

**Yüksek Isıl İletkenliğe Sahip Silisyum Nitrür
Üretimi ve Karakterizasyonu**

Pınar UYAN
Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
2015

**Bu tez çalışması Anadolu üniversitesi tarafından BAP projesi olarak
desteklenmiştir. Proje No: 1004F93**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Pınar UYAN'ın “Yüksek Isıl İletkenliğe Sahip Si₃N₄ Üretimi ve Karakterizasyonu” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 16.06.2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. SERVET TURAN	
Üye	: Prof. Dr. FERHAT KARA	
Üye	: Doç. Dr. ÇAĞLAYAN AÇIKGÖZ	
Üye	: Prof. Dr. Aydın DOĞAN	
Üye	: Doç. Dr. Osman Nuri ÇELİK	

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

YÜKSEK ISIL İLETKENLİĞE SAHİP SİLİSYUM NİTRÜR ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU

Pınar UYAN

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

2015, 236 sayfa

Si_3N_4 seramikler, ısı iletkenliğin önemli olduğu, elektrik gücünü dönüştürebilen ve etkin şekilde kontrol edebilen elektronik cihazlar, endüstriyel robotlar dahil çeşitli uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Elektronik devrelerde cihazın performansını, malzemelerin sahip olduğu mekanik ve ısı özellikler belirlemektedir. Oluşan yüksek ısı iç gerilmeler seramik altlıklarda çatlak oluşmasına neden olurlar. Bu nedenle hem yüksek mukavemet hem de yüksek ısı iletkenlik ayrıca elektriksel yalıtkanlık bu altlıklar için gereklidir.

Bu doktora tezinde, Al_2O_3 ve AlN gibi malzemelerin kullanıldığı, ısı iletkenlik ve elektriksel yalıtkanlık özelliklerinin bir arada kullanımının önemli olduğu alanlarda alternatif olabileceği düşünölen, düşük maliyetli Si_3N_4 seramik üretim parametrelerinin belirlenmesi ve üretilen bu ürünlerin karakterizasyonunun yapılması amaçlanmıştır. Si_3N_4 seramiklerin üretiminde yaygın kullanılan pahalı UBE Si_3N_4 tozuna alternatif, ekonomik Silzot ve Yantai tozları kullanılarak, toz türü, tane boyutu gibi başlangıç toz parametrelerinin, sinterleme tekniği, sinterleme sıcaklığı, süresi, basıncı, sinterleme sonrası ısı işlem gibi proses parametrelerinin, Y_2O_3 , Yb_2O_3 gibi sinterleme ilave türleri ve SiC gibi ısı iletkenliği yüksek ikincil fazların, tane sınır fazlarının amorf veya kristalin olması gibi içyapıyı değıştiren parametrelerin, Si_3N_4 seramiklerinin ısı özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

Çalışmalar sonucunda, en fazla SiC ilavesi ve sinterleme sıcaklığının yani yoğunluğun ve tane büyümesinin ısı iletkenliği arttırdığı, kristalin fazların ise düşürdüğü tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sinterleme, Isı difüzivite, Isı iletkenlik, Elektronik Mikroskopi, Si_3N_4

ABSTRACT

Ph.D. Dissertation

THE PRODUCTION and CHARACTERIZATION of SILICON NITRIDE HAVING HIGH THERMAL CONDUCTIVITY

Pınar UYAN

Anadolu University

Graduate School of Science

Ceramic Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN

2015, 236 pages

Si_3N_4 ceramics are widely used various applications such as electronic devices and industrial robots. This devices capable of converting electrical power and which can control effectively. Mechanical and thermal properties of materials determine performance of the device in the electronic circuit. Internal stresses due to the high heat causes crack initiation in the ceramic substrates. Therefore, high strength, high thermal conductivity and electrical insulation are necessary for this substrates.

In this thesis, cost effective Si_3N_4 powders were used instead of Al_2O_3 and AlN which are used in both thermal conductivity and insulation applications. Also, determination of fabrication parameters and their characterizations were purposed. Economic Silzot and Yantai Si_3N_4 powders were used as alternative powder instead of expensive UBE powder. Effect of the powder type, particle size, sintering method, sintering temperature, time and pressure on thermal conductivity were investigated. Moreover, effect of the heat treatment after sintering, sintering additives as Y_2O_3 and Yb_2O_3 on thermal properties was analyzed.

Finally, addition of high thermal conductive secondary phases as SiC , effect of the amorphous and crystalline grain boundary phases on thermal properties was determined.

As a result of study, thermal conductivity of the silicon nitride ceramics has been increased with SiC addition and sintering temperature (due to high density and grain growth). Also, thermal properties were decreased with the crystalline phases.

Keywords: Sintering, Thermal diffusivity, Thermal Conductivity, Electron Microscopy, Si_3N_4

TEŞEKKÜR

Doktora yapmaya karar verdiğimde ilk tanıştığım sevgili hocam, “Bizimle çalışmak ister misin?” diye sorduğunuz gün, hayatımın en güzel günlerindendi. Uzun süre tez konumu beklemiştim ama konum belli olunca “işte bu” dedim. Sizin desteklerinizi anlatsam ayrı bir tez yazmam gerekir inanın, sizinle çalışmak benim için büyük bir şans ve onurdur. İyi ki sizin gibi, öğretmeyi seven hocalar var.

Bu tezin gerçekleşmesinde yönlendirici fikirleri, destek ve yardımlarıyla, maddi, manevi destekleriyle çok büyük katkısı olan danışmanım çok değerli hocam Prof. Dr. Servet TURAN’a, önerilerini esirgemeyen Prof. Dr. Ferhat KARA’ya, değerli katkılarından, özellikle de deneyleri yapabilmem için özveri ile izin veren, sevgili amirlerim Yrd.Doç. Dr. Zakir POYRAZ hocamıza ve Doç. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ, Öğr. Gör.İbrahim KILIÇ hocalarıma şükranlarımı sunuyorum.

Bilgi, deneyim, yardım ve dostluklarını her zaman paylaştığım Araş. Gör. ve EDP’li tüm arkadaşlarıma, akademik hayatımın gelişimine büyük katkıları olan Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü öğretim üyeleri değerli hocalarıma, yardım ve desteklerinden büyük ölçüde yararlandığım bölüm elemanları başta Seyfi YAMAK ve Alper ÇINAR olmak üzere tüm teknik personeline teşekkürlerimi bir borç bilirim. Bana cihazları kullanmayı öğrettikleri ve destekleri için İrem Cansu KALPAKÇI, Ali ÇELİK ve Ufuk AKKAŞOĞLU başta olmak üzere tüm MDA çalışanlarına çok teşekkür ederim. Hafta sonları ve geç saatlerde çalışırken yalnız kalmamamı sağlayan, yardımcı olan değerli eniştem Yrd.Doç.Dr. Mevlüt GÜRBÜZ’e çok teşekkür ederim.

Ve tabiki mikroskop ekibimizden arkadaşlarım, Uzm. Sinem KAYHAN BAŞKUT ve Arş. Gör Pınar KAYA’ya, değerli hocam ve arkadaşım Hilmi YURDAKUL’a değerli bilgilerini paylaştığı için ve Yrd. Doç. Dr. Erhan AYAS’a çok teşekkür ederim.

Sevgili Yrd. Doç. Dr. Ayşe KALEMTAŞ, Yrd. Doç. Dr. Gülsüm TOPATEŞ, Pervin DAĞ GENÇOĞLU ve Yrd. Doç. Dr. Tuba AKSOY’a dostlukları ve destekleri için çok teşekkür ediyorum.

Çalıştığım kurumda beraber görev yaptığım Tek. Ersoy GÜRSOY ve Öğr. Gör. M. Ergim İMAN'a beni destekledikleri için çok teşekkür ediyorum.

Sabırları ile bu süreçte beni özlemelerine rağmen serbest bırakan değerli annem Zehra UYAN, babam Adem UYAN ve kardeşlerim, Zuhall UYAN ve Sema UYAN'a tüm içtenliğimle çok teşekkür ederim. Bu tezi, değerli aileme armağan ediyorum.

Bu tezden yararlanmak için bakacak olan tüm değerli öğrenci ve akademisyenlere teşekkür ederim, geleceğe yönelik ufak da olsa bir fayda sağlamak, en zorlu, yorucu deneysel çalışmalarım sırasında bana hep itici güç oldu.

Yapılan bu tez çalışması 1004F93 no'lu BAP projesi olarak desteklenmiş olup, destek ve katkılarından dolayı Anadolu Üniversitesi Proje Birimine teşekkür ederim.

