çizelge 6.15 : Farklı miktarlarda La_2O_3 katkısı ile 1300°C’de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 seramiklerine ait kristalografik ve rölatif yoğunluk değerleri.

Kod	La_2O_3 Katkı Miktarı (% mol)	Kristalografik Yoğunluk (g/cm^3)	Rölatif Yoğunluk (%)
3.4	0	5,024± 0,10	99,10± 0,19
4.1	4	5,059± 0,13	99,50± 0,13
4.2	7	5,117± 0,14	99,70± 0,17
4.3	10	5,203± 0,09	99,40± 0,12



Şekil 6.17 : Farklı miktarlarda La_2O_3 katkısı ile 1300 °C’de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 seramiklerine ait rölatif ve kristalografik yoğunluk değerleri.

6.3.3 Çekilme davranışı analizi

Cheng ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [121], sinterleme katkı maddeleri eklenerek, tozların sinterleme mekanizmaları değiştirilmiş, La_2O_3 katkısı ile Y_2O_3 sinterlenmesinin geciktirilebildiği ve yoğunlaşmanın sadece 1500 °C gibi daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebildiği belirtilmiştir. Huang ve arkadaşları [41] tarafından, basınçsız sinterleme ile gerçekleştirilen çalışmada, yoğunlaştırma işlemi boyunca, La^{3+} iyonları itriyanın tane büyümesini hızlandırdığını ve tozun 1500 °C civarındaki sıcaklıklarda yoğunlaşmaya başladığını bildirilmiştir. Spark plazma sinterleme gibi basınç destekli sinterlemelerde yoğunlaşma için gerekli sıcaklığın daha düşük olması beklenir. Bu sebeple 1300 °C’de spark plazma sinterlenen numunelerde yoğunlaşma olmasını beklemek yersiz bir yaklaşım olmayacaktır.

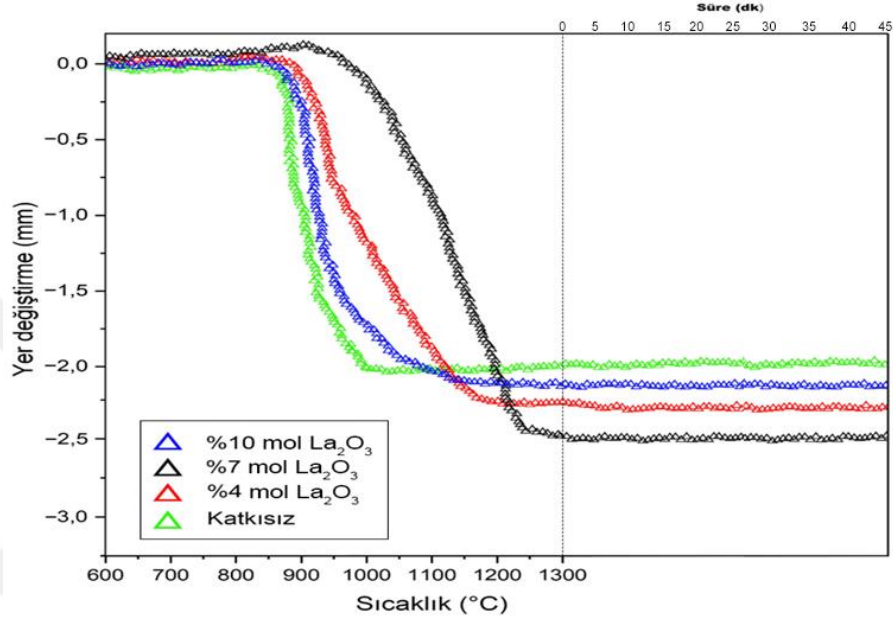
4.set numunelerde meydana gelen çekilme miktarları ve bu çekilmelerin gerçekleştiği sıcaklık aralıkları Çizelge 6.16’da, değerlere ait çekilme eğrileri de Şekil 6.18’de verilmiştir. La_2O_3 katkısı arttıkça çekilmelerin daha yüksek sıcaklıklarda başlayıp daha yüksek sıcaklıklara kadar sürmesi sinterleme sürecinin daha kontrollü bir şekilde gerçekleşmesi anlamına gelir, malzeme daha uzun bir süre boyunca belirli sıcaklık ve basınç koşullarında tutularak yoğunlaşma gerçekleşir. Bu uzun süreli yoğunlaşma süreci, malzemenin daha homojen ve kontrollü bir şekilde yoğunlaşmasına olanak tanır, çekilmenin daha dengeli bir şekilde kontrol edilmesine yardımcı olur. Bu da genellikle daha istikrarlı ve öngörülebilir bir mikroyapı elde etme şansı sağlar. Tane büyümesini geciktirmek, genellikle malzemenin istenmeyen özelliklere, özellikle büyük tane boyutlarına ve heterojen mikroyapılara yol açabilecek aşırı büyümesini önlemeye yardımcı olabilir. Ayrıca, yavaş yoğunlaşma, malzemenin daha homojen bir yapıya sahip olmasına ve istenen fiziksel özelliklere daha yakın bir şekilde ulaşmasına olanak tanır [117].

Çekilme eğrilerinde La_2O_3 katkısı arttıkça çekilme miktarlarındaki artış, bu numunelerde daha fazla yoğunlaşma olduğunun göstergesidir, bu durum ölçülen yoğunluk değerlerindeki artış ile örtüşmektedir.

Ancak La_2O_3 miktarı %10 olduğunda durum değişmiş, çekilme azalmıştır. Yoğunluk sonuçları da aynı azalmayı teyit eder niteliktedir. La_2O_3 - Y_2O_3 ikili denge diyagramında (Şekil 4.22b) La_2O_3 miktarı arttığında La_2O_3 ’in katı eriğiye girmesi zorlaşmakta, yoğunlaşma için sıcaklık düşük kalarak, daha porlu ve düşük yoğunluklu yapılara sebep olmaktadır.

Çizelge 6.16 : Farklı miktarlarda La_2O_3 katkısı ile 1300°C 'de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 seramiklerine ait çekilme değerleri.

Numune	La_2O_3 Katkı Miktarı (% mol)	Çekilme Sıcaklık Aralığı ($^\circ\text{C}$)	Maksimum Çekilme Miktarı (mm)
3.4	0	880-1000	2,21
4.1	4	912-1170	2,27
4.2	7	956-1247	2,59
4.3	10	875-1147	2,12

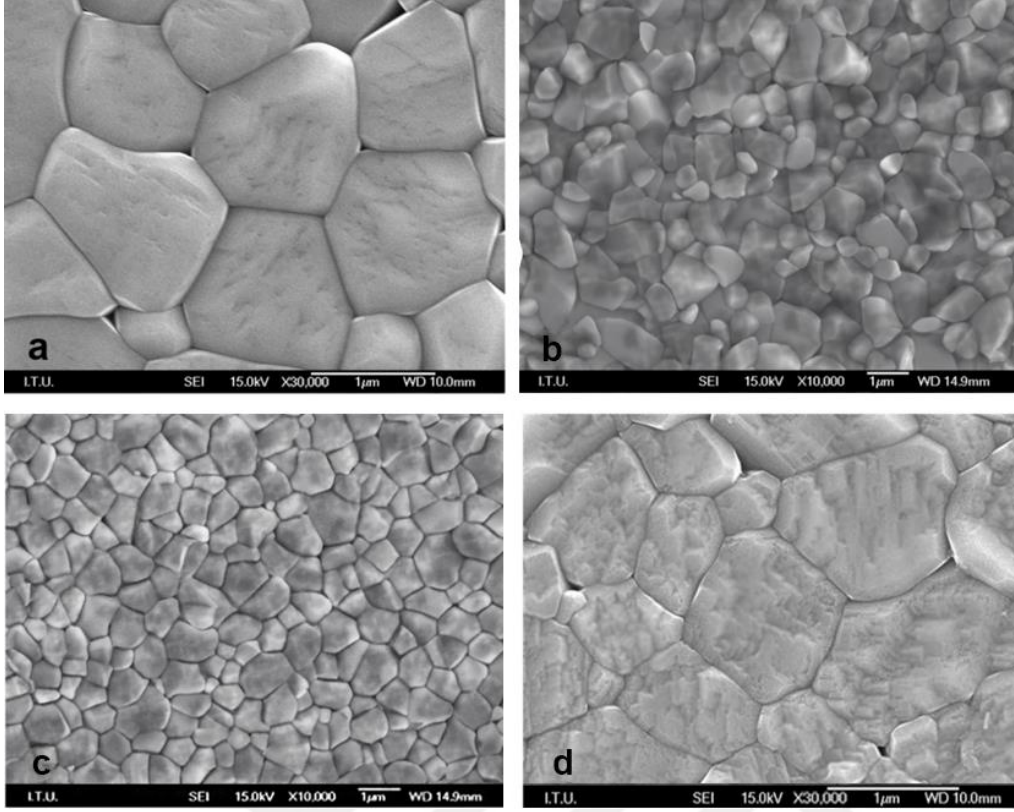


Şekil 6.18 : Farklı miktarlarda La_2O_3 katkısı ile 1300°C 'de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 seramiklerine ait çekilme değerleri.

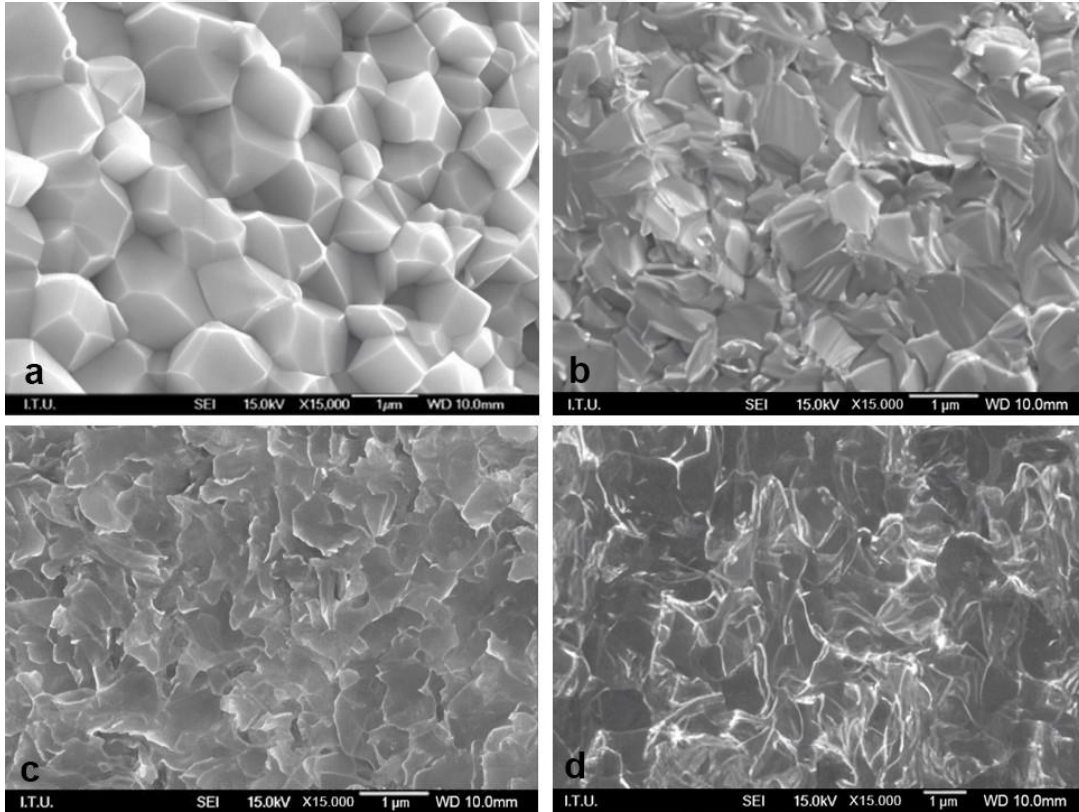
6.3.4 Mikroyapı analizi

Şekil 6.19'da 4.set numunelerinin termal dağlama işlemi sonrası SEM görüntüleri, Şekil 6.20'de ise kırık yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Ortalama tane boyutları Çizelge 6.17'de belirtilen numunelerin, %7 mol La_2O_3 katkısına kadar, katkı miktarı arttıkça tanelerin ortalama boyutlarının küçüldüğü, tane sınırlarındaki boşluklarda da azalma olduğu görülmektedir.

Yoğunlaşma davranışının incelendiği çekilme analizinden de faydalanarak yavaş yoğunlaşma sağlanan bu numunelerde tane büyümesi kontrol altına alınabilmektedir. Tane büyümesini geciktirerek, genellikle malzemenin istenmeyen özelliklere, özellikle büyük tane boyutlarına ve heterojen mikroyapılara yol açabilecek aşırı tane büyümesinin önlenmesi, malzemenin daha homojen bir mikro yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak La_2O_3 oranı %10 a yükseldiğinde tanelerde yeniden büyüme olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.19 : a) Katkısız, b) %4 mol, c) %7 mol, d) %10 mol La_2O_3 katkısı ile 1300 °C’de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 seramiklerine ait dağlanmış yüzey SEM görüntüleri.



Şekil 6.20 : a) Katkısız, b) %4 mol, c) %7 mol, d) %10 mol La_2O_3 katkısı ile 1300 °C’de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 seramiklerine ait kırık yüzey SEM görüntüleri.

Ayrıca Şekil 6.20’de verilen kırık yüzey analizlerinden La_2O_3 katkısı ile kırılma modunun taneler arası kırılmadan, tane içi kırılma moduna döndüğü, yapılan La_2O_3 katkısı ile tane bağlanmalarının kuvvetlendiği ve oluşan çatlakların taneleri bağlanma yüzeyleri boyunca takip etmek yerine tane içinden geçerek kırılmaya sebep olduğu da belirlenmiştir.

Çizelge 6.17 : Farklı miktarlarda La_2O_3 katkısı ile 1300 °C’de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 seramiklerine ait ortalama tane boyutları.