Haziran 2015

Pınar UYAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xx

1. GİRİŞ	1
-----------------	----------

2. ISIL İLETKENLİK	6
---------------------------	----------

2.1. Genel Bilgiler	4
2.2. Isıl İletkenliğin Önemi ve Tarihçesi.....	5
2.3. Kristalin Yapılarda Isıl İletkenlik	6
2.4. Isı Transfer Mekanizmaları	8
2.5. Çok Fazlı Malzemelerde ve Polikristallerde Isıl İletkenlik.....	14
2.6. Sıcaklığın Isıl İletkenlik Üzerine Etkisi	17
2.7. Isıl İletkenlik Ölçümünde Kullanılan Yöntemler	22
2.8. Isı Kapasitesi	24
2.8.1. Isı kapasitesi-sıcaklık ilişkisi.....	25
2.8.2. Isı kapasitesini etkileyen diğer faktörler	26
2.9. Isıl Gerilmeler	26
2.10. Isıl Genleşme	27
2.11. Malzemelerin Isı İletim Mekanizmaları	27

2. SİLİSYUM NİTRÜR SERAMİKLERİN ISIL İLETKENLİĞİ İLE	
---	--

İLGİLİ ÇALIŞMALAR	29
--------------------------	-----------

3.1. Seramiklerin Isıl İletkenliği.....	29
3.2. Si ₃ N ₄ Seramiklerinin Isıl İletkenliği.....	31
3.3. Yüksek Isıl İletkenlikli Si ₃ N ₄ Seramikler	33

3.4. Si ₃ N ₄ Seramiklerinde Isıl İletkenliği Etkileyen Parametreler	37
3.4.1. Kristal hataları	39
3.4.2. İkincil fazlar	41
3.4.3. Ölçüm sıcaklığı	43
3.4.4. Anizotropi.....	43
3.4.5. Mikroyapı.....	44
3.5. Yüksek Isıl İletkenlik Elde Etmek İçin Yapılan Çalışmalar	48
3.5.1. Sinterleme ilavelerin etkisi	49
3.5.2. Üretim yönteminin etkisi.....	59
3.5.3. Latis empürütelerin etkisi	62
3.5.4. β-Si ₃ N ₄ tanelerin etkisi.....	64
3.5.5. β-Si ₃ N ₄ çekirdek ilavesinin etkisi.....	64
3.5.6. Y ₂ O ₃ ve Yb ₂ O ₃ ilavesinin mikroyapıya etkisi.....	66
3.5.7. Tane boyutunun Si ₃ N ₄ 'ün ısı iletkenliğe etkisi	68
3.5.8. Sinterleme sonrası ısı ışılemin etkisi.....	69
 4. AMAÇ ve ÖNEM	 73
 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve MALZEMELER	 75
5.1. Çalışmada Kullanılan Si ₃ N ₄ Tozlar.....	75
5.2. Üretim Çalışmaları	76
5.2.1. Kompozisyonların hazırlanması.....	76
5.2.2. Şekillendirme	78
5.2.3. Sinterleme.....	77
5.3. Karakterizasyon Çalışmaları	80
5.3.1. Lazer difraksiyon ile tane boyutu ve dağılımının belirlenmesi	80
5.3.2. XRD ile fazların analizi.....	80
5.3.3. Yoğunluk ölçümü	81
5.3.4. Taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı karakterizasyonu ...	81
5.3.5. Geçirimli elektron mikroskobu ile mikroyapı karakterizasyonu...	82
5.4. Isıl Difüzyon Ölçümleri	83

6. BULGULAR ve TARTIŞMA	87
6.1. Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu	87
6.2. Isıl Difüzivite Ölçümünde Kullanılan Cihazın Güvenilirlik Testi.....	97
6.3. Başlangıç Si ₃ N ₄ Tozunun Tane Boyutunun Isıl Difüziviteye Etkisi	100
6.3.1. Yoğunluk ve faz karakterizasyonu sonuçları	100
6.3.2. Mikroyapısal karakterizasyon sonuçları.....	102
6.3.3. Isıl difüzivite sonuçları.....	105
6.4. Sinterleme İlave Türlerinin Isıl Difüziviteye Etkisi	113
6.4.1. Yoğunluk ve faz karakterizasyonu sonuçları	113
6.4.2. Mikroyapısal karakterizasyon sonuçları.....	117
6.4.3. Isıl difüzivite sonuçları.....	120
6.5. Tane Sınır Fazının Miktarının Isıl Difüziviteye Etkisi	123
6.5.1. Yoğunluk ve faz karakterizasyonu sonuçları	123
6.5.2. Mikroyapısal karakterizasyon sonuçları.....	125
6.5.3. Isıl difüzivite sonuçları.....	132
6.6. Soğutma Hızının Isıl Difüziviteye Etkisi	138
6.6.1. Yoğunluk ve faz karakterizasyonu sonuçları	138
6.6.2. Mikroyapısal karakterizasyon sonuçları.....	139
6.6.3. Isıl difüzivite sonuçları.....	139
6.7. Sinterleme Sıcaklığının Isıl Difüziviteye Etkisi	143
6.7.1. Yoğunluk ve faz karakterizasyonu sonuçları	143
6.7.2. Mikroyapısal karakterizasyon sonuçları.....	148
6.7.3. Isıl difüzivite sonuçları.....	153
6.8. Kristalizasyonun Mikroyapı ve Isıl Difüziviteye Etkisi.....	162
6.8.1. Yoğunluk ve faz karakterizasyonu sonuçları	163
6.8.2. Isıl difüzivite sonuçları.....	165
6.8.3. Mikroyapısal karakterizasyon sonuçları.....	166
6.9. Sinterleme Sonrası Isıl İşlemin Isıl Difüziviteye Etkisi	193
6.9.1. Yoğunluk ve faz karakterizasyonu sonuçları	193
6.9.2. Mikroyapısal karakterizasyon sonuçları.....	195
6.9.3. Isıl difüzivite sonuçları.....	197

6.10. Sinterleme Basıncının Isıl Difüziviteye Etkisi	200
6.10.1. Yoğunluk ve faz karakterizasyonu sonuçları	200
6.10.2. Mikroyapısal karakterizasyon sonuçları	201
6.10.3. Isıl difüzivite sonuçları	203
6.11. SiC İlavesinin Isıl Difüziviteye Etkisi	205
6.11.1. Yoğunluk sonuçları	205
6.11.2. Mikroyapısal karakterizasyon sonuçları	206
6.11.3. Isıl difüzivite sonuçları	210
7. GENEL SONUÇLAR	216
8. GELECEĞE YÖNELİK ÖNERİLER	225
9. KAYNAKLAR	226

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. (a) İki tür atomdan meydana gelmiş kristaldeki, salınım dalgaları	9
2.2. Atomik titreşimler yoluyla kristalde latis dalgalarının oluşumunun şematik gösterimi	10
2.3. (a) Salınım dalgalarının karşılaşması; (b) “Umklapp” prosesi; (c) “Umklapp” prosesi sonucu oluşan ısı salınım dalgalarının yayılım yönünün değişimi.....	12
2.4. İki fazlı bir malzemedeki faz dağılım modelleri (a) Tabakalı, (b) Sürekli fazın hacim kesrinin çok yüksek olduğu, (c) Sürekli fazın daha küçük hacim fraksiyonuna sahip olduğu model	14
2.5. Tek fazlı polikristal malzemelerin sıcaklık-ısıl iletkenlik değişim ilişkileri...	18
2.6. Bazı seramik malzemelerin ısıl direnç (1/k)-sıcaklık ilişkileri	19
2.7. Çeşitli sıcaklıklarda bazı seramiklerin ortalama serbest yol uzunlukları....	19
2.8. Isıl iletkenliğin radyasyon bileşeni-sıcaklık ilişkisi.	20
2.9. %20 gözenekli ZrO ₂ numunede çeşitli emissivitelere bağlı ısıl iletkenlik-sıcaklık ilişkisi.	22
2.10. Sabit hacimde ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi	25
3.1. Bazı seramik malzemelerin ısıl iletkenlikleri.....	31
3.2. SiC, AlN ve Si ₃ N ₄ seramiklerinde ısıl iletkenliğinin geliştirilmesi çalışmaları.....	32
3.3. Si ₃ N ₄ seramiklerinin ısıl iletkenlik-mukavemet ilişkisi.....	34
3.4. Si ₃ N ₄ seramiklerinin ısıl iletkenlik-elektriksel iletkenlik ilişkisi	35
3.5. Elektrikli cihazlar için seramik altlıkların yapısı	36
3.6. Ticari olarak kullanılabilir seramik altlıkların ısıl iletkenlik-mukavemet ilişkisi.....	36
3.7. Sinterlenmiş Si ₃ N ₄ bünynenin tipik mikroyapısı.....	38
3.8. Oksit dışı seramiklerde ısıl iletim modelleri	39
3.9. Bir mikrotermal analizörün şematik resmi	45
3.10. (a)1850°C ve (b) 1900°C’de sinterlenen numunenin mikroyapıları.....	46
3.11. (a)1850°C ve (b) 1900°C’de tane sınır fazlarının difraksiyon paterni.....	46
3.12. Numunelerin EDX sonuçları (a)1850°C ve (b) 1900°C	47