Numune	La_2O_3 katkı miktarı (%mol)	Ortalama Tane Boyutları (nm)
3.4	0	1290±60
4.1	4	720 ±38
4.2	7	480 ±24
4.3	10	1013±41

Chen ve arkadaşlarının La^{+3} katkıları ile yaptıkları çalışmada katkı maddelerinin genellikle tane sınırı hareketliliğini biraz artırdığı, ancak bu artışın, alıcı katkı maddeleri tarafından neden olan etkiden çok daha küçük olduğu belirtilmiştir [109]. Katkılı Y_2O_3 ’ün aktivasyon enerjisi genellikle yaklaşık olarak katkısız Y_2O_3 ’ün enerjisi (yaklaşık olarak 4 eV civarında) ile karşılaştırılabilir olduğu için, bu da aynı şekilde tane sınırı difüzyon mekanizmasını işaret etmiştir. Az miktarda artmış hareketlilik, ağın hafifçe bozulmasının veya fonon titreşim spektrumunun hafifçe modülasyonunun bir sonucu olabileceği ve bunun da katyon aralığının hafifçe daha yüksek bir göç hızına ve bu nedenle düşük bir hareketliliğe sahip olmasına yol açabileceği sonucuna varılmıştır [109]. Buradan yola çıkarak, mikroyapıdaki tane boyutu değişimlerinde tane sınırı difüzyon mekanizmasının etkin olduğunu söyleyebiliriz.

Bölüm 4.6, Şekil 4.23’de verilmiş olduğu üzere, La_2O_3 katkısının tane sınırı hareketlilik verilerinden de yola çıkarak, katkısız Y_2O_3 için 1500 °C’de $1,7(\times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Ns})$ olan hareketlilik değerinin %1 Lantan katkısı ile $9,8(\times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Ns})$ ’e çıktığı, aktivasyon enerjisinin ise 4,14 eV’den 4,17 eV’a az bir değişim gösterdiği bildirilmiştir [109]. La^{3+} iyonları itriyanın tane sınırları üzerindeki hareketliliğini artırdığı ve bu durumun geliştirilmiş sinterlenebilirliğin nedeni olduğu, La^{3+} iyonlarının Y_2O_3 ’ün kübik yapısı içinde kolayca çözündüğü ve tane büyümesini azalttığı bildirilmiştir [97]. Ancak bu durum belli bir katkı oranına kadar geçerli olmuş, La konsantrasyonu %10 olduğunda tane irileşmesinin yeniden oluştuğu belirlenmiştir.

Rhodes 1981 yılında yaptığı çalışmada %8,1- %12,1 mol aralığında La_2O_3 katkılayarak tane büyümesini yavaşlatan kontrollü bir geçici katı faz kullanan bir süreçle itriyayı tam yoğunluğa kadar sinterlemiştir [117]. Bu süreç, gözeneklerin tane sınırlarında kalmasını ve katı hal difüzyonu ile ortadan kaldırılmasını sağlayacak kadar tane büyümesini geciktirmiştir. Sıcaklık tek bir faz bölgesine düşürülerek sağlanan yapısal geçiş ile 2170 °C sinterleme sıcaklığı ve 1920 °C ile 2020 °C arasındaki ısı işlem sıcaklıkları için gözeneksiz, tek fazlı, teorik toplam geçirgenliğe çok yakın malzemeler elde edilmiştir. Elde edilen tane boyutu, %10 La_2O_3 katkılı numuneler için 10 μm 'den azdır.

Yi ve arkadaşlarının $\text{Tm}:\text{Y}_2\text{O}_3$ transparan seramiklerini La_2O_3 ve ZrO_2 ile ayrı ayrı ve birlikte katkılandığı çalışmalarında [35], La^{3+} iyonlarının tane sınırının hareketliliğini artırdığını, Zr^{4+} iyonlarının ise tane sınırının göçünü güçlü bir şekilde bastırdığını göstermiş ve bu durum literatürde yayımlanan çalışmalarla örtüşmüştür. Y_2O_3 yapısının dörtte birinin anyon konumlarından yoksun olduğu göz önüne alındığında, O^{2-} iyonlarının Y^{3+} iyonlarından çok daha hızlı difüzyon yaptığı, Y^{3+} boşluğunun değil Y^{3+} arayerinin difüzyonunun Y_2O_3 seramiklerinde sinterleme sürecini kontrol eden adım olduğu bildirilmiştir. La^{3+} iyonunun (1.061 Å) Y^{3+} iyonundan (0.9 Å) daha büyük bir yarıçapı olduğu için La^{3+} katkısının, latiste bir bozulmaya veya fonon titreşim spektrumunun modülasyonuna neden olarak, Y^{3+} difüzyonunu hızlandırdığı, bu nedenle, La^{3+} katkısının kaçınılmaz bir şekilde tane sınırının daha yüksek bir hareketliliğe sahip olmasına yol açtığı bildirilmiştir [35].

Huang ve arkadaşları çalışmalarında %9 mol La katkısı ile 1500 °C'de ve 1700 °C'de 4 saat boyunca vakumda sinterleme yaparak, sırasıyla homojen lantan dağılımına sahip yarı saydam ve saydam polikristalin seramikler elde etmişlerdir [122]. 1700 °C'de sinterlenen %7 lantan katkılı Y_2O_3 için tane boyutu ($75 \pm 13 \mu\text{m}$), 1500 °C'de sinterlenen örneğinkinden ($7,6 \pm 1,9 \mu\text{m}$) yaklaşık 10 kat daha büyük olduğunu bildirmişlerdir.

Gan ve arkadaşları %1 ile %12 arasında değişen La_2O_3 katkı konsantrasyonlarıyla HP yöntemi ile ürettikleri numunelerde, Y_2O_3 tane boyutunu etkili bir şekilde azaltılabilmişler, 1 μm ortalama tane boyutlarında, basınçsız sinterleme yöntemiyle hazırlanan numunelere göre ($\sim 50 \mu\text{m}$) çok daha ince ortalama tane boyutlarına sahip Y_2O_3 seramikleri üretmişlerdir [75]. La oranı %12'yi aştığında ise tane boyutunun tekrar arttığını %17 mol La katkısında yaklaşık 3,5 μm ortalama tane boyutuna

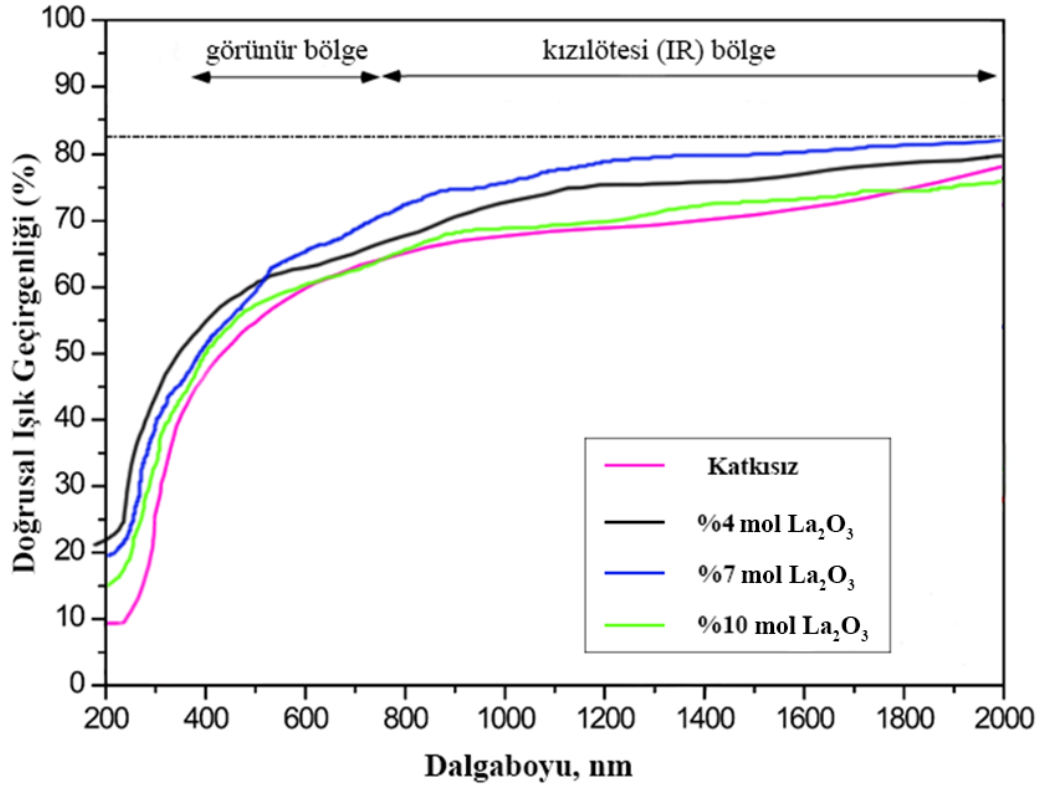
yükseldiğini bildirmişlerdir. Bu tez çalışmasında SPS ile %7 mol Lantanoksit katkısı ile elde edilen tane boyutlarının (500 nm) Gan ve arkadaşlarının çalışmasında [75], yine %7 mol Lantanoksit katkısı ile HP yöntemi ile elde ettikleri tane boyutunun (1,26 μm) yarısından bile daha küçük değerlere düşürülebilmesi, uygulanan SPS sinterleme prosesinin HP'e göre daha düşük sıcaklık ve sinterleme süreleri sayesinde mümkün olduğu düşünülmektedir.

6.3.5 Işık geçirgenliği analizi

Çizelge 6.18 ve Şekil 6.21'de La_2O_3 katkılı 4.set numuneler ile katkısız Y_2O_3 numunelere ait doğrusal ışık geçirgenliği değerleri verilmiştir. La_2O_3 katkı miktarı arttıkça %7 mol katkısına kadar ışık geçirgenliğinde artış görülmekteyken, katkı miktarı %10 mole yükseltildiğinde geçirgenlik değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. La_2O_3 miktarı arttıkça tane büyümesi %7 mol katkılamaya kadar bastırılabilmiş, La_2O_3 miktarının %10 olduğu durumda tanelerin tekrar büyümesi söz konusu olmuştur. %7 mole kadar tane büyümesinin bastırılması mekanik özellikler için olumlu olsa da ışık geçirgenliği bakımından tane sınırı miktarının küçük tanelerde fazla olması nedeniyle olumsuz etkilenebileceği düşünülse de, oluşan katıyığın tane sınırı hareketini yavaşlatarak, yoğunlaşma sürecince gözeneklerin tane sınırlarında kalmasını ve katı hal difüzyonu ile ortadan kaldırılmasını sağlayacak kadar tane büyümesini geciktirmiştir. Yapıdaki porların azalması ışık geçirgenliğini yükseltmiştir. Buradan ayrıca tane sınırlarının yarattığı saçılmanın porozitenin yarattığı saçılmaya kıyasla çok daha az etkili bir mekanizma olduğu da anlaşılmaktadır. Yani porozitenin azaltılması, tanelerin büyümesinden çok daha etkin bir şekilde ışık geçirgenliğini arttırmıştır.

Çizelge 6.18 : Farklı miktarlarda La_2O_3 katkısı ile 1300 °C'de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 seramiklerine ait ışık geçirgenliği değerleri.

Kod	La_2O_3 katkı miktarı (%mol)	550 nm'de doğrusal ışık geçirgenliği (%)	680 nm'de doğrusal ışık geçirgenliği (%)	1100 nm'de doğrusal ışık geçirgenliği (%)	2000 nm'de doğrusal ışık geçirgenliği (%)
3.4	0	58,30	63,90	69,10	78,20
4.1	4	62,50	67,50	74,90	80,10
4.2	7	64,10	71,90	78,20	82,30
4.3	10	59,70	65,00	70,00	76,20



Şekil 6.21 : Farklı miktarlarda La₂O₃ katkısı ile 1300 °C’de 45 dakika sinterlenen Y₂O₃ seramiklerine ait ışık geçirgenliği değerleri.

Bölüm 4.6’da literatürdeki La katkılı üretilen Y₂O₃ seramiklerinin ışık geçirgenliği sonuçları açıklanmıştır. Çizelge 6.19 literatürdeki La katkısı ile üretilen polikristalin Y₂O₃ saydam seramiklerinin ışık geçirgenlik sonuçları ile bu çalışmada elde edilen sonuçları kıyaslamalı olarak özetlemektedir.

Bu sonuçların ışığında, Gan ve arkadaşlarının [75], %0 ile %17 mol arasında La₂O₃ katkılandırarak HP sinterleme yöntemiyle 1600 °C’de sinterleme ile %99,9’luk bir yoğunluk, 400 nm’de %68,9 ve 1100 nm’de %81,9 teorik geçirgenlik ve ince tane boyutuna sahip (yaklaşık 1 µm) saydam Y₂O₃ seramikleri elde ettikleri sonuç ile çalışmamızın sonuçları kıyaslandığında; SPS’in HP’ye göre çok daha kısa süre ve sıcaklıkta sinterleme prosesinin gerçekleştirilmesini sağlamakla birlikte, HP ile yapılan bu çalışmaya çok yakın 1100 nm’deki % 78,2 ışık geçirgenliği elde edilebilmesi çalışmamızın literatürle uyumlu olduğunu göstermektedir. Elde edilen ışık geçirgenlik değerinin literatürde HP ile elde edilen değerden düşük kalmasının sebebi, bu numunede % 99,7 rölatif yoğunluk değerine ulaşılabilmiş olması, yani HP’lenmiş numunelere göre daha fazla por içermesidir.