3.13. Isıl iletkenliğin, latis oksijen miktarı ile değişimi.....	56
3.14. Sinterleme sonrası ısıl işlem uygulanmış numunelerin taneler arası amorf filmlerini gösteren HRTEM görüntüleri (a) Y ve (b) Yb.	67
5.1. Proses akış diyagramı.....	77
5.2. Sinterleme sürecinin şematik olarak gösterimi	79
5.3. Lazer flaş metodu ile ölçümün prosedürü	85
5.4. Isıl difüzivite ölçümünde elde edilen sıcaklık artış eğrisi	85
6.1. Çalışmada kullanılan farklı Si_3N_4 tozlarının XRD paternleri.....	87
6.2. (a) Öğütülmemiş, (b) 3,5 saat öğütülmüş ve (c) 6 saat öğütülmüş Silzot Si_3N_4 tozlarının tane boyut dağılım grafikleri.	89
6.3. (a) Öğütülmemiş ve (b) 6 saat öğütülmüş Yantai Si_3N_4 tozlarının tane boyut dağılım grafikleri.....	90
6.4. UBE tozunun ikincil elektron SEM görüntüleri (a) 10 KX ve (b) 50 KX büyütme.....	92
6.5. Silzot tozunun ikincil elektron SEM görüntüleri (a) 10 KX ve (b) 50 KX büyütme.....	93
6.6. Yantai tozunun ikincil elektron SEM görüntüleri (a) 10 KX ve (b) 50 KX büyütme.....	94
6.7. 6 saat öğütülmüş Silzot tozunun (S6) ikincil elektron SEM görüntüleri (a) 10 KX ve (b) 50 KX büyütme	95
6.8. 6 saat öğütülmüş Yantai tozunun (T6) ikincil elektron SEM görüntüleri (a) 10 KX ve (b) 50 KX büyütme	96
6.9. Aynı numunenin arka arkaya iki kez ölçülmesiyle elde edilen sıcaklık-ısı difüzivite eğrileri	97
6.10. Aynı numunenin (Şekil 6.9'daki numuneden farklı) arka arkaya iki kez ölçülmesiyle elde edilen sıcaklık-ısı difüzivite eğrileri.....	98
6.11. Aynı koşullarda sinterlenmiş, aynı yoğunluğa sahip, farklı kalınlığa, ağırlık kaybına ve açık poroziteye sahip numunelerin sıcaklık-ısı difüzivite eğrileri.....	98

6.12. Aynı koşullarda sinterlenmiş, aynı ancak şekil 6.11'deki örneğe göre daha yüksek yoğunluğa sahip, farklı kalınlığa, ağırlık kaybına ve açık poroziteye sahip numunelerin sıcaklık-ısıf difüzivite eğrileri.....	99
6.13. 1775°C-5b-2s sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri	101
6.14. 1900°C-5b-2s sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri	101
6.15. (a) 3,5 saat ve (b) 6 saat öğütölmüş başlangıç tozları kullanılarak, 1775°C'de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri.....	103
6.16. (a) 3,5 saat ve (b) 6 saat öğütölmüş başlangıç tozları kullanılarak 1900°C'de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri.....	104
6.17. 1775°C'de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin ısıf difüzivite-sıcaklık eğrileri.....	105
6.18. 1775°C'de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin ısıf iletkenlik-sıcaklık eğrileri	106
6.19. 1900°C'de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin ısıf difüzivite-sıcaklık eğrileri.....	106
6.20. 1900°C'de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin ısıf iletkenlik-sıcaklık eğrileri	107
6.21. Tüm sinterlenmiş numunelerin ısıf iletkenlik-sıcaklık eğrileri	107
6.22. Başlangıç Si ₃ N ₄ tozu tane boyutuna bağlı olarak yoğunluk ve ısıf difüzivitenin değişim grafikleri	109
6.23. Silzot ve Yantai tozu kullanılarak hazırlanmış, 1775°C'de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin ısıf difüzivite-sıcaklık eğrileri.....	110
6.24. Aynı koşullarda sinterlenmiş, Y ₂ O ₃ ve Yb ₂ O ₃ ilaveli numunelerin XRD paternleri.....	114
6.25. (a) Yb ₂ O ₃ ve (b) Y ₂ O ₃ ilaveli numunelerin geri yansıyan elektron mikroyapı görüntüleri.....	118
6.26. (a) Yb ₂ O ₃ ve (b) Y ₂ O ₃ ilaveli numunelerin şekil 6.25'deki görüntülerinin iki veya üç farklı renge dönüştürölmüş görüntüleri	119

6.27. Aynı sinterleme koşulunda, farklı katkıları içeren (Y_2O_3 ve Yb_2O_3) numunelerin ısı difüzyon hızları ile sıcaklıkla değişimi	120
6.28. Aynı sinterleme koşulunda, farklı katkıları içeren (Y_2O_3 ve Yb_2O_3) numunelerin ısı iletkenlik hızları ile sıcaklıkla değişimi.....	121
6.29. Tane sınır fazı azaltılmış ve azaltılmamış $1775^{\circ}C$ 'de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri.	123
6.30. Tane sınır fazı azaltılmış ve azaltılmamış $1850^{\circ}C$ 'de 10 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri	124
6.31. (a) Tane sınır fazı azaltılmış ve (b) azaltılmamış $1775^{\circ}C$ -5b-2s sinterlenmiş numunelerin geri yansıyan elektron mikroyapı görüntüleri...	126
6.32. (a) Tane sınır fazı azaltılmış ve (b) azaltılmamış $1775^{\circ}C$ -5b-4s sinterlenmiş numunelerin geri yansıyan elektron mikroyapı görüntüleri.	127
6.33. (a) Tane sınır fazı azaltılmış ve (b) azaltılmamış $1850^{\circ}C$ -10b-2s sinterlenmiş numunelerin geri yansıyan elektron mikroyapı görüntüleri...	128
6.34. (a) Tane sınır fazı azaltılmış ve (b) azaltılmamış $1775^{\circ}C$ -5b-2s sinterlenmiş numunelerin, Şekil 6.31'deki görüntülerinin iki veya üç farklı renge dönüştürülmüş görüntüleri.	129
6.35. (a) Tane sınır fazı azaltılmış ve (b) azaltılmamış $1775^{\circ}C$ -5b-4s sinterlenmiş numunelerin, Şekil 6.32'deki görüntülerinin iki veya üç farklı renge dönüştürülmüş görüntüleri.	130
6.36. (a) Tane sınır fazı azaltılmış ve (b) azaltılmamış $1850^{\circ}C$ -10b-2s sinterlenmiş numunelerin, Şekil 6.33'deki görüntülerinin iki veya üç farklı renge dönüştürülmüş görüntüleri.	131
6.37. $1775^{\circ}C$ -5b-2s sinterlenmiş numunelerde, tane sınır fazındaki azalma ve süre ile birlikte ısı difüzyon hızının sıcaklıkla değişimi	133
6.38. $1850^{\circ}C$ -10b-2s sinterlenmiş numunelerde, tane sınır fazındaki azalma ve süre ile birlikte ısı difüzyon hızının sıcaklıkla değişimi	133
6.39. $1775^{\circ}C$ -5b-2s sinterlenmiş, yavaş ve hızlı soğutulmuş numunelerin XRD paternleri.....	138
6.40. $1775^{\circ}C$ -5b-2s sinterlenmiş, (a) yavaş ve (b) hızlı soğutulmuş numunelerin mikroyapı görüntüleri (20 KX büyütme).	140

6.41. Yavaş ve hızlı soğutulmuş mumunelerin ısıl difüzivitelerinin sıcaklıkla değişimi	141
6.42. UBE tozu ile hazırlanarak, 1650°C, 1700°C ve 1750°C’de 1 bar azot gaz basıncı altında 2 saat basınçsız sinterlenmiş Y_2O_3 ilaveli numunelerin XRD paternleri.....	144
6.43. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu ile hazırlanarak, 1775°C, 1900°C ve 2000°C 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş, Y_2O_3 ilaveli numunelerin XRD paternleri.	145
6.44. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu ile hazırlanarak, 1775°C ve 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2saat sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerin XRD paternleri.....	147
6.45. UBE tozu ile hazırlanarak, (a) 1650°C, (b) 1700°C ve (c) 1750°C’de 1 bar azot gaz basıncı altında 2 saat basınçsız sinterlenmiş, Y_2O_3 ilaveli, numunelerin mikroyapı görüntüleri.	148
6.46. 6 saat öğütülmüş Silzot tozuyla hazırlanarak, (a) 1775°C, (b) 1900°C ve (c) 2000°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş Y_2O_3 ilaveli numunelerin mikroyapı görüntüleri.....	150
6.47. 6 saat öğütülmüş Silzot tozuyla hazırlanmış, (a) 1775°C ve (b) 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş, Yb_2O_3 ilaveli numunelerin mikroyapı görüntüleri	152
6.48. UBE tozu kullanılarak hazırlanarak 1650°C, 1700°C ve 1750°C’de 1bar azot gaz basıncında 2 saat basınçsız sinterlenmiş, Y_2O_3 ilaveli numunelerin ısıl difüzivitelerinin sıcaklıkla değişimleri.	153
6.49. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu kullanılarak, 1775°C ve 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş, Y_2O_3 ilaveli numunelerin ısıl difüzivitelerinin sıcaklıkla değişimleri	155
6.50. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu kullanılarak hazırlanarak, 1775°C, 1900°C ve 2000°C’de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin ısıl iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	156
6.51. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu kullanılarak hazırlanarak, 1775°C ve 1900°C’de 5bar, 2 saat sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerin ısıl difüzivite-sıcaklık eğrileri.....	158