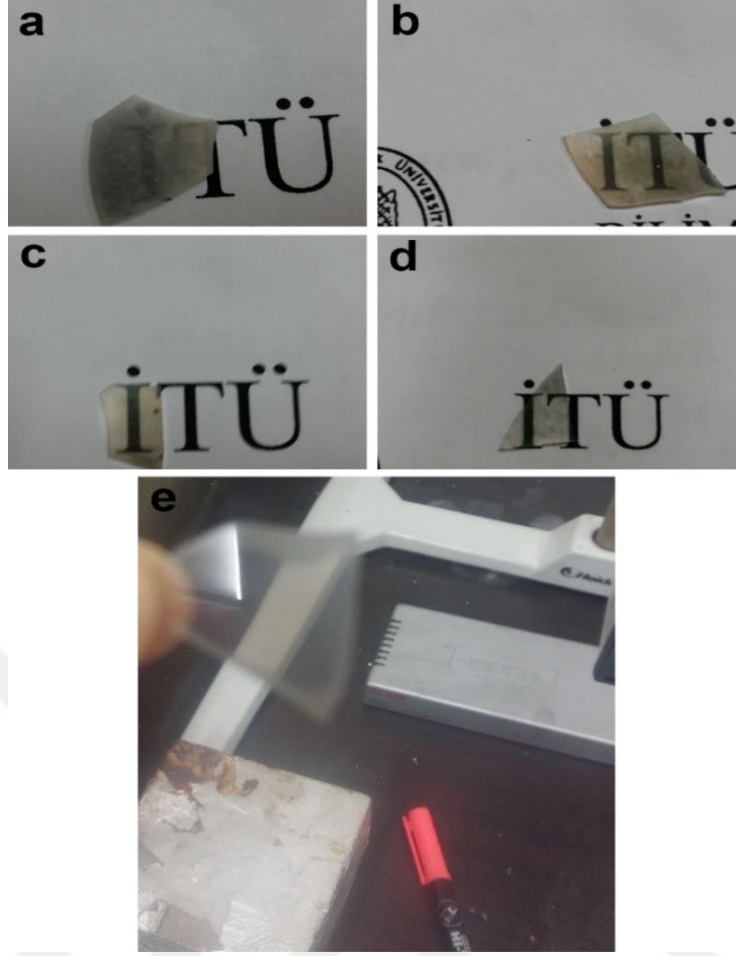
Çizelge 6.19 : Literatürdeki La_2O_3 katkılı Y_2O_3 seramiklerine ait ışık geçirgenliği sonuçları.

Referans	La_2O_3 katkı miktarı	Sinterlenme Parametreleri	Ortalama Tane Boyutu (μm)	Işık geçirgenliği (%)
[117]	%12,2 mol	2170 °C 3 saat + 1920 °C'de 5 saat tavlama	97	~81,7 (Teorik geçirgenliğin %94'ü)
[75]	%12 mol	1600 °C HP	1,46	68,9@400 nm 81,9@1100nm
[41]	%10 mol	1450 °C -900 °C geleneksel sinterleme+ 1700 °C vakum sinterlemeden oluşan 3 basamaklı sistem, 20 saat	25	77 @580nm
[119]	%12 kütlece	1800 °C 5 saat vakum sinterleme	80	83,34 @4 μm
[120]	%9 mol	1500-1700 °C vakum sinterleme, 10 °C/dak 4 saat	1500°C:7,2 1700°C: 72	73 @580 nm
[122]	%7 mol	1500 -1700 °C, vakum sinterleme, 10 °C /dak, 4 saat	1500°C:7,6 1700°C: 72	74 @800 nm
[123]	$(\text{Y}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ (x=0~0,125)	Vakum sinterleme 1600 -1700 °C 40-50 saat	25	>80 @300-8500 nm
[124]	%15 mol	Vakum sinterleme 1750 °C 15 saat	20	81,2@1100nm
Bu çalışma	%7 mol	1300 °C 45 dakika SPS	0,5	82,3 @2000nm

*Teorik ışık geçirgenliği 800 nm'de %82,49'dir [122].

Şekil 6.22'de farklı La_2O_3 konsantrasyonları ile katkılanırılan numunelerin yazılı kağıt üzerindeki görüntüleri ve en iyi ışık geçirgenliğine sahip %7 mol La_2O_3 katkılı numunenin ortamda yaklaşık 30cm mesafe ile verdiği görüntü verilmektedir.

Görüntülerden ışık geçirgenliğine sahip olarak üretilmiş bu numunelerin optik görünümünün La_2O_3 konsantrasyonu tarafından güçlü bir şekilde etkilendiği görülmektedir.



Şekil 6.22 : a) %0, b) %4, c) %7, d) %10 mol La_2O_3 katkısı ile $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 numunelerinin kağıt üzerindeki, e) %7 mol katkısı ile $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 45 dakika sinterlenen Y_2O_3 numunesinin 30 cm mesafeden ortamdaki fotoğrafları.

6.3.6 Sertlik ve kırılma tokluğu analizi

Katkısız Y_2O_3 için kırılma tokluğu değeri; $1,1\text{ MPa m}^{1/2}$ iken La katkılı Y_2O_3 için kırılma tokluğu değeri $0,9\text{ MPa m}^{1/2}$ olarak bildirilmiştir [12], [31], [52]. Wei ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada da La katkılı Y_2O_3 seramiklerinin kırılma tokluğu $0,7$ olarak bildirilmiştir [12]. Zhang ve arkadaşlarının %5-15 mol La katkısı ile vakum sinterleme yöntemiyle sinterledikleri Y_2O_3 seramiklerinin Vickers sertlik değerlerinin $7,1\text{-}8,2\text{ GPa}$ olduğu bildirilmiştir [124]. Zhang ve arkadaşları geleneksel sinterleme yöntemiyle ürettikleri $(\text{Y}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0\sim 0,125$) seramiklerinin La_2O_3 katkısından sonra sertliğinin 786 MPa 'dan 878 MPa 'ya yükseldiğini bildirmişlerdir [123].

Çizelge 6.20'de 4.set numunelerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri verilmiştir. Bu sette en yüksek sertlik değeri $7,21\text{ GPa}$ ile %7 mol La_2O_3 katkısında elde edilmiştir. Mikrosertlik, %7'ye kadar olan katkı konsantrasyonundaki bir artışla artmış, burada en ince tane boyutuna ulaşılmıştır. Çünkü mikrosertlik, yapıda oluşan dislokasyonların

tane sınırları tarafından engellenmesi nedeniyle tane boyutunun azalmasıyla birlikte artar.

Kırılma tokluğunun %10 La₂O₃ katkısı ile 0,90 MPa.m^{1/2} değerine gerilediği gözlenmiştir. Kırılma tokluğunda bu düşüşün sebebinin termal genleşme katsayılarının farkı olduğu düşünülmektedir. Katkısız Y₂O₃ için termal genleşme katsayısı 8x10⁻⁶/°C iken Lantaninkinin 12x10⁻⁶/°C ve La₂O₃ katkılı Y₂O₃ seramiklerinin ise 7,40x10⁻⁶/°C olduğu bildirilmiştir [12]. Artan La₂O₃ miktarı ile termal genleşmelerin uyumsuzluğundan kaynaklanan gerilmelerin malzemenin kırılma tokluğunu düşürdüğü düşünülmektedir.

Çizelge 6.20 : Farklı miktarlarda La₂O₃ katkısı ile 1300 °C’de 45 dakika sinterlenen Y₂O₃ seramiklerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

Kod	La ₂ O ₃ katkı miktarı (%mol)	Vickers mikro sertlik (GPa)	K _{ic} (MPa.m ^{1/2})
3.4	0	6,48±0,11	1,20±0,017
4.1	4	6,79±0,06	0,98±0,015
4.2	7	7,21±0,04	0,94±0,018
4.3	10	6,68±0,05	0,90±0,009

6.4 Önbasıncın Y₂O₃ Sinterlenmesine Etkisinin İncelenmesi

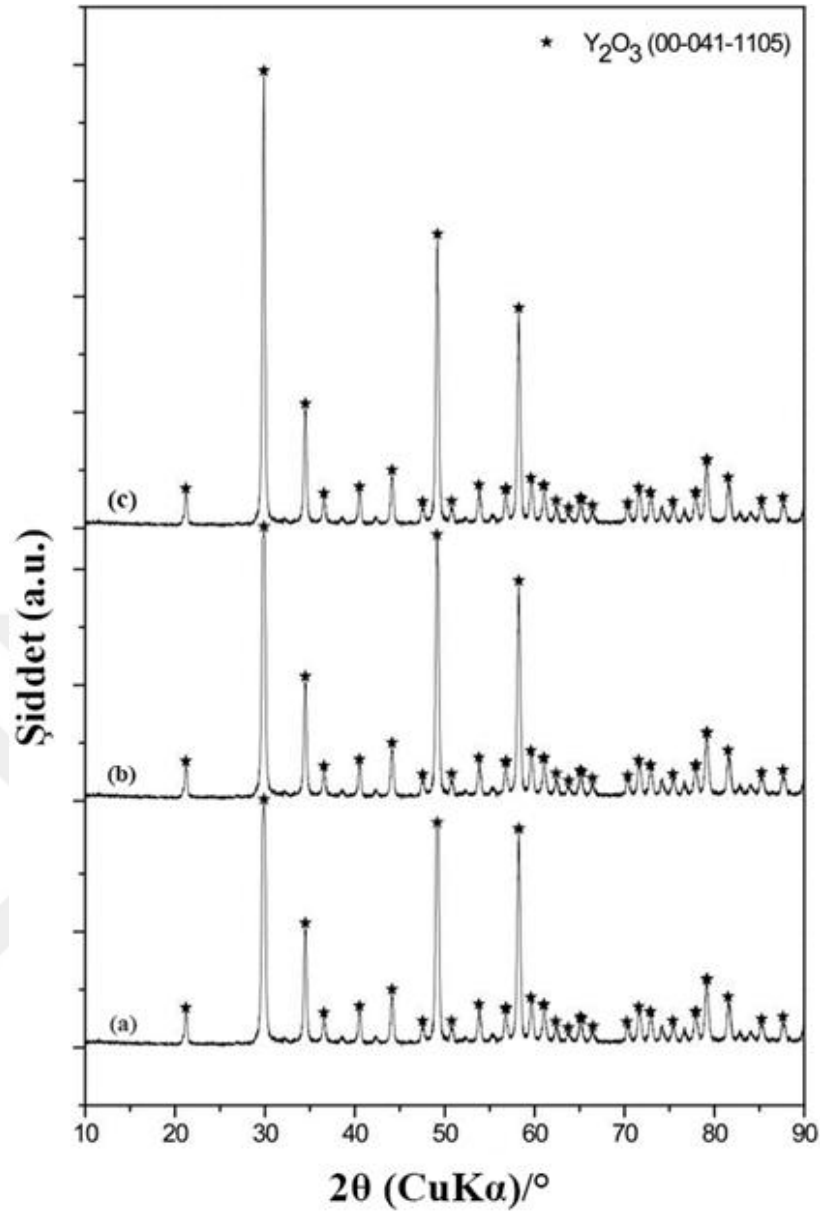
Wang ve arkadaşları, iki basamaklı bir basınç profiliyle SPS sistemi ile sentezledikleri spinelde, önbasıncın optik özelliklere etkisini incelemek üzere, 5-10-20-30-50 MPa ön basınçlarla 1250 °C’ye ulaştıktan sonra, basıncı 100 MPa’a yükselterek 1350 °C’de sinterleme yapmışlardır [46]. Sonuç olarak, 5 MPa önbasınç ile sinterledikleri numunelerde en iyi optik geçirgenliğe ulaşmışlardır. İttriya için ise önbasıncın etkisinin incelendiği çalışma sayısı çok fazla değildir. Genellikle yüksek sıcaklıkta yüklenen basınçlar üzerinde çalışılmıştır. Furuse ve arkadaşları, Yb-katkılı Y₂O₃’ün 900°C ile 1200°C arasında 82,7 MPa basınçta SPS’e tabi tutarak teorik geçirgenliğe yakın mükemmel saydamlık elde etmişler, yüksek sıcaklıkta yüklenen basıncın geçirgenliği etkili bir şekilde artırdığını belirtmişlerdir [48]. Literatürde en yakın zamanda yapılan çalışma Lee ve arkadaşlarının iki basamaklı SPS sistemiyle transparan Y₂O₃ sentezi üzerine yaptıkları çalışmadır [50]. İki aşamalı SPS profili ile, küçülme davranışının iyileştiği ve aşırı büyümeyi önleyerek yeterli yoğunlaşmayı elde etmeyi başardıkları bildirilmiştir. İrom ve arkadaşları da çalışmalarında [127], sinterlemeye başlamadan

önce, Y_2O_3 tozlarının grafitten gelecek karbon ile kontamine olmasını önlemek amacıyla 20 MPa basınç uygulamışlar, sıcaklık 1200 °C'ye ulaştığında, sıcaklık 1300 °C'ye ulaşınca kadar 90 MPa'a kadar yavaşça basıncı arttırmışlardır. 1300 °C'de 90 MPa basınç altında 50 °C/dak ısıtma hızıyla sinterlenen numunenin, 3-5 µm dalga boyunda %50-60'luk bir ışık geçirgenliği, 0,76 µm ortalama tane boyutu, 9,37 GPa sertlik, 1,60 MPa.m^{1/2} kırılma tokluğuna sahip olduğu bildirilmiş, daha yüksek basınç ile daha ince taneli mikroyapı ve daha iyi mekanik özelliklere yol açtığı belirtilmiştir [127].

5.setin son örneği olan 5.5 numunesi çift basamaklı değil tek basamaklı basınç sistemine bir örnektir. Basınç, başlangıç sıcaklığından sinterlenme sonuna kadar sabit ve 100 MPa'da tutulmuştur. Yani bu set aslında hem önbasıncın etkisini ölçme hem de tek basamaklı ve çift basamaklı basınç sistemi ile sinterlemenin kıyaslanması imkanı sunmaktadır. Katkısız Y_2O_3 numunelerinde önbasıncın ve tek basıncılı sistemin Y_2O_3 sinterlenmesine etkilerini incelemek üzere XRD faz analizi, yoğunluk analizi, çekilme davranışının analizi, mikroyapı analizi, ışık geçirgenliği analizi, sertlik ve kırılma tokluğu analizleri yapılmıştır.

6.4.1 XRD faz analizi

Şekil 6.23'de verilen XRD analiz sonuçlarına göre 5.set deney numunelerinde hiçbir ikincil faza rastlanmamış, farklı önbasıncılarda sinterlenen numunelerde tek fazlı Y_2O_3 seramiklerin olduğu, yapıların 41-1105 kart nosuna uygun kübik tek fazlı Y_2O_3 oldukları gözlenmiştir. Basıncın sinterlenme başlangıcından sonuna kadar 100 MPa olduğu 5.5 numunesine ait pikler daha çok şiddetlenmiştir.



Şekil 6.23 : a) 10 MPa, b) 50 MPa, c) 100 MPa önbasıncıta 1300 °C’de 40 dakika sinterlenen katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait XRD diyagramları.

6.4.2 Yoğunluk analizi

Spark plazma sinterleme yöntemiyle farklı önbasıncılarda katkısız olarak 1300 °C’de 40 dakika spark plazma sinterlenmesiyle elde edilen 5.set numunelerin yoğunlukları Çizelge 6.21’de ve Şekil 6.24’de verilmiştir.