6.52. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu ile hazırlanarak, farklı sıcaklıklarda, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş Y_2O_3 ilaveli numunelerin grafiksel sonuçları	159
6.53. UBE tozu ile hazırlanarak, farklı sıcaklıklarda, 1 bar azot gaz basıncı altında 2 saat basınçsız sinterlenmiş Y_2O_3 ilaveli numunelerin grafiksel sonuçları	160
6.54. Sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerin dış ve iç yüzeylerinin XRD paternleri.....	163
6.55. Yb_2O_3 ilaveli numunelerden kesilerek elde edilen dış ve iç yüzey XRD paternleri.....	164
6.56. $1775^{\circ}C$ -5b-2s sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerin üst ve ortasından elde edilmiş ısı difüzyon hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	165
6.57. Yb_2O_3 ilaveli ve $1775^{\circ}C$ -5b-2s sinterlenmiş numunenin daha fazla kristalin faz içeren dış yüzeyinden elde edilen farklı büyütme ölçeklerindeki mikroyapı görüntüleri (a)10 KX, (b) 20KX ve (c) 50KX.....	167
6.58. Yb_2O_3 ilaveli $1775^{\circ}C$ -5b-2s sinterlenmiş numunenin (a) dış yüzey ve (b) iç yüzey mikroyapı görüntüsü (20KX büyütme).	169
6.59. $1775^{\circ}C$ -5b-2s sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunenin dış yüzeyinin HAADF- STEM görüntüsü..	171
6.60. $1775^{\circ}C$ -5b-2s sinterlenmiş numunedeki kristalin ve amorf ikincil fazlar boyunca STEM-EDX çizgi analizi.	172
6.61. $1750^{\circ}C$ için Si_3N_4 - Yb_2O_3 - SiO_2 faz diyagramı.	173
6.62. Yb_2O_3 ilaveli numunenin yüzeyinden alınmış (a) HAADF, (b) ADF ve (c) BF STEM görüntüleri.	175
6.63. Yb_2O_3 ilaveli numunenin yüzeyinden alınmış (a) HAADF, (b) ADF ve (c) BF STEM görüntüleri.	176
6.64. Yb_2O_3 ilaveli numunenin yüzeyinden alınmış (a) HAADF ve (b) ADF STEM görüntüleri.	177
6.65. Yb_2O_3 ilaveli Si_3N_4 numuneden elde edilen BF görüntüsü	178
6.66. Yb_2O_3 ilaveli Si_3N_4 numuneden elde edilen HRTEM görüntüsü	178
6.67. Yb_2O_3 ilaveli Si_3N_4 numuneden elde edilen ve Si_3N_4 ve ikincil fazı gösteren HRTEM görüntüsü ve difraktogramlar	179

6.68. Numune yüzeyindeki tane sınırı fazının difraksiyon paterni.	180
6.69. Numune yüzeyindeki farklı kontrasttaki kristal fazın. difraksiyon paterni	180
6.70. Yb ₂ O ₃ ilaveli numunenin, (a) tane sınırı fazından ve (b) farklı kontrasttaki kristal fazdan elde edilen EDX spektrumları.	181
6.71. 1775°C-5b-2s’de sinterlenmiş Yb ₂ O ₃ ilaveli numunenin (a) HAADF-STEM görüntüleri, (b) Üçlü nokta tane sınırı ikincil fazından (c) Si ₃ N ₄ taneden elde edilen EDX spektrumları	182
6.72. (a), (b), (c), Yb ₂ O ₃ numunedeki üçlü nokta tane sınırı ikincil fazların HADDF-STEM görüntüleri ve (d), (e), (f), EDX spektrumları	183
6.73. Yb ₂ O ₃ ilaveli Si ₃ N ₄ numunelerin iç yüzeyinden alınan (a) HAADF, (b) ADF ve (c) BF-STEM görüntüleri.....	185
6.74. Yb ₂ O ₃ ilaveli Si ₃ N ₄ numunelerin iç yüzeyinden alınan (a) HAADF, (b) ADF ve (c) BF-STEM görüntüleri.....	186
6.75. (a-g) Yb ₂ O ₃ ilaveli Si ₃ N ₄ numunesinin iç yüzeyinden alınan EFTEM-3 pencere elementel haritalama sonuçları.....	187
6.76. (a) Tane sınırından, (b) üçlü nokta tane sınırı ikincil faz bölgesinden elde edilen EELS analizi sonuçları.....	188
6.77. Yb ₂ O ₃ ilaveli numunenin iç yüzeyinin difraksiyon sonuçları.....	190
6.78. Sinterlenmiş ve sinterleme sonrası ısıt işlem uygulanmış numunelerin XRD paternleri.	193
6.79. (a) 3,5 saat ve (b) 6 saat öğütülmüş tozlar kullanılarak sinterlenmiş numunelerin ısıt işlem öncesi mikroyapı görüntüleri.	195
6.80. (a) 3,5 saat ve (b) 6 saat öğütülmüş tozlar kullanılarak sinterleme sonrası ısıt işlem uygulanmış numunelerin mikroyapı görüntüleri.....	196
6.81. Sinterleme sonrası ısıt işlem uygulanmış numunelerin, ısıt iletkenlik-sıcaklık eğrileri.....	197
6.82. 1950°C’de 2 saat, 22 ve 50 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş Yb ₂ O ₃ ilaveli numunelerin XRD paternleri.....	200
6.83. 1950°C’de 2 saat (a) 22 bar ve (b) 50 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş numunenin mikroyapı görüntüleri	202

6.84. 1950°C’de 2 saat, 22 ve 50 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş Yb ₂ O ₃ ilaveli numunelerin ısıl difüzivite-sıcaklık eğrileri	203
6.85. 2000°C-5b-2s sinterlenmiş numunenin mikroyapı görüntüsü	207
6.86. SiC ilave edilmiş 2000°C-5b-2s sinterlenmiş numunenin mikroyapı görüntüsü	207
6.87. 2000°C-22b-2s sinterlenmiş numunenin mikroyapı görüntüsü	209
6.88. SiC ilave edilmiş 2000°C-22b-2s sinterlenmiş numunenin mikroyapı görüntüsü	209
6.89. UBE tozu kullanılarak SiC ilave edilmiş, 2000°C-22b-2s sinterlenmiş numunenin mikroyapı görüntüsü	210
6.90. 2000°C’de farklı basınçlarda 2 saat sinterlenmiş, SiC ilave edilmiş ve edilmemiş numunelerin ısıl iletkenlik-sıcaklık eğrileri	211
6.91. SiC ilaveli, farklı basınçlarda sinterlenmiş numunelerin ısıl difüzivite-sıcaklık eğrileri	212
6.92. Silzot ve UBE tozu kullanılarak SiC ilave edilmiş ve edilmemiş 2000°C-22b-2s sinterlenmiş numunelerin ısıl difüzivite-sıcaklık eğrileri.....	212

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1. Bazı tek ve iki element içeren malzemelerin oda sıcaklığındaki ısı iletkenlik değerleri	30
5.1. Çalışmada kullanılan Si_3N_4 tozlar	75
5.2. Çalışmada sinterleme ilavesi olarak kullanılan tozların özellikleri.....	76
6.1. Farklı Si_3N_4 başlangıç tozlarının XRD analizine göre faz oranları	88
6.2. Öğütülmemiş ve farklı sürelerde öğütülmüş Silzot ve Yantai Si_3N_4 tozlarının tane boyut dağılımları	88
6.3. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları.....	100
6.4. Farklı sürelerde öğütülmüş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin ısı difüzivite ve ısı iletkenlik sonuçları	108
6.5. Farklı sinterleme ilavesinin etkisini belirlemek için hazırlanan kompozisyonlar ve kodları	113
6.6. Aynı koşullarda sinterlenmiş, farklı ilaveler içeren numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları.....	114
6.7. Yb_2O_3 ve Y_2O_3 ilaveli numunelerin görüntü analizi sonuçları	120
6.8. Aynı koşullarda sinterlenmiş ancak farklı ilaveler içeren numunelerin ısı difüzivite ve ısı iletkenlik sonuçları	121
6.9. Tane sınır fazı azaltılmış ve azaltılmamış numunelerin yoğunluk sonuçları.....	124
6.10. Numunelerin görüntü analizi sonuçları.....	132
6.11. Tane sınır fazı azaltılmış ve azaltılmamış numunelerin ısı difüzivite ve ısı iletkenlik sonuçları.....	134
6.12. Hızlı ve yavaş soğutulmuş numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları.....	139
6.13. Hızlı ve yavaş soğutulmuş numunelerin ısı difüzivite ve ısı iletkenlik sonuçları.....	139
6.14. UBE tozu ile hazırlanarak, 1650°C , 1700°C ve 1750°C 'de, 1 bar azot gaz basıncı altında 2 saat basınçsız sinterlenmiş Y_2O_3 ilaveli numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları.....	143

6.15. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu ile hazırlanarak, 1775°C, 1900°C ve 2000°C’de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş, Y_2O_3 ilaveli numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları	145
6.16. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu kullanılarak hazırlanarak, 1775°C ve 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında, 2 saat sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları.....	146
6.17. UBE tozu kullanılarak hazırlanarak, 1650°C, 1700°C ve 1750°C’de basınçsız sinterlenmiş Y_2O_3 ilaveli numunelerin, ısıl difüzivite ve ısıl iletkenlik sonuçları.....	154
6.18. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu kullanılarak hazırlanarak, 1775°C ve 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında, 2 saat sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerin, ısıl difüzivite ve ısıl iletkenlik sonuçları	156
6.19. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu kullanılarak hazırlanarak 1775°C, 1900°C ve 2000°C’de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş Y_2O_3 ilaveli numunelerin ısıl difüzivite ve ısıl iletkenlik sonuçları	157
6.20. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu kullanılarak hazırlanmış, 1775°C ve 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerin ısıl difüzivite ve ısıl iletkenlik sonuçları.....	157
6.21. Yb_2O_3 ilaveli numunenin yoğunluk ve faz analizi sonuçları	163
6.22. Yb_2O_3 ilaveli numunenin ısıl difüzivite ve ısıl iletkenlik sonuçları.....	166
6.23. STEM-EDX analizi yapılmış fazların bileşimi	174
6.24. STEM-EDX analizi sonuçları	184
6.25. Sinterlenmiş ve sinterlenme sonrası ısıl işlem uygulanmış numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları	194
6.26. Sinterleme sonrası ısıl işlem sonucu elde edilen ısıl difüzivite ve ısıl iletkenlik sonuçları	197
6.27. 1950°C’de 2 saat, 22 ve 50 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları	200
6.28. 1950°C’de 2 saat, 22 ve 50 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerin ısıl difüzivite ve ısıl iletkenlik sonuçları	203
6.29. SiC ilave edilmiş ve edilmemiş numunelerin yoğunluk sonuçları	205

6.30. SiC ilave edilmiş ve edilmemiş numunelerin ısıf difüzivite ve ısıf iletkenlik sonuçları	213
7.1. Si ₃ N ₄ 'de ısıf difüziviteyi etkileyen parametreler ve difüziviteye etkileri ..	223

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PS: Basıncsız sinterleme

HP: Sıcak presleme

HIP: Sıcak izostatik presleme

GPS: Gaz basınçlı sinterleme

A.K.: Ağırlık kaybı

A.P.: Açık porozite

b: bar

s: saat

% ağı.: Ağırlıkça %

1. GİRİŞ

Isıl iletkenliğin önemli olduğu endüstriyel uygulamalarda en çok kullanılan seramik malzemelerden biri Si_3N_4 esaslı seramiklerdir. Si_3N_4 seramikler, son yıllarda elektrik gücünü dönüştürebilen ve etkin bir şekilde kontrol edebilen elektronik cihazlar, endüstriyel robotlar, hibrit motorlu araçlar, ve gelişmiş elektrikli trenler dahil çeşitli uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [1].

Yüksek ısı iletkenlikli seramik altlıklar sadece güç modülleri için değil aynı zamanda yarı iletken lazer ve LED gibi ileri nesil aygıtların da vazgeçilmez bileşenleridir. Motorlu araçlardaki cihazlar yüksek sıcaklık değişimlerine maruz kalırlar ve iletken devreler ile eklemlerde oluşan yüksek ısı iç gerilmeler seramik altlıklarda çatlak oluşmasına neden olurlar. Bu nedenle hem yüksek mekanik dayanım hem de yüksek ısı iletkenlik bu altlıklar için gereklidir. Bu altlıklar aynı anda hem yeterli ısı iletkenlik hem de elektriksel yalıtkanlık sağlamalıdır. Isı alıcılar, elektronik ve optoelektronik cihazları soğutmaya yardımcı olurlar. Elektronik devrelerde cihazın performansını, malzemelerin sahip olduğu mekanik ve ısı özellikler belirler. Bugün elektronik teknolojinin yüksek olduğu ülkelerde ısı alıcılar birer sektör olmuştur [1].

Malzemelerin ısı iletkenlik özelliklerini, ilave edilen katkıları, mikroyapıyı, tane sınırı fazı gibi parametreleri kontrol ederek iyileştirmek mümkündür. Si_3N_4 seramiklerinin ısı iletkenlik özelliğini etkileyen malzeme parametrelerinin kontrolü ile endüstriyel uygulamalar için uygun özellikte malzeme geliştirilmesi ve ısı iletkenlik mekanizmalarının açıklanması bilimsel açıdan oldukça önemlidir.

Si_3N_4 seramikler yüksek mekanik özellikleri, düşük yoğunluğu ve potansiyel olarak yüksek ısı iletkenliği nedeniyle birçok uygulama alanında potansiyel malzeme olmalarına rağmen, başlangıç tozlarının pahalı olması, yüksek sıcaklıklarda ve yüksek gaz basınçları altında sinterleme gerekliliğinden ve bu tarz sinterleme sistemlerinin yatırım ve işletme maliyetinin yüksek olmasından dolayı kullanım alanları sınırlıdır. Bu amaç için düşük maliyetli üretim yöntemi geliştirmek ve buna ilave olarak malzeme performansını geliştirmek de önemlidir.

Bu nedenle ekonomik başlangıç tozları ile başlayarak ve üretim proseslerinin kontrolü ile ısı iletkenliğin yüksek olması beklenen uygulamalarda kullanılmak üzere ekonomik ve uygun özellikte malzeme geliştirilmesine gereksinim duyulmaktadır.

Si_3N_4 , Al_2O_3 ve AlN ile kıyaslandığında daha iyi mukavemet ve ısı iletkenlik kombinasyonuna sahiptir. Gelişmiş çubuksu tanelerden oluşmuş sinterlenmiş Si_3N_4 bünyeler, yüksek kırılma tokluğu ve mukavemete sahip olup β - Si_3N_4 kristallerin teorik ısı iletkenliğinin 200 W/m.K veya daha yüksek olduğu tahmin edilmektedir [1].

AlN , seramikler içerisinde en yüksek ısı iletkenliğe sahip malzemelerdendir. AlN kullanarak ısı iletkenlik artırılabilir. Ancak, AlN pahalı bir malzemedir. Bunun yerine daha düşük maliyette tozlar kullanarak, basınçsız ya da düşük basınçta sinterleme gibi diğer sinterleme yöntemlerinden daha ucuz sinterleme yöntemleri ile yüksek ısı iletkenliğe sahip Si_3N_4 üretilerek bu problem çözülebilir.

Bu doktora tezinde, Si_3N_4 seramiklerinin mühendislik amaçlı uygulamaları için önem teşkil eden ısı iletkenlik davranışı incelenmiştir. Al_2O_3 ve AlN gibi malzemelerin kullanıldığı, ısı iletkenlik ve elektriksel yalıtkanlık özelliklerinin bir arada olmasının önemli olduğu uygulama alanlarında (ısı alıcı olarak kullanılan altlıklar vb) alternatif olabileceği düşünölen, düşük maliyetli Si_3N_4 seramik üretilmesi ve üretilen bu ürünlerin karakterizasyonunun yapılması amaçlanmıştır.

Belirtilen sebeplerden ötürü, Si_3N_4 seramiklerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılan UBE Si_3N_4 tozuna alternatif olan Si_3N_4 tozları kullanarak, pahalı olan başlangıç Si_3N_4 tozu yerine, ekonomik başlangıç tozu ile yüksek yoğunluklu ve yüksek ısı iletkenliğe sahip yapı oluşumuna katkıda bulunacak, Y_2O_3 , Yb_2O_3 ve MgO gibi oksit ilaveler kullanılarak hazırlanmış numunelere, farklı sıcaklık, basınç ve sürelerde sinterleme yapılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Üretilen numunelere ayrıntılı içyapı analizleri yapılarak Si_3N_4 'ün elde edilmesi istenen ısı iletkenlik özelliğine, başlangıç hammaddelerinin, ilave oksitlerin ve sinterleme parametrelerinin etkileri ile tane sınır fazı miktarı, tane boyutu gibi faktörlerin ısı iletkenliğe etkisi incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında, kullanılan Si_3N_4 tozu türü, tane boyutu, tane boyut dağılımı gibi başlangıç tozları parametreleri, sinterleme tekniği, sinterleme sıcaklığı, süresi ve basıncı, sinterleme sonrası ısıtma işlemi gibi malzeme üretiminde uygulanan proses parametreleri, sinterleme ilave türleri ve takviye edici olarak ısıtma iletkenliği yüksek SiC gibi ikincil fazların ilavesi, tane sınır fazlarının amorf veya kristalin olması gibi içyapıyı değiştiren parametrelerin, Si_3N_4 seramiklerinin mikroyapı ve ısıtma özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

Gerçekleştirilen doktora tez çalışmasında farklı başlangıç tozları kullanılarak ve farklı üretim teknikleri ile mikro yapıda uygun modifikasyonlarla farklı ısıtma iletkenlik değerlerine sahip Si_3N_4 seramikleri geliştirilmiştir.