Çizelge 6.21’de görüldüğü gibi en yüksek yoğunluk değeri tek basamaklı basıncın (100 MPa) uygulandığı numunede gözlenmiştir. 10-50 MPa önbasınc aralığında basıncın artması ile yoğunluk değerlerinin çok olmasa da düşmesi beklenmedik bir durum olmuştur. Bölüm 4.4.5’de açıklandığı üzere yoğunlaşma parçacık temas noktalarında şiddetlenen dış basınç ile artar. Parçacık temas noktaları küçük

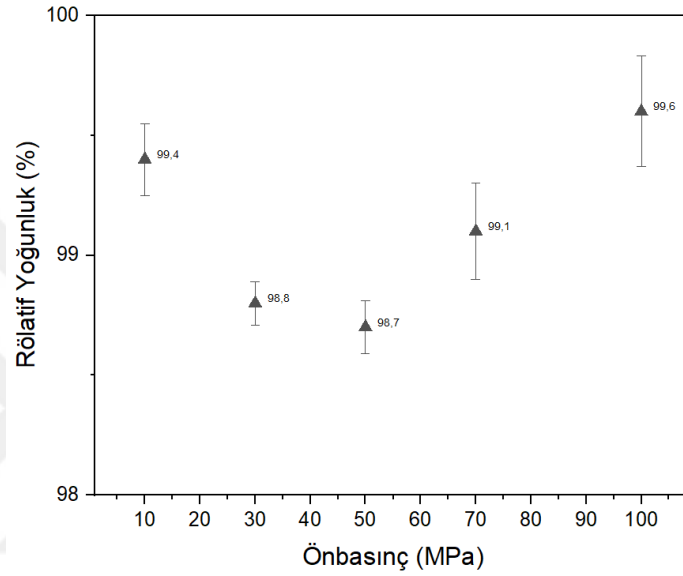
olduğunda, bu yüzeylerdeki etkili basınç yüksektir. Temas büyüdükçe basınç düşer. Pek çok basınç yardımcı sinterleme yönteminde uygulanan basınç sabittir. Dolayısıyla, parçacık temas noktalarındaki gerilme, yoğunlaşma ile sürekli olarak düşer. Yoğunlaşma hızını belirleyen şey etkili basınçtır. Mikron boyutlu tanelerin yoğunlaşma hızı için, daha önce denklem 4.5’de de belirtildiği üzere, Coble’nin sinterleme modeli kullanılmaktadır. Bu denklemden faydalananarak basıncın yoğunlaşma hızına etkisi daha net anlaşılmaktadır. Spark plazma sinterleme, sıcak pres gibi dışarıdan basınç uygulanan sistemlerde, yoğunlaşma hızının uygulanan basınç ile doğru orantılı olduğu kabul edilmektedir [53], [87].

Yoshida ve arkadaşları [21], 10 °C/dk ısıtma hızıyla SPS kullanarak Y_2O_3 numunelerini 83 MPa basınçla yoğunlaştırmışlar ve 850 °C’de %97’lik bir yoğunlukla kabul edilebilir bir yoğunlaştırma gözlemlemişlerdir. Aynı çalışma grubu başka bir çalışmalarında da [39], 950 °C’de 2 °C/dk ısıtma hızında 80 MPa basınçta %99’luk bir yoğunlukla saydam Y_2O_3 seramikler elde etmiş, 400-800 nm dalga boyu aralığında %6-46 geçirgenliğe ulaşmışlardır.

Wang ve arkadaşlarının [46] farklı önbasınlarda SPS ile sentezledikleri spinel seramiklerde önbasıncın artması ile yoğunluk değerleri artmıştır. Bu set deneylerimizde ise 50 MPa önbasınca kadar elde ettiğimiz negatif yönde değişim, 70 MPa ve 100 MPa basınçlarda beklendiği üzere yoğunluğun tekrar artışı şeklinde sonuç vermiştir. 10 MPa önbasıncıta, 30 MPa önbasınca göre beklenmedik bir şekilde yüksek yoğunluk elde edilmiş olmasının sebebi mikroyapı analizi ile değerlendirilmiş, yoğunluk düşüşlerinde porların taneler arasında olmasının tane içinde olmasından çok daha az etkili bir unsur olmasına bağlanmıştır. 100 MPa’lık tekli basınç sistemi ile sinterlenen 5.5 nolu numunelerde ise rölatif yoğunluğun yüksek olması maksimum basıncın ısınmadan önce uygulandığı durumda (tek aşamalı profil), yüksek gerilmelerin tozların birbirine temas ettiği küçük bölgelerde yoğunlaşmasına ve her parçacık arasında güçlü bağlar oluşturmaya bağlanmıştır [50].

Çizelge 6.21 : Farklı önbasınçlarda 1300 °C’de 40 dakika sinterlenmiş katkısız Y₂O₃ numunelere ait rölatif yoğunluk değerleri.

Kod	Basınç (MPa)	Rölatif Yoğunluk (%)
5.1	10-100	99,40± 0,15
5.2	30-100	98,80± 0,09
3.3	50-100	98,70± 0,11
5.4	70-100	99,10± 0,20
5.5	100-100	99,60± 0,23



Şekil 6.24 : Farklı önbasınçlarda 1300 °C’de 40 dakika sinterlenen katkısız Y₂O₃ seramiklerine ait rölatif yoğunluk değerleri.

6.4.3 Çekilme davranışı analizi

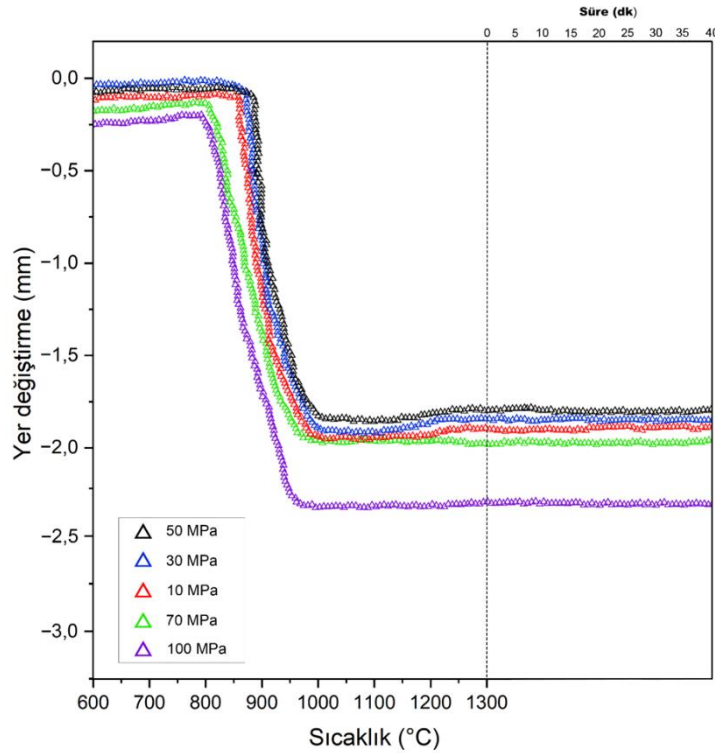
5.set numunelerde meydana gelen çekilme miktarları ve bu çekilmelerin gerçekleştiği sıcaklık aralıkları Çizelge 6.22’de, değerlere ait çekilme eğrileri de Şekil 6.25’de verilmiştir. Önbasıncın 10-50 MPa arasında değişimi sinterlemeye başlangıcı ve bitişi az da olsa geciktirmiş, 50 MPa’dan sonraki basınçlarda ise sinterlemenin başlaması ve sona ermesi daha erken, daha düşük sıcaklıklarda olmuştur. Çekilme miktarlarının da 50 MPa’dan 100 MPa’a ulaştığında arttığı gözlenmiştir. 50 MPa’a kadar olan aksi gidiş, basıncın artmasıyla beklenen gidişatı ile artmış, 100 MPa’da en yüksek çekilme gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar rölatif yoğunluk ölçümleri ile de örtüşmektedir. Genleşmelerin de 50 MPa’dan yüksek basınçlarda kaybolduğu veya ölçülemediği gözlenmektedir.

İrom ve arkadaşları [127], SPS sırasında yüksek basınç uygulamanın daha ince taneli bir mikroyapıya yol açtığını ve dolayısıyla sertlik ve kırılma dayanıklılığı seviyelerini

artırdığını bildirmiş, Whiffen ve arkadaşları da bu sebeple SPS ile nanoyapılı Y_2O_3 seramikleri sentezinde 100 MPa kullanmışlardır [130]. 100 MPa ve 50 MPa ile yapılan çalışmaları kıyasladıklarında, 100 MPa basınç altında sinterlemenin, 50 MPa'a göre yoğunlaşma sıcaklığını 80 °C düşürdüğünü belirtmişlerdir. Çalışmamızın bu bölümünde yaptığımız çekilme analizinde benzer bir sonuçla karşılaşılmış, baştan sona 100 MPa basınçla sinterlenen numunelerin (5.5), 50 MPa önbasınç 100 MPa son basınçla sinterlenen numunelerinkine (3.3) göre, çekilme başlangıç sıcaklığının 86 °C, bitiş sıcaklıklarının ise 32 °C düştüğü gözlenmiştir.

Çizelge 6.22 : Farklı önbasınçlarda 1300 °C'de 40 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait çekilme değerleri.

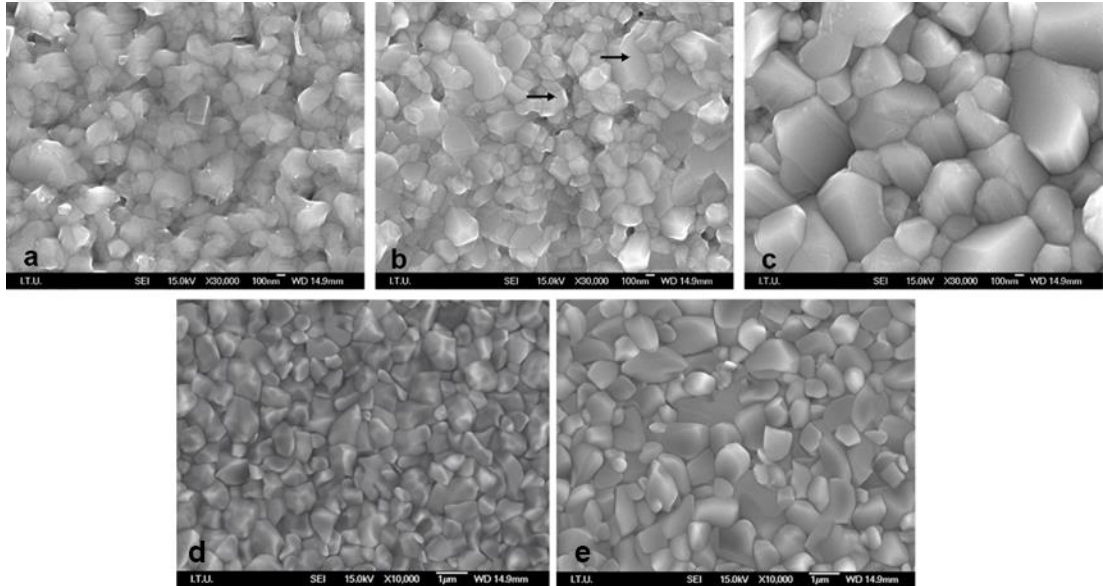
Numune	Önbasınç (MPa)	Çekilme Sıcaklık Aralığı (°C)	Maksimum Çekilme Miktarı (mm)
5.1	10	850-990 1143-1188	1,92 1,76 (G)
5.2	30	878-1000 1096-1235	1,90 1,80 (G)
3.3	50	885-1009 1140-1220	1,88 1,84(G)
5.4	70	820-982	1,94
5.5	100	799-950	2,28



Şekil 6.25 : Farklı önbasınçlarda 1300 °C'de 40 dakika sinterlenen katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait çekilme değerleri.

6.4.4 Mikroyapı analizi

Şekil 6.26’da farklı sürelerde sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. 5.set numuneleri için tane boyutlarının basınç arttıkça arttığı gözlenmektedir. Ancak bu artış aynı hızda olmamıştır. Tane büyümesi düşük basınçlarda daha hızlı gerçekleşirken, basıncın artması ile tane büyümesindeki hız düşmüştür. 5.1 kodlu 10 MPa önbasınçla sinterlenen numunenin, 5.2 kodlu 30 MPa önbasınçla sinterlenen numunenin ve 5.3 kodlu 50 MPa önbasınçla sinterlenen numunelerin boşuklarının taneler arasında ve artan büyüklükte olduğu görülmektedir. 100 MPa tek basınçla sinterlenen numunelerin (Şekil 6.26e) ortalama tane boyutunun (550 nm), 5.2 (Şekil 6.26b) (450 nm) ve 3.3 numune kodlu (Şekil 6.26c) numuneninkine (500 nm) yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 6.26 : a)10-100 MPa, b) 30-100 MPa, c) 50-100 MPa, d) 70-100 MPa, e) 100-100 MPa’da 1300 °C’de 40 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait SEM görüntüleri.