Sinterleme ve ısıtma işlem sonrası yapıda bulunan fazlar, bu fazların türü miktarı ve dağılımı ısıtma iletkenliği etkilemektedir. Son zamanlarda farklı ilavelerle sinterlenmiş Si_3N_4 seramiklerin tane sınırları, geçirimli elektron mikroskopları (TEM) ve taramalı-geçirimli elektron mikroskoplarıyla (STEM) detaylı bir şekilde incelenmiştir [2].

Bu tez çalışmasında özellikle sinterleme ilavesi olarak Yb_2O_3 kullanıldığı zaman Si_3N_4 seramiklerin taneler arası üçlü kesişme bölgelerinde oluşturduğu farklı türdeki amorf veya kristalin fazların Si_3N_4 esaslı seramik malzemelerin ısıtma iletkenliğine etkisi araştırılmıştır, TEM teknikleri kullanılarak, malzemede oluşmuş fazlar görüntülenmiş ve kimyasal analizleri yapılmıştır.

2. ISIL İLETKENLİK

Bu bölümde, Si_3N_4 'ün ısı iletkenliği ile ilgili çalışmaları anlatmadan önce genel olarak ısı iletkenlik ile ilgili bilgiler verilecektir.

2.1. Genel Bilgiler

Isıl özellik, malzemenin uygulanan ısıya verdiği cevap olarak tanımlanır. Eğer bir katı, ısıyı enerji olarak depolarsa katının sıcaklığı artar. Katı bir malzeme ısıtıldığında ısıyı ya soğurur (yani depolar) ya da yayar. Isıyı depolaması ısı kapasitesi olarak nitelendirilirken ısıyı yayması ya da iletmesi ise ısı iletkenliktir. Isıl difüzivite ise malzemenin ısıyı iletme yeteneğinin depolama yeteneğine oranıdır [3].

Isıl iletkenlik; malzemelerin çalışma sıcaklık aralığını belirlemede, durgun durumlarda ısı transferi içeren problemlerin çözümünde, yüksek sıcaklık uygulamalarında malzemelerin performansı hakkında bilgi edinmede önemli bir özelliktir ve ölçümü çok zor olan bir fiziksel büyüklüktür [3].

Malzemelerin ısı iletkenliği, birim sıcaklık farkında, birim alanda birim uzunluk boyunca ısı transferinin oranı olarak tanımlanır ve malzeme içinde ısının ne kadar hızlı aktığının ölçüsüdür. Yüksek ısı iletkenlik değerleri malzemenin iyi ısı iletkeni olduğunu gösterirken, düşük ısı iletkenlik değerleri ise malzemenin yalıtkan olduğunu gösterir [4].

Malzemenin sıcak bölgesinden, soğuk bölgesine ısı enerjisinin taşınması ısı iletkenlik olarak adlandırılır. Katı malzemelerde ısı, serbest elektronlar ve fononlar (kafes dalgaları titreşimi) tarafından iletilir. Saf metallerde ısı iletkenliğinin nispeten yüksek olmasının nedeni, çok sayıda serbest elektrona sahip olmaları ve bu elektronların ısı enerjisiyi yüksek verimle taşımasıdır. Bunun tersine, seramik ve polimerlerde, enerjinin daha çok fonon ile iletilmesi ve bu malzemelerde serbest elektron konsantrasyonunun düşük olması nedeniyle ısı iletkenlikleri de düşüktür [3].

Isıl difüzivite, malzeme boyunca ısı yayılımının hızlılığının ölçüsüdür. Durgun olmayan durumlarda ısı iletimi içeren bütün problemlerde önemli bir özelliktir [4].

Isı transferi olayında, ısıl iletkenlik katsayısının ısı kapasitesine oranı olup, a ısıl difüzivite katsayısı olarak adlandırılır,

$$a = \kappa / c\rho \quad (2.1)$$

Burada k , ısıl iletkenlik katsayısı ρ , malzemenin yoğunluğu, c ise, ısı kapasitesidir. a değeri kısaca malzemelerin ısıl enerjiyi iletme yeteneğinin ısıl enerjiyi depolama yeteneğine oranıdır. a değeri büyük olan malzemeler bulundukları ısıl çevredeki değişmelere çabucak cevap verirken küçük a ya sahip malzemeler daha yavaş cevap verecek, denge haline erişmeleri daha uzun zaman alacaktır.

Isıl iletkenlik, ısıl difüzivite ve ısı kapasitesinin her biri çeşitli yöntemlerle ölçülebilir. Bunların ikisinin ölçümü, Eşitlik (2.1)'e göre üçüncüsünün hesaplanmasına olanak sağlar.

Ayrıca ısıl difüzivite, ısı transferinin meydana geldiği kararsız durumda sıcaklığın zamanla değişimidir. Dolaylı ölçüm yöntemiyle ve doğrudan ölçüm yöntemiyle hesaplanır [4].

2.2. Isıl İletkenliğin Önemi ve Tarihçesi

Malzemelerin en önemli ve temel fiziksel özelliklerinden biri, ısıyı iletme yeteneğidir. Isı iletim parametreleri, özellikle çeşitli cihazların kullanım performansı ve güvenilirliğini belirlemede önemli bir faktör olduğu için, metal olmayan malzemelerin ısıl iletkenliğini anlamak ve kontrol etmek önemlidir [5,6].

Metal olmayan katılarda fononlar, temel ısı taşıyıcılarıdır. Metal olmayan katılardaki ısıl iletkenliğin mikroskobik teorisi, fononların ortalama serbest yolu ve dağılım ilişkisinin detaylı anlaşılmasını gerektirir [5].

Isı akışı ve sıcaklık gradyanı terimlerinden ilk kez Fourier 1822 yılında "Theorie Analytique de la Chaleur" (Isınmanın Analitik Teorisi) başlıklı eseriyle bahsetmiştir. Berman'ın klasik diyagramı; metal, polimer ve amorf malzemelerin

de dahil olduğu katılardaki ısı iletkenliği tüm yönleriyle göstermektedir [7]. Hata ve safsızlıkların, latis ısı iletkenliğine etkisini Klemens açıklamıştır [8]. Furuya ve arkadaşları tarafından [9], mikroyapı kontrolü ile ısı iletkenliğinin geliştirilmesi çalışmaları yapılmıştır. Yüksek ısı iletkenliğe sahip malzemeler üzerine yapılmış çalışmaların bazıları ise Watari ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir ve Si_3N_4 , SiC , AlN seramiklerde 1980-2000 yılları arasında ısı iletkenliğinin gelişimi açıklanmıştır [6,10].

Bir malzemede Δx kalınlığı boyunca ısı akışı, ΔT 'ye bağlı olarak değişir. İzotermal yüzeylerde içe ve dışa doğru ısı akışı ölçülebilir. İzolasyonun sağlanması durumunda, bir yüzeye doğru kararlı halde ısı akış oranı (Φ), diğer yüzeye aynıdır. Belirli bir tabakada ısı akışı, sıcaklık gradyanıyla orantılıdır ($\Phi \propto \Delta T$). Isı akış oranı, sıcaklık farkının artmasıyla artar. Tabakanın kalınlığı değiştirilirse:

$$\Phi \propto \Delta T / \Delta X$$

ile orantılı olacaktır. Tabakanın alanı, A ise:

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

ile orantılı olacaktır ve bu ilişki ile ısı iletkenliğinin (κ) tanımlanması sağlandığından çok önemlidir.

$$\Phi = -k \cdot A \cdot \Delta T / \Delta x \quad (2.2)$$

Eşitlik (2.2), ‘‘Fourier Kanunu’’ olarak bilinir. Isı her zaman yüksek sıcaklıktan, düşük sıcaklığa akar. Bu nedenle, pozitif değer elde etmek için eşitlikte (-) işareti kullanılmaktadır.

2.3. Kristalin Yapılarda Isıl İletkenlik

Isı iletimini anlamak için iç enerjinin hangi formda bulunduğu bilinmelidir. İletim genellikle sıcaklık artması sonucunda atom ya da iyonların

hareketlenmesiyle meydana gelen kafes titreşimleri şeklindedir [11].

Bir kristalde sıcaklık arttırıldığında, atomların salınım şiddeti artar, yapıda sıcaklık artışıyla beraber iç enerjideki artış, atomların salınım enerjileri ile tespit edilebilir. Bu nedenle kristalin bir yapının ısı özelliklerini analiz etmek için salınım enerjisinin bilinmesi önemlidir.

Tek bir atom salınımının enerjisi, o atomun kinetik ve potansiyel enerjileri toplamına eşittir.