6.4.5 Işık geçirgenliği analizi

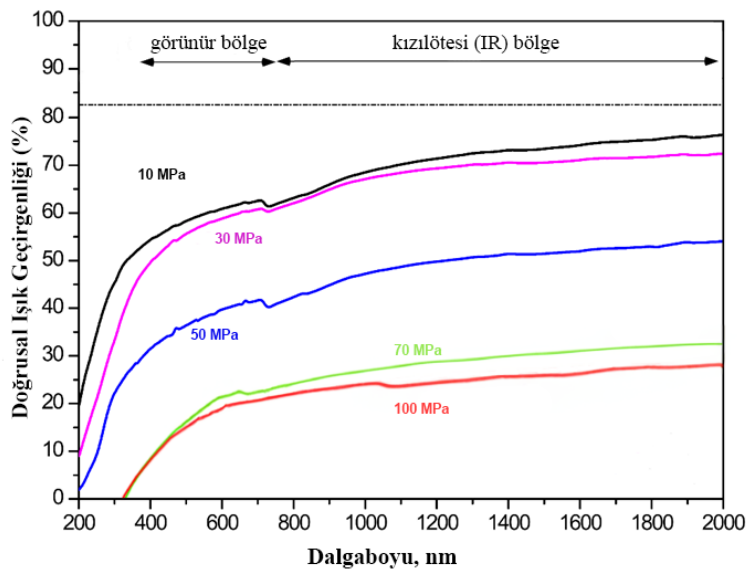
5.set numunelerin doğrusal ışık geçirgenlik değerleri Çizelge 6.23’de ve Şekil 6.27’de verilmiştir. En yüksek ışık geçirgenliğine düşük önbasınçla sinterlenen 5.1 numunesinin sahip olduğu görülmektedir. Rölatif yoğunluğun en yüksek olduğu 5.5 numunesinde beklenenden çok daha düşük hatta en düşük ışık geçirgenliğinin olmasının sebebi daha yüksek basınçların oluşturduğu gerilmeler olarak düşünülmüştür. Basıncın artması tane sınırı kayması veya tane sınırı difüzyonu gibi dislokasyon hareketlerini artırır. Fakat yapı gözenekliyse yani yoğunluğu düşükse

dislokasyonların yoğunluğunu bu gözenekler azaltır [46]. 100 MPa’da sinterlenen 5.5 numunesinin, rölatif yoğunluğu kendinden çok küçük olan daha düşük basınçla sinterlenmiş olan (50 MPa) 3.3 numunesinden daha düşük ışık geçirgenliği sergiliyor olması bu durumla açıklanabilir. Wang ve arkadaşları [46], dış basınç altında yoğunlaşmanın sürünme veya süperplastik deformasyonun bir benzeri olarak kabul edilebilir olduğunu, genellikle süperplastik deformasyonunun tane sınırı kayması aracılığıyla gerçekleştiğini ve tane sınırı difüzyonu veya dislokasyonun tane sınırından tırmanması tarafından karşılanabileceğini, daha yüksek gerilmelerin dislokasyon mekanizmasını kolaylaştırdığını belirtmişlerdir [46].

Basıncın 10MPa’dan 30MPa’a çıkması ile tanelerin neredeyse iki katına yakın büyüme gerçekleştirirken, porları yapıdan uzaklaştıramayacak kadar hızlı bir tane sınırı difüzyonuna neden olduğu ve uzaklaştıramayan gözeneklerin tane içlerinde hapsolarak, ışık geçirgenliğinde düşüşe sebep olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 6.23 : Farklı önbasınçlarda 1300 °C’de 40 dakika sinterlenmiş katkısız Y_2O_3 numunelere ait ışık geçirgenliği değerleri.

Kod	Önbasınç (MPa)	550 nm’de doğrusal ışık geçirgenliği (%)	680 nm’de doğrusal ışık geçirgenliği (%)	1100 nm’de doğrusal ışık geçirgenliği (%)	2000 nm’de doğrusal ışık geçirgenliği (%)
5.1	10	58,70	62,50	70,10	76,70
5.2	30	58,10	60,10	68,40	70,20
3.3	50	38,80	42,20	46,30	51,10
5.3	70	18,70	22,50	27,50	32,50
5.5	100	17,50	20,70	24,30	28,10



Şekil 6.27 : Farklı önbasınçlarda 1300 °C’de 40 dakika sinterlenen katkısız Y_2O_3 seramiklerine ait ışık geçirgenliği değerleri.

Wang ve arkadaşlarının [46] spinelin SPS ile sinterlenmesi üzerine yaptıkları çalışmada da benzer bir şekilde basıncın artışıyla ışık geçirgenliklerinde ciddi bir düşüş gözlenmiş ve bu düşüş uygulanan yüksek basıncın yapıda oluşturduğu artmış dislokasyon hareketlerine bağlanmıştır.

6.4.6 Sertlik ve kırılma tokluğu analizi

Çizelge 6.24’de 5.set deneylerde elde edilen numunelerin sertlik değerleri 6,53 ile 8,32 GPa arasında, kırılma tokluğu değerleri ise 0,97 ile 1,25 MPa.m^{1/2} arasında değişmekte olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 6.24 : Farklı önbasıncılarda 1300 °C’de 40 dakika sinterlenmiş katkısız Y₂O₃ numunelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

Kod	Önbasıncı (MPa)	Vickers mikro sertlik (GPa)	K _{ic} (MPa.m ^{1/2})
5.1	10	8,32±0,18	1,25±0,031
5.2	30	7,56±0,16	1,20±0,024
3.3	50	7,01±0,26	1,14±0,021
5.4	70	6,87±0,14	1,10±0,027
5.5	100	6,53±0,11	0,97±0,020

Whiffen ve arkadaşları [130], 100 MPa’da spark plazma sinterleme ile ürettikleri %100 rölatif yoğunluğa ulaşmış Y₂O₃ seramikler için 0,90 MPa.m^{1/2} değerinde kırılma tokluğu bildirmişlerdir. Çalışmamızda aynı basınçla elde ettiğimiz numunede, %100’den daha düşük (%99,6) rölatif yoğunluk elde edilmiş olmasına rağmen, daha küçük taneli mikroyapıya ulaşabilmemiz sebebiyle daha yüksek bir kırılma tokluğu elde edildiği görülmektedir.



7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında nanoboyutlu yüksek safiyette Y_2O_3 tozlarından hareketle, SPS tekniği ile farklı spark plazma sinterleme sıcaklıkları ve süreleri, farklı molar yüzdelerde La_2O_3 katkıları ve farklı sinterleme ön basınçları ile transparan polikristalin Y_2O_3 seramiklerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Malzemeler 50 mm çapında ve 1,5 mm yüksekliğinde üretilmiştir. Kalıp hazırlanırken grafit folyo veya karbon kirliliğini engellemek için Mo kaplı grafit folyo kullanılmıştır. Üretilen malzemelerin; XRD faz analizleri gerçekleştirilmiş, yoğunluk ölçümleri ve ışık geçirgenliği ölçümleri yapılmış, mikroyapı ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

Tezin amacı ve kapsamı doğrultusunda yapılan çalışmaların genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

- Katkısız Y_2O_3 tozları, grafit folyo ile hazırlanan kalıpta üç basamaklı sıcaklık ve iki basamaklı basınç profili ile; 50 MPa başlangıç basıncıyla, oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar 100 °C/dk, 600 °C'den 1000 °C'ye 25 °C/dk ısıtma hızıyla yükselerek, 1000 °C'de 5 dakika bekleme yapılmış ve basınç 100 MPa'a yükseltilmiş, 1000 °C'den sinterlenme sıcaklıklarına kadar ise 10 °C /dk ısıtma hızıyla gelinerek 35 dakika sinterlenmiştir.
- Grafit folyo kullanılarak, katkısız olarak 1200-1350 °C aralığında 35 dakika sinterlenmiş seramiklerin tüm sıcaklık değerlerinde tek fazlı Y_2O_3 seramiklerinden oluştuğu, yapıların 41-1105 kart nosuna uygun kübik tek fazlı Y_2O_3 oldukları belirlenmiştir.
- Grafit folyo kullanılarak, katkısız olarak 1200-1350 °C aralığında 35 dakika sinterlenmiş seramiklerin rölatif yoğunluk değerlerinin artan sinterleme sıcaklığıyla arttığı ışık geçirgenliği için hedeflenen rölatif yoğunluk değeri olan %99'un üzerine çıkmadığı 1350 °C sinterlemede en yüksek değeri olan %98,5 değerine ulaşabildiği belirlenmiştir.
- Grafit folyo kullanılan, katkısız olarak 1200-1350 °C aralığında 35 dakika sinterlenmiş seramiklerin tane boyutları artan sıcaklıkla artarak, 1350 °C'de

sinterlenen numunelerde en yüksek ortalama tane boyutu değeri 712 nm'ye ulaşmıştır. Mikroyapıdaki değişimler yoğunluk sonuçlarıyla uyumludur. Artan sinterleme sıcaklığı ile mikroyapıdaki porların azaldığı tespit edilmiştir.

- Grafit folyo kullanılan, katkısız olarak 1200 ve 1250 °C'de 35 dakika sinterlenmiş seramikler düşük rölatif yoğunlukları sebebiyle opak bir görüntüye sahipken, 1300 °C ve 1350°C'de sinterlenmiş numuneler artan sıcaklıkla artan ışık geçirgenliği sergilemiş, 1350 °C'de sinterlenmiş numuneler görünür bölgede 550 nm'de %54,6, 680 nm'de %58,7 ve kızılötesi bölgede artarak 2000 nm'de %71,7 doğrusal ışık geçirgenliği ile en yüksek değerine ulaşmıştır.
- Grafit folyo kullanılan ve katkısız olarak 35 dakika sinterlenmiş seramiklerin, en yüksek sertlik değeri 7,87 GPa, en yüksek kırılma tokluğu değeri ise 1,12 MPa.m^{1/2} olarak 1200 °C'de sinterlemede elde edilirken, en yüksek ışık geçirgenliği değerine ulaşılan 1350 °C'de sinterlenmiş numunelerde 6,51 GPa sertlik ve 0,98 MPa.m^{1/2} kırılma tokluğu değeri ölçülmüştür.
- Mo kaplı grafit folyo kullanılan ve katkısız olarak 1200 °C -1350 °C aralığında 35 dakika sinterlenmiş seramiklerin XRD faz analizlerinde ikincil bir faza rastlanmamıştır.
- Mo kaplı grafit folyo kullanılan ve katkısız olarak 1200 °C -1350 °C aralığında 35 dakika sinterlenmiş seramiklerin, grafit folyo kullanılan ve aynı şartlarda hazırlanan seramiklere kıyasla; rölatif yoğunluk değerinin %0,1 iyileşme ile 1350°C'de 35 dakika sinterlenmiş numunede %98,6'ya ulaştığı, 600 nm'lik benzer ortalama tane boyutuna sahip mikroyapı ile sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinin ise sırasıyla 7,89 GPa ve 1,12 MPa.m^{1/2} olduğu belirlenmiştir. Işık geçirgenliğinde görünür bölgede birbirine yakın olmakla birlikte kızılötesi bölgede daha iyi ışık geçirgenlik gözlenmiş, 1680 nm'de %74,1 ışık geçirgenliği ile en yüksek değerine ulaşmıştır. Işık geçirgenliğindeki az miktardaki bu iyileşme, mikroyapıda azalan porozite ve az miktarda artan yoğunlukla ilişkilidir.
- Katkısız Y₂O₃ tozlarının, grafit folyo ile hazırlanan kalıpta üç basamaklı sıcaklık ve iki basamaklı basınç profili ile; 50 MPa başlangıç basıncıyla, oda

sıcaklığından 600 °C'ye kadar 100 °C/dk, 600 °C'den 1000 °C'ye 25 °C/dk ısıtma hızıyla yükselerek, 1000 °C'de 5 dakika bekleme yapılmıştır ve basınç 100 MPa'a yükseltilmiş, 1000 °C'den 1300 °C sinterlenme sıcaklıklarına kadar ise 10 °C /dk ısıtma hızıyla gelinerek 1300 °C'de 15-45 dakika arasındaki farklı sinterleme sürelerinde sinterlenmesi ile elde edilen seramiklerde ikincil bir faz oluşmadığı belirlenmiştir.

- Katkısız olarak 1300 °C'de 15-45 dakika arasında farklı sürelerde sinterlenen seramiklerde, sinterleme süresinin artmasıyla rölatif yoğunluk değerlerinde artış gözlenmiş, 45 dakikalık sinterlemede %99,1 değerine ulaşılmıştır.
- Katkısız olarak 1300 °C'de 15-45 dakika arasında farklı sürelerde sinterlenen seramiklerde, genel olarak sinterleme süresinin artmasıyla çekilme aralıklarının ve genleşme aralıklarının hemen hemen aynı olduğu, 40 dakika sinterlemeden sonra genleşmelerin ortadan kalktığı, 45 dakika sinterlemede 15 dakika sinterlemeye göre çekilme miktarının %28 arttığı belirlenmiştir.
- Katkısız olarak 1300 °C'de 15-45 dakika arasında farklı sürelerde sinterlenen seramiklerde, 15-40 dakikası sinterlemelerde tane boyutu 200-600 nm aralığında iken, 45 dakika sinterlemede ortalama tane boyutunun 1,29 µm'ye yükseldiği belirlenmiştir.
- Katkısız olarak 1300 °C'de 45 dakika sinterlenen seramiklerde rölatif yoğunluktaki artış ile ışık geçirgenliğinde görünür bölgede 680 nm'de %63,9, kızılötesi bölgede 2000 nm'de %78,2 ile en yüksek geçirgenlik değerleri elde edilmiştir. Katkısız olarak 1300 °C'de 15-45 dakika arasında farklı sürelerde sinterlenen seramiklerde, sertlik değerlerinin sırasıyla 6,48 ile 7,92 GPa arasında, kırılma tokluğu değerlerinin ise sırasıyla 0,91 ile 1,20 MPa.m^{1/2} arasında olduğu belirlenmiştir.
- Farklı konsantrasyonlarda La₂O₃ katkısı ile Lantan katkılı Y₂O₃ seramiklerinin üretiminde, sinterleme sıcaklığı ve süresi en yüksek rölatif yoğunluk (%99,1), en yüksek ışık geçirgenliği (2000 nm'de %78,2) ve en yüksek kırılma tokluğu (1,20 MPa.m^{1/2}) değerlerine ulaşılan 1300 °C sinterleme sıcaklığı ve 45 dakikada sinterleme süresi olarak belirlenmiş, bu sıcaklık ve sürede aynı üç basamaklı sıcaklık (100 °C/dk, 25 °C/dk, 10°C/dk) ve iki basamaklı basınç

sistemi (50 MPa-100 MPa) uygulanarak molce %4, %7 ve %10 La_2O_3 katkılı Y_2O_3 seramikleri üretilmiştir.