Bir atom doğrusal hareket ediyorsa kinetik enerjisi, x yönündeki hıza (v_x) bağlı olarak Eşitlik (2.3)'deki gibi ifade edilebilir. Potansiyel enerjinin ifadesi ise; bir atom denge pozisyonundan hareket etmişse, F kuvveti atom üzerinde etkili olacak ve onu tekrar denge pozisyonuna getirmeye çalışacaktır. Bu kuvvet (x) yönündeki hareket için Eşitlik (2.4)'deki gibi ifade edilebilir:

$$T_{kin} = 1/2 m (v_x)^2 \quad (2.3)$$

$$F_x = - k x \quad (2.4)$$

Bu Eşitlikteki eksi (-) işareti, F_x kuvvetinin, atomun yer değiştirme yönünden ters yönde olduğunu anlatır, k, atomlar arası bağ kuvveti sabitidir, x ise atomun denge pozisyonundan yer değiştirme miktarıdır.

$F_x = - \frac{dV(x)}{dx}$ denklemde yerine konulursa, aşağıdaki denklem elde edilir:

$$dV(x) = k x dx \quad (2.5)$$

$V(x)$ potansiyel enerji olup. Denklem (2.5)'in integrali alındığında:

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2 \quad (2.6)$$

olur. Bu nedenle, x yönünde hareket eden bir atomun salınımının enerjisi:

$$E_x = \frac{1}{2} m V^2 + \frac{1}{2} k X^2 \quad (2.7)$$

olur.

Burada, atomlar arasında karşılıklı bir etkileşimin olmadığı, bu nedenle de atom hareketinin, kristal yapı içindeki pozisyonundan bağımsız olduğu kabul edilir. Enerjinin eş-bölüşümü ilkesi salınımına uygulanabilir. Buna göre T sıcaklığında denge halinde olan bir sistem için her bir bağımsız kare $1/2 kT$ enerji değerine sahip olur (k: Boltzman sabitidir).

Titreşim yaptığı kabul edilen salınım için (x yönünde) enerjinin eş bölüşümü prensibinin uygulaması, Eşitlik (2.7)'e göre salınım ortalama enerjisini verir. Üç boyutlu uzayda salınım yapan her atomun 3 yönlü serbestliği vardır. Çünkü atomların salınım hareketi x, y ve yönlerinde tanımlanabilir. Bu nedenle Eşitlik (2.8)'e göre, salınım yapan bir atomun enerjisinin, $3 kT$ 'ye eşit olduğu söylenebilir [11].

$$E_x = 1/2kT + 1/2kT = kT \quad (2.8)$$

2.4. Isı Transfer Mekanizmaları

Isı transferi; kondüksiyon, konveksiyon ve radyasyon mekanizmalarıyla gerçekleşir.

Konveksiyonla ısı transferi, sistemde bir taraftan diğerine kütle transferine bağlıdır ve özellikle sıvı ve gazlarda önemlidir. Isınan sıvı ve gazın hacimleri genişlerken artarken özkütleleri azalır. Özkütlesi azalan akışkan yukarı doğru hareket ederek ısıyı beraberinde taşır. Soğuk olan akışkanlar ise özkütleleri büyük olduğundan aşağıya doğru hareket ederek sıcak olan akışkanlarla yer değiştirir. Bu döngüde ısı, konveksiyon yoluyla yayılmış olur. Su ısıtıcılarının rezistanslarının ısıtıcıların alt kısmına konulması, kalorifer peteklerinin odayı ısıtması vb. pek çok olay ısının konveksiyonla yayılmasına örnektir [4].

Radyasyonla ısı transferinde, enerji, katı malzemenin birbirinden uzak noktaları arasında radyasyon ve absorpsiyon yoluyla iletilir. Sadece yüksek sıcaklıklarda ve gözenekli malzemelerde önem kazanır. Isının yayılması için her zaman maddesel bir ortama ihtiyaç yoktur. Isının bu şekilde yayılmasına ışıma yoluyla yayılma denir. Güneş ışınlarının Dünya'ya ulaşması, ısının bu yolla yayılmasına örnektir [4].

Bu tez çalışmasında, kondüksiyonla ısı transferi üzerinde yoğunlaşılacaktır. Isı verilen katı ve sıvı moleküllerinin hareket enerjileri yani taneciklerinin titreşimi artar. Böylece alınan ısı, titreşimle komşu taneciklere aktarılarak iletim yoluyla yayılmış olur. Katı malzemelerde ısı iletim yoluyla etkili bir şekilde yayılır. Katılarda ısıyı en iyi ileten madde metallerdir. Bu nedenle kalorifer petekleri ve tencereler metalden yapılır.

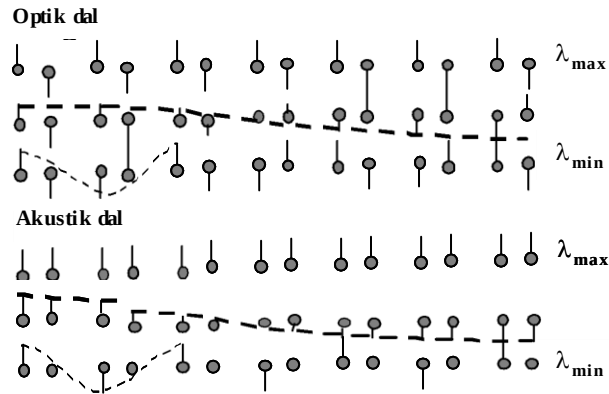
Isının kondüksiyonla iletimi için, bir sıcaklık gradyanı olması gerekir. Isı akışı, bir sıcaklık gradyanı olması durumunda gerçekleşir.

Isıl iletkenliği atomik boyutta açıklamak güçtür. Isı, ideal gazlarda gaz moleküllerinin birbirine çarpması sonucu iletilir ve çarpışma sonucunda moleküller rasgele hareket ederler. Gazların kinetik teorisi, ideal bir gaz ısı iletkenliği için tanımlanırsa:

$$k_p = \frac{1}{3} c v l \quad (2.9)$$

Bu Eşitlikte c , birim hacimdeki ısı kapasitesi, v gaz moleküllerinin ortalama hızı ve l ise gaz moleküllerinin aldığı ortalama serbest yoldur

Seramiklerde ısı enerjisi, salınım yapan atomlar (fononlar) ile iletilir. Atomlar arasında var olan kuvvetli bağlar nedeniyle atomların salınımları, bağlı oldukları atomları da etkiler. Farklı dalga boyuna sahip bazı salınım dalgaları Şekil 2.1 'deki gibi düşünülebilir.

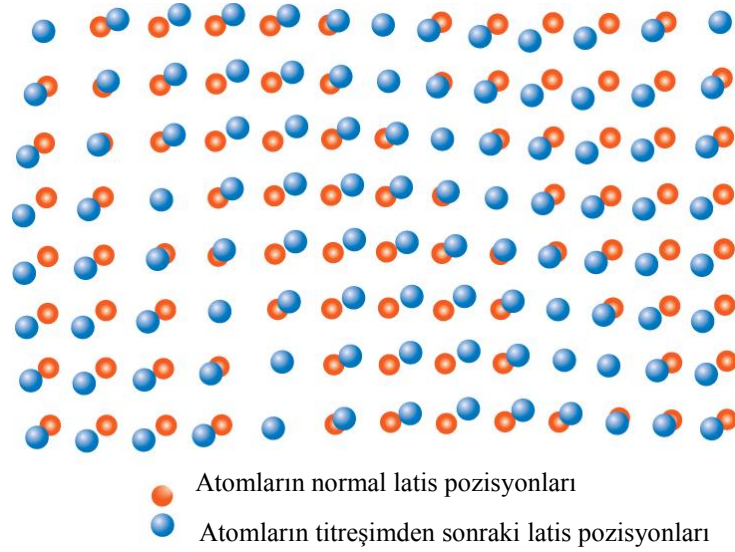


Şekil 2.1. İki tür atomdan meydana gelmiş bir kristaldeki, salınım dalgaları [12]

Fonon adı ilk olarak Peierls tarafından ısı enerjisinin titreşen kuantalarına verilmiştir. Oluşabilecek olan en kısa dalgalar, kristal hücrenin 2 katına sahipken, salınım yapan en uzun dalga boyunun da tüm kristalin boyutuna eşittir.

Aynı zamanda bu dalgalar, diğer tanelerle çarpışma ve enerji ve momentumlarını onlara iletme eğiliminde olan taneler gibi davranırlar. Atomların titreşim hareketinin enerjisi ölçülebilir bu nedenle, çarpışmalarda, salınımların enerji kuantası (fonon) iletilir. Fonon ifadesi, salınım dalgalarını tarif etmek için de kullanılır.

Atomik titreşimler yoluyla kristalde latis dalgalarının oluşumunun şematik gösterimi Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Atomik titreşimler yoluyla kristalde latis dalgalarının oluşumunun şematik gösterimi [3]

Kafes titreşimlerinin ısıyı taşıyan hareketli dalgalar olduğu ilk kez Debye tarafından ifade edilmiştir. Bu durumda (2.9) no’lu eşitlik kristalin malzemeler için de aynı şekilde yazılabilir.

$$k = \frac{1}{3} c v l \quad (2.10)$$

Eşitlikte v , fonon ortalama hızı (salınım dalgaları hızı), l , fonon ortalama serbest yolu, c ise birim hacimdeki ısı kapasitesidir.