- Farklı konsantrasyonlarda La_2O_3 katkısı ile üretilen üç malzemede de ikincil faza rastlanmamış ve tüm fazların kübik Y_2O_3 fazında olduğu gözlenmiştir. La^{+3} atom yarıçapının (1,03 Å), Y^{+3} atom yarıçapından (0,90 Å) daha büyük olmasından kaynaklı olduğu düşünülen difraksiyon piklerinin daha düşük açılara ötelendiği gözlenmiştir. Hesaplanan kafes parametreleri değerlendirildiğinde, katkı oranının arttırılması ile kafes parametresinin 1,059 nm'den 1,069 nm'ye yükseldiği sonucu ile La_2O_3 katkısının Y_2O_3 kafesinde distorsiyona sebep olduğu belirlenmiştir.
- Farklı konsantrasyonlarda La_2O_3 katkısı ile üretilen seramiklerde katkı miktarının arttırılması ile kristalografik yoğunluk 5,024 g/cm³'den 5,203 g/cm³'e yükselmiş, %7 mol La_2O_3 katkısı ile en yüksek rölatif yoğunluk değeri olan %99,7'ye ulaşılmıştır. Katkı oranının %10'a yükselmesi ile rölatif yoğunlukta %99,4 değerine düşüş gözlenmiştir.
- La_2O_3 katkısı %7 mol'e kadar arttırıldığında, çekilmelerin daha yüksek sıcaklıklarda başlayıp daha yüksek sıcaklıklara kadar sürdüğü, %7 mol katkılama ile çekilme miktarının %17,5 arttığı gözlenmiştir. Katkısız Y_2O_3 numunede 1,29 µm olan ortalama tane boyutunun %7 mol katkılama ile 480 nm'ye düşmesi, bu uzun süreli yoğunlaşma sürecinin tane büyümesini geciktirerek tane büyümesini önlediğini göstermektedir. Tane büyümesinin geciktirilmesi durumu belli bir katkı oranına kadar geçerli olmuş, La_2O_3 konsantrasyonu molce %10 olduğunda, tane irileşmesinin yeniden oluştuğu belirlenmiştir.
- En yüksek ışık geçirgenlik değeri 680 nm'de %71,9 ve 2000 nm'de %82,3 olarak %7 mol La_2O_3 katkılı Y_2O_3 seramiklerinde elde edilmiştir. Bu değer teorik ışık geçirgenliğinin %99,7'sine karşılık gelmekte olup, teorik ışık geçirgenliği değerinin %0,3'ünden daha fazla sapma olmayan malzemeler sağlamıştır. La_2O_3 katkı miktarı arttıkça %7 mol katkısına kadar ışık geçirgenliğinde artış görülmekteyken, katkı miktarı %10 mole yükseltildiğinde geçirgenlik değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. %7 mol katkıya kadar tane büyümesinin bastırılmasına rağmen ışık geçirgenliğinde artış görülmesi, La_2O_3

katkısının oluşan katıeriyeiğın tane sınırı hareketini yavaşlatarak, yoğunlaşma sürecince gözeneklerin bertaraf edilebilmesine imkân sağlayacak şekilde tane büyümesini geciktirebilmiş olabilmesine bağlanmıştır. Porozitenin azalmasının tanelerin büyümesinden çok daha etkin bir şekilde ışıık geçirgenliğini arttırdığı düşünölmektedir.

- La_2O_3 katkılı Y_2O_3 seramiklerinde en yüksek sertlik değeri 7,21 GPa ile %7 mol La_2O_3 katkısında elde edilmiş, aynı koşullarda katkısız sinterlenen seramiğe göre sertlikte %11,3'lük bir artış belirlenmiştir.
- La_2O_3 katkılı Y_2O_3 seramiklerin kırık yüzey analizlerinden La_2O_3 katkısı ile kırılma modunun taneler arası kırılmadan, tane içi kırılma moduna döndüğü belirlenmiştir.
- Katkısız olarak 1300 °C'de 40 dakikada farklı önbasınçlarda (10-30-50-70-100 MPa) sinterlenerek üretilmiş Y_2O_3 seramiklerinden, 100 MPa önbasınç ve 100 MPa sonbasınçla sinterleme yapılmış olan numunede %99,6 rölâtif yoğunluğa ulaşılmıştır. En yüksek çekilmenin de gözleendiği bu seramik malzemede, 50 MPa önbasınç 100 MPa son basınçla sinterlenenlere göre; çekilme başlangıç sıcaklığının 86°C, bitiş sıcaklıklarının ise 32°C düştüğü belirlenmiştir.
- Katkısız olarak 1300 °C'de 40 dakikada farklı önbasınçlarda (10-30-50-70-100 MPa) sinterlenerek üretilmiş Y_2O_3 seramiklerinde; önbasıncın 10 MPa'dan 70 MPa'a çıkması ile tanelerin neredeyse iki katına yakın büyüme gerçekleştirdiği belirlenmiştir. 30 MPa önbasınçta tane büyümesinin, porları yapıdan uzaklaştıramayacak kadar hızlı bir tane sınırı difüzyonuna neden olduğu ve uzaklaştıramayan gözeneklerin tane içlerinde hapsolarak, ışıık geçirgenliğinde düşüşe sebep olduğu düşünölmektedir. Önbasıncın 50 MPa'dan 100 MPa'a artması ile ortalama tane boyutlarında çok fazla bir değışim olmadığı, porozitenin azalmış olmasına rağmen ışıık geçirgenliğinde düşüşün devam ettiği tespit edilmiştir. Yüksek basınçtan kaynaklanan gerilmelerin sebep olduğu dislokasyonların buna sebep olduğu, daha gözenekli olan 50 MPa önbasınçla sinterlenmiş seramiklerde bu dislokasyonların gözenekler tarafından engellenmesi sebebiyle ışıık geçirgenliğinin daha yüksek olduğu düşünölmektedir.

- İki basamaklı basınç sistemi ile sinterlenen numuneler içinde en yüksek sertlik değeri 8,32 GPa'a, en yüksek kırılma tokluğu $1,25 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değerine 10 MPa önbasınçta sinterleme ile ulaşılmıştır.
- Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, teorik ışık geçirgenliğinin %99,7 sine karşılık gelen geçirgenlikte transparan polikristalin Y_2O_3 seramiklerinin spark plazma sinterleme yöntemi ile üretimi başarı ile gerçekleştirilmiştir. La_2O_3 katkısının %7 mol konsantrasyonuna kadar Y_2O_3 sinterlenmesinde tane büyümesini bastırarak daha küçük taneli, ve daha az gözenekli seramiklerin üretimine imkan vererek, ışık geçirgenliği özelliklerini iyileştirdiği belirlenmiştir. İki basamaklı basınç sistemi kullanarak, tek basamaklı basınç sistemine kıyasla daha üstün ışık geçirgenliği ve mekanik özelliklere ulaşılabildiği tespit edilmiştir.
- Gelecekte yapılacak çalışmalarda, La_2O_3 katkılı seramiklerde yoğunlaşma kinetiği analizi yapılarak difüzyon mekanizmaları netleştirilebilir. Isıtma hızının sinterlenme özelliklerine etkisi incelenebilir. Deneysel tasarım metodları kullanılarak, sinterleme parametrelerinin optimizasyonu sağlanabilir. Çift basamaklı basınç sistemi kullanılarak 10 MPa önbasınç ile %7 mol La_2O_3 katkılı Y_2O_3 seramiklerinin SPS sisteminde üretimi gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **J. K. Guo, J. Li, ve H. M. Kou**, (2017), “Advanced Ceramic Materials”, içinde *Modern Inorganic Synthetic Chemistry: 2.Baskı*, Elsevier Inc., ss. 463-492. doi: 10.1016/B978-0-444-63591-4.00017-3.
- [2] **I. G. Crouch, G. V. Franks, C. Tallon, S. Thomas, ve M. Naebe**, (2017), “Glasses and ceramics”, içinde *The Science of Armour Materials*, Elsevier, ss. 331-393. doi: 10.1016/b978-0-08-100704-4.00007-4.
- [3] **V. Lupei, A. Lupei, ve A. Ikesue**, (2008), “Transparent polycrystalline ceramic laser materials”, *Opt Mater (Amst)*, c. 30, sy 11, ss. 1781-1786, doi: 10.1016/j.optmat.2008.03.003.
- [4] **J. Sanghera, S. Bayya**, (2011), “Transparent ceramics for high-energy laser systems”, *Opt Mater (Amst)*, c. 33, sy 3, ss. 511-518, doi: 10.1016/j.optmat.2010.10.038.
- [5] **S. F. Wang, J. Zhang**, (2013). “Transparent ceramics: Processing, materials and applications”, *Progress in Solid State Chemistry*, c. 41, sy 1-2. Elsevier Ltd, ss. 20-54, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002.
- [6] **K. Serivalsatit, B. Kokuoz, B. Yazgan-Kokuoz, M. Kennedy, ve J. Ballato**, (2010). “Synthesis, processing, and properties of submicrometer-grained highly transparent yttria ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 93, sy 5, ss. 1320-1325, May. 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.03601.x.
- [7] **R. C. Anderson**, (1970), “Thoria and Yttria”, *Refractory Materials*, c.5, sy 2, ss. 1-40, doi: 10.1016/b978-0-12-053302-2.50010-6.
- [8] **H. A. Badehian, H. Salehi, ve M. Ghoohestani**, (2013), “First-principles study of elastic, structural, electronic, thermodynamical, and optical properties of Yttria (Y₂O₃) ceramic in cubic phase”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 96, sy 6, ss. 1832-1840, Haz. 2013, doi: 10.1111/jace.12259.
- [9] **H. Eilers**, (2007), “Fabrication, optical transmittance, and hardness of IR-transparent ceramics made from nanophase yttria”, *J Eur Ceram Soc*, c. 27, sy 16, ss. 4711-4717, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.04.006.
- [10] **L. Letue, J. Petit, M. H. Ritti, S. Lalanne, ve S. Landais**, (2017). “Sintering and annealing effects on undoped yttria transparent ceramics”, *Mater Chem Phys*, c. 194, ss. 302-307, Haz. 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.03.046.
- [11] **W. H. Rhodes ve G. C. Wei**, (1991), “Lamp Envelopes”, içinde *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, Elsevier, ss. 273-276. doi: 10.1016/b978-0-08-034720-2.50076-9.

- [12] **G. C. Wei**, (2005), “Transparent ceramic lamp envelope materials”, içinde *Journal of Physics D: Applied Physics*, Eyl. 2005, ss. 3057-3065. doi: 10.1088/0022-3727/38/17/S07.
- [13] **Y. Xu, X. Mao**, (2017). “Fabrication of transparent yttria ceramics by alcoholic slip-casting”, *Ceram Int*, c. 43, sy 12, ss. 8839-8844, Ağu. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint. 04.017.
- [14] **G. C. Wei**, (2009), “Transparent ceramics for lighting”, *J Eur Ceram Soc*, c. 29, sy 2, ss. 237-244, Oca. 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.018.
- [15] **R. M. German**, (2014), “Rapid Heating Approaches”, içinde *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*, Elsevier, ss. 387-412. doi: 10.1016/b978-0-12-401682-8.00012-4.
- [16] **L. Zhang, Y. Ben** (2017), “Low temperature-sintering and microstructure of highly transparent yttria ceramics”, *J Alloys Compd*, c. 695, ss. 2580-2586, Şub. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.11.164.
- [17] **R. S. Razavi, M. Ahsanzadeh-Vadeqani, M. Barekat, M. Naderi, S. H. Hashemi, ve A. K. Mishra**, (2016). “Effect of sintering temperature on microstructural and optical properties of transparent yttria ceramics fabricated by spark plasma sintering”, *Ceram Int*, c. 42, sy 6, ss. 7819-7823, May. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint. 02.013.
- [18] **H. Mingsheng, J. Li, H. Lin, ve L. Long**, “Fabrication of Transparent Polycrystalline Yttria Ceramics by Combination of SPS and HIP” *Journal of Rare Earths*, c. 24, özel sayı, ss. 222, Aralık 2006.
- [19] **R. Chaim, A. Shlayer, ve C. Estournes**, (2009), “Densification of nanocrystalline Y_2O_3 ceramic powder by spark plasma sintering”, *Journal of European Ceramic Soc*, c. 29, sy 1, ss. 91-98, Oca. 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.043.
- [20] **H. Zhang, B. N. Kim, K. Morita, H. Yoshida, K. Hiraga, ve Y. Sakka**, (2011), “Fabrication of transparent yttria by high-pressure spark plasma sintering”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 94, sy 10, ss. 3206-3210, Eki. 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04789.x.
- [21] **H. Yoshida, K. Morita**, (2008), “Densification of nanocrystalline yttria by low temperature spark plasma sintering”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 91, sy 5, ss. 1707-1710, May. 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02337.x.
- [22] **L. Zhang, Y. Ben**, (2017), “Low temperature-sintering and microstructure of highly transparent yttria ceramics”, *J Alloys Compd*, c. 695, ss. 2580-2586, Şub. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.11.164.
- [23] **R. Marder, R. Chaim, G. Chevallier, ve C. Estournès**, (2011), “Effect of 1wt% LiF additive on the densification of nanocrystalline Y_2O_3 ceramics by spark plasma sintering”, *J Eur Ceram Soc*, c. 31, sy 6, ss. 1057-1066, Haz. 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.032.
- [24] **X. Hou, S. Zhou, Y. Li, ve W. Li**, (2010), “Effect of ZrO_2 on the sinterability and spectral properties of $(Yb_{0.05}Y_{0.95})_2O_3$ transparent ceramic”, *Opt Mater (Amst)*, c. 32, sy 9, ss. 920-923, doi: 10.1016/j.optmat.2010.01.024.

- [25] **L. Jin, G. Zhou, S. Shimai, J. Zhang, ve S. Wang**, (2010), “ZrO₂-doped Y₂O₃ transparent ceramics via slip casting and vacuum sintering”, *J Eur Ceram Soc*, c. 30, sy 10, ss. 2139-2143, Ağu. 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.004.
- [26] **L. Gan, Y. J. Park, H. Kim, J. M. Kim, J. W. Ko, ve J. W. Lee**, (2017), “The effects of the temperature and pressure on ZrO₂-doped transparent yttria ceramics fabricated by a hot-pressing method”, *Opt Mater (Amst)*, c. 71, ss. 109-116, Eyl. 2017, doi: 10.1016/j.optmat.2016.05.014.
- [27] **L. Zhang, Z. Huang, ve W. Pan**, (2015), “High transparency Nd: Y₂O₃ ceramics prepared with La₂O₃ and ZrO₂ additives”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 98, sy 3, ss. 824-828, 2015, doi: 10.1111/jace.13354.
- [28] **L. Gan, Y. J. Park, L. L. Zhu, H. N. Kim, J. W. Ko, ve J. W. Lee**, (2018), “Highly transparent Nd-doped yttria ceramics fabricated by hot pressing with ZrO₂ and La₂O₃ as sintering additives”, *J Alloys Compd*, c. 763, ss. 192-198, Eyl. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.05.304.
- [29] **W. H. Rhodes, E. A. Trickett, ve G. C. Wei**, “Transparent Polycrystalline Lanthana-Doped Yttria”. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/>
- [30] **W. H. Rhodes, G. C. Wei, ve E. A. Trickett**, “Lanthana-doped yttria: a new infrared window material”. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/>
- [31] **W. J. Tropf ve D. C. Harris**, “Mechanical, thermal, and optical properties of yttria and lanthana-doped yttria”. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/>
- [32] **G. C. Wei, C. Brecher, ve W. H. Rhodes**, “Effect of point defects on high-temperature optical properties in transparent polycrystalline lanthana-doped yttria”. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/>
- [33] **X. Mao, X. Li, M. Feng, J. Fan, B. Jiang, ve L. Zhang**, (2015), “Cracks in transparent La-doped yttria ceramics and the formation mechanism”, *J Eur Ceram Soc*, c. 35, sy 11, ss. 3137-3143, Eki. 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.04.034.
- [34] **H. Tripathi, S. Kumar, S. Kumari, S. Bhardwaj, A. Gupta, ve J. Datt Sharma**, (2023), “Effect of sintering additives on Y₂O₃ ceramic: Synthesis, structural, morphological, and optical properties investigations”, *Mater Today Proc*, 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.02.352.
- [35] **Q. Yi, S. Zhou, H. Teng, H. Lin, X. Hou, ve T. Jia**, (2012), “Structural and optical properties of Tm:Y₂O₃ transparent ceramic with La₂O₃, ZrO₂ as composite sintering aid”, *J Eur Ceram Soc*, c. 32, sy 2, ss. 381-388, Şub. 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.09.015.

- [36] **X. Hou, S. Zhou, T. Jia, H. Lin, ve H. Teng**, (2011), “Investigation of up-conversion luminescence properties of RE/Yb co-doped Y_2O_3 transparent ceramic (RE=Er, Ho, Pr, and Tm)”, *Physica B Condens Matter*, c. 406, sy 20, ss. 3931-3937, Eki. 2011, doi: 10.1016/j.physb.2010.10.090.
- [37] **W. Nengli, Z. Xiyan**, (2010), “Synthesis of La^{3+} and Nd^{3+} co-doped yttria nanopowder for transparent ceramics by oxalate precipitation method”, *Journal of Rare Earths*, c. 28, sy 2, ss. 232-236, 2010, doi: 10.1016/S1002-0721(09)60086-7.
- [38] **W. J. Li, S. Zhou**, (2010), “Synthesis and spectral properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped yttria 2 μm transparent ceramics”, *Mater Lett*, c. 64, sy 12, ss. 1344-1346, Haz. 2010, doi: 10.1016/j.matlet.2010.03.050.
- [39] **H. Yoshida, K. Morita**, (2011), “Low-temperature spark plasma sintering of yttria ceramics with ultrafine grain size”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 94, sy 10, ss. 3301-3307, Eki. 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04583.x.
- [40] **L. An, A. Ito, ve T. Goto**, (2012), “Transparent yttria produced by spark plasma sintering at moderate temperature and pressure profiles”, *J Eur Ceram Soc*, c. 32, sy 5, ss. 1035-1040, May. 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.023.
- [41] **Y. Huang, D. Jiang, J. Zhang, ve Q. Lin**, (2009), “Fabrication of transparent lanthanum-doped yttria ceramics by combination of two-step sintering and vacuum sintering”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 92, sy 12, ss. 2883-2887, Ara. 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03312.x.
- [42] **J. Mouzon, A. Maitre, L. Frisk, N. Lehto, ve M. Odén**, (2009), “Fabrication of transparent yttria by HIP and the glass-encapsulation method”, *J Eur Ceram Soc*, c. 29, sy 2, ss. 311-316, Oca. 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.022.
- [43] **N. Saito, S.-I. Matsuda, ve T. Ikegami**, (1998), “Fabrication of Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature Using Carbonate-Derived Powder” *J. Am. Ceram. Soc*, c. 81, sy 8, ss. 2023–2028, Agu. 1998.
- [44] **B. Ahmadi, S. R. Reza, M. Ahsanzadeh-Vadeqani, ve M. Barekat**, (2016), “Mechanical and optical properties of spark plasma sintered transparent Y_2O_3 ceramics”, *Ceram Int*, c. 42, sy 15, ss. 17081-17088, Kas. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.07.218.
- [45] **E. Irom, M. Zakeri, ve A. S. A. Hossein Zadeh**, (2018), “Effect of annealing process on IR transmission and mechanical properties of spark plasma sintered Yttria”, *Ceram Int*, c. 44, sy 2, ss. 1668-1674, Şub. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.10.092.
- [46] **C. Wang ve Z. Zhao**, (2009), “Transparent MgAl_2O_4 ceramic produced by spark plasma sintering”, *Scr Mater*, c. 61, sy 2, ss. 193-196, Tem. 2009, doi: 10.1016/j.scriptamat.2009.03.039.

- [47] **A. Talimian, V. Pouchly, H. F. El-Maghraby, K. Maca, ve D. Galusek**, (2020), “Transparent magnesium aluminate spinel: Effect of critical temperature in two-stage spark plasma sintering”, *J Eur Ceram Soc*, c. 40, sy 6, ss. 2417-2425, Haz. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.02.012.
- [48] **H. Furuse vd.**, (2018), “Transparent ultrafine $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ laser ceramics fabricated by spark plasma sintering”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 101, sy 2, ss. 694-702, Şub. 2018, doi: 10.1111/jace.15232.
- [49] **M. Nanko ve K. Q. Dang**, (2014), “Two-step pulsed electric current sintering of transparent Al_2O_3 ceramics”, *Advances in Applied Ceramics*, c. 113, sy 2, ss. 80-84, Şub. 2014, doi: 10.1179/1743676113Y.0000000109.
- [50] **J. H. Lee, B. N. Kim, ve B. K. Jang**, (2021), “Fabrication of transparent Y_2O_3 ceramics by two-step spark plasma sintering”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 104, sy 11, ss. 5501-5508, Kas. 2021, doi: 10.1111/jace.17947.
- [51] **D. Salamon**, (2014), “Advanced Ceramics”, içinde *Advanced Ceramics for Dentistry*, Elsevier Inc., 2014, ss. 103-122. doi: 10.1016/B978-0-12-394619-5.00006-7.
- [52] **A. Goldstein, A. Krell, ve Z. Burshtein**, (2020), *Transparent ceramics : materials, engineering, and applications*, (1.bs.), Hoboken, New Jersey, JohnWiley & Sons, Inc., 2020.
- [53] **L. B. Kong, Y. Huang** “Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering Transparent Ceramics”. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: <http://www.springer.com/series/11054>
- [54] **R. Senthil Kumar, P. Biswas, R. Johnson, ve Y. R. Mahajan**, (2020), “Transparent Ceramics for Ballistic Armor Applications”, içinde *Handbook of Advanced Ceramics and Composites: Defense, Security, Aerospace and Energy Applications*, Springer International Publishing, 2020, ss. 435-457. doi: 10.1007/978-3-030-16347-1_12.
- [55] **D. R. Askeland ve P. P. Fulay**, (2011), “*The Science and Engineering of Materials*”, (6. bs.), Cengage Learning, USA.
- [56] **C. B. Carter ve M. G. Norton**, (2013). “*Ceramic Materials Science and Engineering*”, 2013. doi: 10.1007/978-1-4614-3523-5.
- [57] **M. W. Barsoum** (2003), “*Series in Materials Science and Engineering: Fundamentals of Ceramics*”, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, USA.
- [58] **W. D. Callister ve G. D. Rethwisch** (2014), “*Materials Science and Engineering: An Introduction*”, (9. bs.), John Wiley & Sons, Inc, USA.
- [59] **R. Apetz ve M. P. B. Van Bruggen**, (2003), “Transparent alumina: A light-scattering model”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 86, sy 3, ss. 480-486, 2003, doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03325.x.
- [60] **Y. Wang, R. Zhang**, (2019), “Light scattering by composition inhomogeneity and residual pores in LiAlON solid solution transparent ceramics”, *Ceram Int*, c. 45, sy 16, ss. 21029-21033, Kas. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.07.002.

- [61] **O. J. Akinribide, G. Mekgwe**, (2022). “A review on optical properties and application of transparent ceramics”, *Journal of Materials Research and Technology*, c. 21. Elsevier Editora Ltda, ss. 712-738, 01 Kasım 2022. doi: 10.1016/j.jmrt.2022.09.027.
- [62] **A. Krell, P. Blank, H. Ma, T. Hutzler, M. P. B. Van Bruggen, ve R. Apetz**, (2003), “Transparent sintered corundum with high hardness and strength”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 86, sy 1, ss. 12-18, 2003, doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03270.x.
- [63] **R. M. German**, (2014), “Sintering Practice”, içinde *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*, Elsevier, 2014, ss. 471-512. doi: 10.1016/b978-0-12-401682-8.00015-x.
- [64] **P. A. Tick, N. F. Borrelli, ve I. M. Reaney**, “The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials”. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: www.elsevier.nl/locate/optmat
- [65] **B. Apak**, (2011), “Spark Plazma Sinterleme Yöntemi İle Işık Geçirgenliğine Sahip Alümina Seramiklerinin Üretimi Ve Karakterizasyonu”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2011.
- [66] **J. Hostaša, F. Picelli, S. Hříbalová, ve V. Nečina**, (2021), “Sintering aids, their role and behaviour in the production of transparent ceramics”, *Open Ceramics*, c. 7, Eyl. 2021, doi: 10.1016/j.oceram.2021.100137.
- [67] **Z. Liu, A. Ikesue, ve J. Li**, (2021). “Research progress and prospects of rare-earth doped sesquioxide laser ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, c. 41, sy 7. Elsevier Ltd, ss. 3895-3910, 01 Temmuz 2021. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.026.
- [68] **R. S. Ukare, R. R. Kurzekar, G. D. Zade, ve S. J. Dhoble**, (2018). “Yttrium Oxide As An Engineering Material”, *Int. Journal of Current Engineering And Scientific Research*, c.5, sy 1, ss 173-181, ISSN (Çevrimiçi): 2394-0697.
- [69] **H. Okamoto**, (2011). “O-Y (Oxygen-Yttrium)”, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, c. 32, sy 6. Springer New York LLC, s. 574, 01 Aralık 2011. doi: 10.1007/s11669-011-9956-0.
- [70] **W. H. Rhodes**, (1995). “Phase Chemistry in the Development of Transparent Polycrystalline Oxides”, 1995. doi: 10.1016/B978-0-12-341834-0.50002-7.
- [71] **E. D. Palik**, (1998). *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press, 1998.
- [72] **R. J. Gaboriaud, F. Paumier, ve B. Lacroix**, (2016), “Disorder-order phase transformation in a fluorite-related oxide thin film: In-situ X-ray diffraction and modelling of the residual stress effects”, *Thin Solid Films*, c. 601, ss. 84-88, Şub. 2016, doi: 10.1016/j.tsf.2015.08.030.
- [73] **G. Busker, A. Chroneos, R. W. Grimes, ve I.-W. Chen**, (1999), “Solution Mechanisms for Dopant Oxides in Yttria”, *J. Am. Ceram. Soc.*, c. 82, sy. 6, ss. 1553–1159.

- [74] **I. C. Albayrak, S. Basu, A. Sakulich, O. Yeheskel, ve M. W. Barsoum**, (2010), “Elastic and mechanical properties of polycrystalline transparent yttria as determined by indentation techniques”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 93, sy 7, ss. 2028-2034, Tem. 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03669.x.
- [75] **L. Gan, Y. Park**, (2017), “Fabrication and properties of La₂O₃-doped transparent yttria ceramics by hot-pressing sintering”, *J Alloys Compd*, c. 695, ss. 2142-2148, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.11.059.
- [76] **L. Zhang , W. Pan**, (2015), “Structural and Thermo-Mechanical Properties of Nd: Y₂O₃ Transparent Ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 98, sy 10, ss. 3326-3331, Eki. 2015, doi: 10.1111/jace.13735.
- [77] **M. J. Weber**, (2003), *Handbook of optical materials*. CRC Press, LLC.
- [78] **D. C. Harris**, (1998) “Durable 3-5 mm transmitting infrared window materials”, *Infrared Physics & Technology*, c. 39, ss 185–201.
- [79] **A. M. Tsabit ve D. H. Yoon**, (2022). “Review on transparent polycrystalline ceramics”, *Journal of the Korean Ceramic Society*, c. 59, sy 1. Springer, 01 Ocak 2022. doi: 10.1007/s43207-021-00140-6.
- [80] **B. T. Kilbourn**, (1991), “Yttria”, içinde *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, Elsevier, 1991, ss. 521-522. doi: 10.1016/b978-0-08-034720-2.50143-x.
- [81] **K. Zhang, A. N. Kleit, A. Nieto**, (2017). “An economics strategy for criticality - Application to rare earth element Yttrium in new lighting technology and its sustainable availability”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, c. 77. Elsevier Ltd, ss. 899-915, 2017. doi: 10.1016/j.rser.2016.12.127.
- [82] **S. Sömiya, L. C. Dejonghe, M. N. Rahaman**, (2003). “Handbook of Advanced Ceramics” içinde Bölüm 4: Sintering of Ceramics, Elsevier, 2003.
- [83] **R. M. German**, (2014), “History of Sintering”, içinde *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*, Elsevier, 2014, ss. 13-40. doi: 10.1016/b978-0-12-401682-8.00002-1.
- [84] **R. M. German**, (2014), “Introduction”, içinde *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*, Elsevier, 2014, ss. 1-12. doi: 10.1016/b978-0-12-401682-8.00001-x.
- [85] **Castro H.R Ricardo, Benthem Klaus von**, (2013). *Sintering*, c. 35. içinde *Engineering Materials*, sy 35Springer Berlin Heidelberg, 2013. doi: 10.1007/978-3-642-31009-6.
- [86] **M. Tokita**, (2013), “Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications”, içinde *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties: Second Edition*, Elsevier Inc., 2013, ss. 1149-1177. doi: 10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5.
- [87] **Z. Shen, M. Nygren**, (2005). “Microstructural prototyping of ceramics by kinetic engineering: Applications of spark plasma sintering”, *Chemical Record*, c. 5, sy 3. ss. 173-184, 2005. doi: 10.1002/tcr.20043.

- [88] **R. M. German**, (2014), “Sintering With a Liquid Phase”, içinde *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*, Elsevier, 2014, ss. 247-303. doi: 10.1016/b978-0-12-401682-8.00009-4.
- [89] **S. Sarıdaş**, (2016), “Spark Plazma Sinterleme Yöntemi İle Işık Geçirgenliğine Sahip Magnezyum Alüminat Spinel Seramiklerinin Üretimi Ve Karakterizasyonu”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2016.
- [90] **J. W. Cahn**, (1962), “The impurity-drag effect in grain boundary motion”, *Acta Metallurgica*, c. 10, sy 9, ss. 789-798, Eyl. 1962, doi: 10.1016/0001-6160(62)90092-5.
- [91] **M. Nygren ve Z. Shen**, (2012), “Hot Pressing and Spark Plasma Sintering”, içinde *Ceramics Science and Technology*, Wiley-VCH, 2012, ss. 189-214. doi: 10.1002/9783527631957.ch8.
- [92] **R. M. German**, (2014), “Sintering With External Pressure”, içinde *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*, Elsevier, 2014, ss. 305-354. doi: 10.1016/b978-0-12-401682-8.00010-0.
- [93] **S. Grasso, Y. Sakka, ve G. Maizza**, (2009). “Electric current activated/assisted sintering (ECAS): A review of patents 1906-2008”, *Science and Technology of Advanced Materials*, c. 10, sy 5. 20 Kasım 2009. doi: 10.1088/1468-6996/10/5/053001.
- [94] **M. Tokita**, (2021), “Progress of spark plasma sintering (Sps) method, systems, ceramics applications and industrialization”, *Ceramics*, c. 4, sy 2, ss. 160-198, Haz. 2021, doi: 10.3390/ceramics4020014.
- [95] **Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, ve M. Ohyanagi**, (2006). “The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method”, *Journal of Materials Science*, c. 41, sy 3. ss. 763-777, Şubat 2006. doi: 10.1007/s10853-006-6555-2.
- [96] **B. N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, ve H. Yoshida**, (2009), “Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina”, *J Eur Ceram Soc*, c. 29, sy 2, ss. 323-327, Oca. 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.015.
- [97] **J. K. Thomas, C. T. Mathew, J. Koshy, ve S. Solomon**, (2017), “Influence of La^{3+} ion in the yttria matrix in improving the microhardness of infrared transparent nano $\text{La}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ sintered via hybrid heating”, *Journal of Advanced Ceramics*, c. 6, sy 3, ss. 240-250, Eyl. 2017, doi: 10.1007/s40145-017-0235-3.
- [98] **Y. Huang, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, ve Z. Huang**, (2010), “Sintering of transparent yttria ceramics in oxygen atmosphere”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 93, sy 10, ss. 2964-2967, Eki. 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03940.x.

- [99] **S. R. Podowitz, R. Gaumé, ve R. S. Feigelson**, (2010), “Effect of europium concentration on densification of transparent Eu:Y₂O₃ scintillator ceramics using hot pressing”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 93, sy 1, ss. 82-88, Oca. 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03350.x.
- [100] **D. Huo, Y. Zheng, X. Sun, X. Li, ve S. Liu**, (2012), “Preparation of transparent Y₂O₃ ceramic by slip casting and vacuum sintering”, *Journal of Rare Earths*, c. 30, sy 1, ss. 57-62, 2012, doi: 10.1016/S1002-0721(10)60639-4.
- [101] **J. Zhang, L. An, M. Liu, S. Shimai, ve S. Wang**, (2009), “Sintering of Yb³⁺:Y₂O₃ transparent ceramics in hydrogen atmosphere”, *J Eur Ceram Soc*, c. 29, sy 2, ss. 305-309, Oca. 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.006.
- [102] **R. Marder, R. Chaim, ve C. Estournès**, (2010), “Grain growth stagnation in fully dense nanocrystalline Y₂O₃ by spark plasma sintering”, *Materials Science and Engineering A*, c. 527, sy 6, ss. 1577-1585, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.msea.2009.11.009.
- [103] **M. A. A. Attia, S. Garroni**, (2015), “X-ray induced color change on dense yttria samples obtained by spark plasma sintering”, *Chem Phys Lett*, c. 618, ss. 108-113, Oca. 2015, doi: 10.1016/j.cplett.2014.11.009.
- [104] **M. Ahsanzadeh-Vadeqani, R. S. Razavi**, (2016), “Spark plasma sintering of zirconia-doped yttria ceramic and evaluation of the microstructure and optical properties”, *Ceram Int*, c. 42, sy 16, ss. 18931-18936, Ara. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.09.043.
- [105] **Wang, L. Zhang, H. Yang, J. Zhang, L. Wang, Q. Zhang**, (2016), “High optical quality Y₂O₃ transparent ceramics with fine grain size fabricated by low temperature air pre-sintering and post-HIP treatment”, *Ceram Int*, c. 42, sy 3, ss. 4238-4245, Şub. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.11.099.
- [106] **A. Fukabori, V. Chani, J. Pejchal, K. Kamada, A. Yoshikawa, T. Ikegami**, (2011), “Fundamental optical constants of Nd-doped Y₂O₃ ceramic and its scintillation characteristics”, içinde *Optical Materials*, Elsevier B.V., 2011, ss. 452-456. doi: 10.1016/j.optmat.2011.03.048.
- [107] **X. Hou, S. Zhou, T. Jia, H. Lin, H. Teng**, (2011), “Investigation of up-conversion luminescence properties of RE/Yb co-doped Y₂O₃ transparent ceramic (RE=Er, Ho, Pr, and Tm)”, *Physica B Condens Matter*, c. 406, sy 20, ss. 3931-3937, Eki. 2011, doi: 10.1016/j.physb.2010.10.090.
- [108] **H. R. Khosroshahi, H. Ikeda**, (2012), “Effect of cation doping on mechanical properties of yttria prepared by an optimized two-step sintering process”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 95, sy 10, ss. 3263-3269, Eki. 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05379.x.
- [109] **P. L. Chen, I. W. Chen**, (1996), “Grain boundary mobility in Y₂O₃: Defect mechanism and dopant effect”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 79, ss.1801-1809, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb07998.x>.

- [110] **K. Katayama, H. Osawa, T. Akiba, H. Yanagida**, (1990), “Sintering and electrical properties of CaO-doped Y_2O_3 ”, *J Eur Ceram Soc*, c. 6, sy 1, ss. 39-45, Oca. 1990, doi: 10.1016/0955-2219(90)90033-C.
- [111] **K. Katayama, H. Osawa, T. Akiba, K. Urabe, H. Yanagida**, (1990). “Sintering of yttrias with addition of divalent metal oxide and water vapour pressure dependence of their electrical conductivity”, 1990.
- [112] **D. Yin, J. Wang, M. Ni, P. Liu, Z. Dong, D. Tang**, (2021), “Fabrication of highly transparent y_2o_3 ceramics with cao as sintering aid”, *Materials*, c. 14, sy 2, ss. 1-8, Oca. 2021, doi: 10.3390/ma14020444.
- [113] **X. H. Wang, P. L. Chen, I. W. Chen**, (2006), “Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, $I. Y_2O_3$ ”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 89, sy 2, ss. 431-437, Şub. 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00763.x.
- [114] **M. Kodo, K. Soga, H. Yoshida, T. Yamamoto**, (2010), “Doping effect of divalent cations on sintering of polycrystalline yttria”, *J Eur Ceram Soc*, c. 30, sy 13, ss. 2741-2747, Eki. 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.028.
- [115] **M. Kodo, K. Soga, H. Yoshida, ve T. Yamamoto**, (2009). “Low temperature sintering of polycrystalline yttria by transition metal ion doping”, 2009.
- [116] **H. Yoshida, M. Kodo, K. Soga, ve T. Yamamoto**, (2012), “Doping effect on sinterability of polycrystalline yttria: From the viewpoint of cation diffusivity”, *J Eur Ceram Soc*, c. 32, sy 12, ss. 3103-3114, Eyl. 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.010.
- [117] **W. H. Rhodes**, (1981), “Controlled Transient Solid Second-Phase Sintering of Yttria”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 64, sy 1, ss. 13-19, 1981, doi: 10.1111/j.1151-2916.1981.tb09551.x.
- [118] **M. Kindelmann, K. Ran**, (2021), “Segregation-controlled densification and grain growth in rare earth-doped Y_2O_3 ”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 104, sy 10, ss. 4946-4959, Eki. 2021, doi: 10.1111/jace.17907.
- [119] **X. Li, X. Mao, M. Feng, S. Qi, B. Jiang, ve L. Zhang**, (2016), “Fabrication of transparent La-doped Y_2O_3 ceramics using different La_2O_3 precursors”, *J Eur Ceram Soc*, c. 36, sy 10, ss. 2549-2553, Ağu. 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.03.024.
- [120] **Y. Huang, D. Jiang, J. Zhang, ve Q. Lin**, (2009), “Fabrication of lanthanum doped yttria transparent ceramics”, *Chinese Science Bulletin*, c. 54, sy 12, ss. 2143-2146, Haz. 2009, doi: 10.1007/s11434-009-0131-5.
- [121] **X. Cheng, C. Yuan, N. R. Green, ve P. A. Withey**, (2013), “Sintering mechanisms of Yttria with different additives”, *Ceram Int*, c. 39, sy 5, ss. 4791-4799, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.11.069.
- [122] **Y. Huang, D. Jiang, J. Zhang, ve Q. Lin**, “Precipitation synthesis and sintering of lanthanum doped yttria transparent ceramics”, *Opt Mater (Amst)*, c. 31, sy 10, ss. 1448-1453, 2009, doi: 10.1016/j.optmat.2009.01.015.

- [123] **B. Zhang, Q. Yang, S. Lu, ve H. Zhang**, (2011), “Fabrication and Characterization of $(Y_{1-x}La_x)_2O_3$ Transparent Ceramics”, *Journal of the Chinese Ceramic Society*, c. 39, sy 3, [Çevrimiçi]. Erişim adresi: www.researchgate.net/publication/263267082.
- [124] **L. Zhang, J. Yang, H. Yu, ve W. Pan**, (2020), “High performance of La-doped Y_2O_3 transparent ceramics”, *Journal of Advanced Ceramics*, c. 9, sy 4, ss. 493-502, Ağu. 2020, doi: 10.1007/s40145-020-0392-7.
- [125] **C.G. Dou, Q.H. Yang, X.M. Hu, ve J. Xu**, (2008), “Cooperative up-conversion luminescence of ytterbium doped yttrium lanthanum oxide transparent ceramic”, *Opt Commun*, c. 281, sy 4, ss. 692-695, Şub. 2008, doi: 10.1016/j.optcom.2007.10.037.
- [126] **R. Chaim, R. Marder, ve C. Estourns**, (2010), “Optically transparent ceramics by spark plasma sintering of oxide nanoparticles”, *Scr Mater*, c. 63, sy 2, ss. 211-214, Tem. 2010, doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.03.056.
- [127] **E. Irom, M. Zakeri, A.S.A.H. Zadeh, S. Safian, ve A. Rahbari**, (2016), “Low-pressure fabrication of IR-transparent Y_2O_3 via spark plasma sintering”, *Micro Nano Lett*, c. 11, sy 11, ss. 688-691, Kas. 2016, doi: 10.1049/mnl.2016.0218.
- [128] **D.G. Chernomoretz, A. Piancastelli, L. Esposito, ve J. Hostaša**, (2023), “Effect of milling parameters on the morphology and sinterability of the yttrium oxide powders for transparent ceramics”, *Open Ceramics*, c. 15, s. 100391, Eyl. 2023, doi: 10.1016/J.OCERAM.2023.100391.
- [129] **J.W. Palko, W.M. Kriven, S. V. Sinogeikin, J. D. Bass, ve A. Sayir**, (2001), “Elastic constants of yttria (Y_2O_3) monocrystals to high temperatures”, *J Appl Phys*, c. 89, sy 12, ss. 7791-7796, Haz. 2001, doi: 10.1063/1.1369395.
- [130] **R.M. Whiffen, D. Bregiroux, ve B. Viana**, (2017), “Nanostructured Y_2O_3 ceramics elaborated by Spark Plasma Sintering of nanopowder synthesized by PEG assisted combustion method: The influence of precursor morphological characteristics”, *Ceram Int*, c. 43, sy 17, ss. 15834-15841, Ara. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017. 08.153.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Esin KORKMAZ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2003, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2009, Marmara Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM :

- 2007-2009 Marmara Üniversitesi / Tübitak Proje Asistanlığı
- 2012-2024 BKV Asfalt İnşaat Ltd.Şti/ Proje Mühendisliği

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR VE SUNUMLAR :

- **Korkmaz E.,** Sahin F. Fabrication of Transparent Yttria Ceramics by Spark Plasma Sintering, Acta Physica Polonica A, cilt 131, no. 3, pp. 460-462, 2017.
- **Korkmaz E.,** Sahin F., Goller G., Yucel O. Spark Plasma Sintering and Characterization of Transparent Yttria Ceramics, 14th International Conference of the European Ceramic Society, Jun. 21 - 25, 2015, Toledo, Spain, sözlü sunum.
- **Korkmaz E.,** Sahin F., Goller G., Yucel O. Fabrication of Transparent Yttria Ceramics by Spark Plasma Sintering, 6th International Advances in Applied Science and Materials Science Congress, June 1-3, 2016, Istanbul, Turkey, poster sunumu.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Korkmaz E,** Mergen A, Effect of In, Ce and Bi dopings on sintering and dielectric properties of $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics, Journal of the European Ceramic Society, Volume 31, Issue 14, November 2011, Pages 2649-2655
- **Korkmaz E,** Mergen A, Effect of In, Ce and Bi dopings on sintering and dielectric properties of $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics, 11th International Conference of the European Ceramic Society, 2009, Krakow, Poland, poster sunumu.