Bazı amaçlar için aşağıdaki ısıl direnç kavramı kullanılmaktadır.

$$R = \frac{1}{k_p} = \frac{3}{c v l} \quad (2.11)$$

(2.10) ve (2.11) no'lu eşitlikler kullanıldığında fononların dağılımı ve gazlardaki serbest çarpışma arasındaki fark hesaba katılmalıdır.

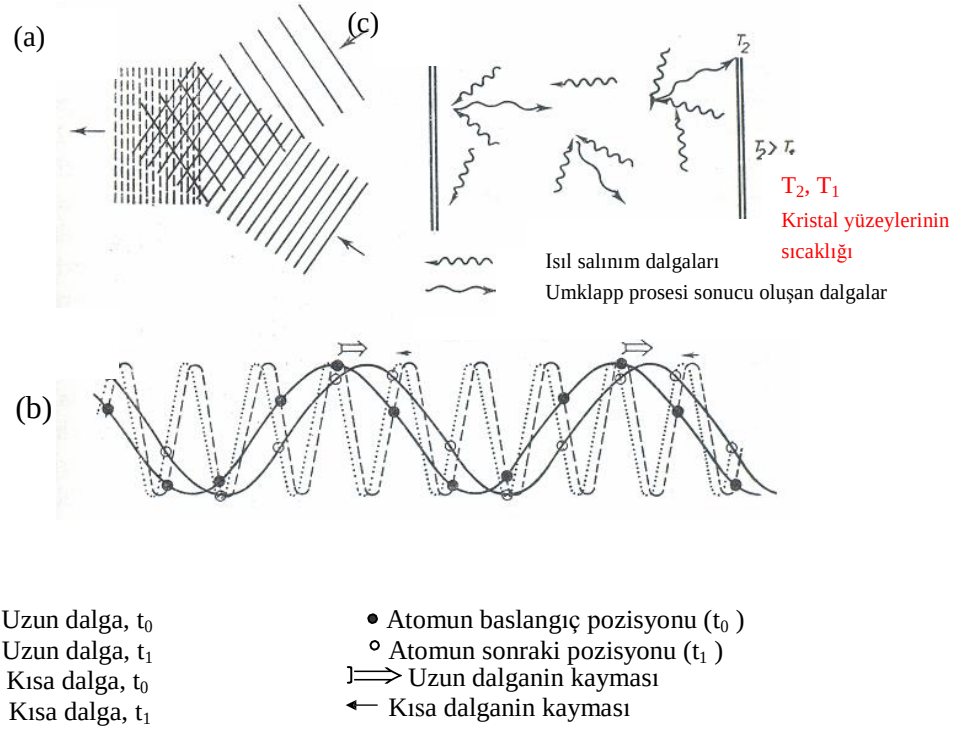
Gerçek sistemlerde salınımlar harmonik değildir, etkileşim meydana gelir. Bu yüzden iki salınım dalgası birbirine engel olabilir. Yüksek frekanslı iki dalganın karşılaşması, Şekil 2.3'de görülmektedir. Bu iki dalganın etkileşimiyle, yeni bir dalga meydana geliyorsa, daha yüksek bir frekansa ve orijinal dalgadan daha küçük dalga boyuna sahip olur. Ancak bu durum, Şekil 2.3'e göre, dalga boyu birim hücrenin boyutundan daha küçük olamayacağından dolayı olanaksızdır. Bu durum, çarpışma sonucu oluşan dalgadan daha büyük bir dalga boyuna sahip olan ve ters yönde hareket eden bir dalga ile açıklanabilir (Şekil 2.3/b).

Bu prosese, Umklapp Prosesi denir ve fononların yolunu uzatır, ısı enerjisinin kristalde etkin yayılma süresini artırır. Gazların kinetik teorisinden de bilindiği gibi, enerjinin yayılma süresinin artması, çarpışma sayısını artırır ve birim sürede tanelerin saçılımına sebep olur ki bu da ortalama serbest yol uzunluğunu azaltır. Tüm bunlardan, Umklapp prosesinin, fononların ortalama serbest yolunu azalttığı sonucu çıkarılabilir [13].

Yapıdaki hatalar da direnç meydana getiren nedenlerden biridir, Empüriteler, fononların hareketini etkiler. Empürite atomları, kristaldeki atomlardan farklı ağırlığa sahiptirler. Bu nedenle, salınım dalgalarını bozarlar Hatanın boyutu, fonon dalga boyundan büyük olduğunda çizgisel ve noktasal hataların etkisi, kendini gösterir. Hem Umklapp prosesi, hem de yapıdaki hatalarla çarpışma sonucu ortalama serbest yolda meydana gelen azalma, uygulamada daha kısa dalga boylu (ya da yüksek frekanslı) fononlarda kendisini gösterir.

Düşük sıcaklıklarda, ısı enerjisi yüksek dalga boylu fononlarla iletilir. Yüksek dalga boylu fononların düşük sıcaklıklarda ortalama serbest yolları da uzundur, (hatalara bağlı olarak önemli bir saçılıma uğramadığından), numune boyunca devam edebilir. (2.10) ve (2.11) nolu eşitliklere göre bunun anlamı, yüksek iletkenlik veya çok küçük direnç demektir [13].

Sıcaklık artışıyla yüksek frekanslı, düşük dalga boylu fononlar ısı enerjisinin taşınımında daha büyük rol oynar. Böylelikle fononların ortalama serbest yolunu azaltan Umklapp prosesi nedeniyle ve hatalar sonucunda saçılma miktarı artar.



Şekil 2.3. (a) Salınım dalgalarının karşılaşması; (b) Umklapp prosesi; (c) Umklapp prosesi sonucu oluşan ısı salınım dalgalarının yönünün değişimi [13]

Kristalin yapının anizotropisi de önemli bir etkidir. Anizotropik malzemelerde ısı iletkenlik yönlenmeye bağlıdır, kristal yönüne göre ısı iletkenlik değişir, bu farklılık sıcaklık arttıkça azalır, çünkü anizotropik kristaller sıcaklık arttıkça simetrik hal alırlar.

Cam gibi amorf malzemelerde düzenli bir yapının olmaması nedeniyle, hatalar sonucu meydana gelen saçılma, Umklapp prosesine göre daha baskındır. Empürite atomların yoğunluğu sıcaklığa bağlı olarak değişmediği için, bu tür amorf malzemelerde fononların aldığı ortalama serbest yol da sıcaklığa bağlı değildir.

Isı transferinin bir yolu da, radyasyonla ısı transferidir. Malzemelerde titreşim enerjisi ve bunun yanında çok az kabul edilebilen oranda bir enerji türü yüksek frekans elektromanyetik radyasyon enerjisidir.

Radyasyonla ısı transferi, sıcaklığa bağlı bir faktördür ve. radyasyon ısı iletkenliği $T^{3.5}-T^5$ ile orantılıdır. Yüksek sıcaklıklarda camların, transparan kristalin seramiklerin ve poroz seramiklerin (artışa rağmen yine düşük) ısı iletkenliğini artırır, gözenekler boyunca radyasyon olur.

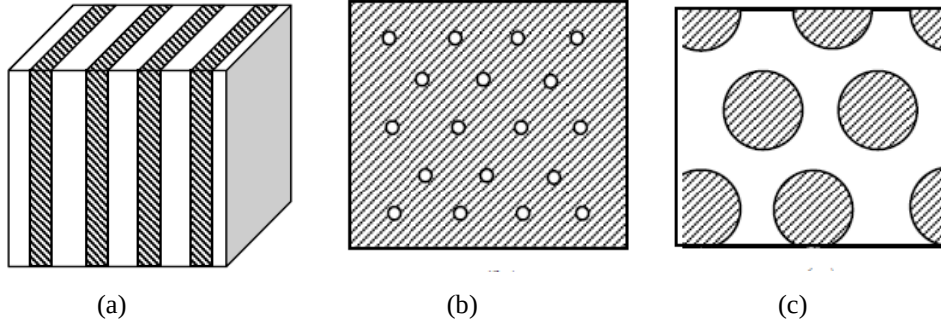
Belli bir sıcaklıktan sonra radyasyondan dolayı fotonlar ısı iletim mekanizması olarak ortaya çıkar. Foton; malzeme yüzeyindeki radyant enerjidir. Fotonlar ısı akışını hızlandırır. Foton iletkenliği sonucu, tek kristalde 500°C üstü, çok kristallerde 1600°C’de ortalama serbest yolda bir artış gözlenir [14]. Toplam enerji ile karşılaştırıldığında çok küçük bir orandadır. Bu nedenle, genellikle ihmal edilir. Ancak, sıcaklığın 4. kuvveti ile doğru orantılı olduğundan dolayı yüksek sıcaklıklarda önem kazanır. T sıcaklığındaki bu enerji:

$$E_t=4\sigma n^3T^4/c \quad (2.12)$$

olarak tanımlanabilir.

2.5. Çok Fazlı Malzemelerde ve Polikristallerde ısı İletkenlik

Çok fazlı malzemelerde iletim çok karmaşıktır. Şekil 2.4 iki fazlı bir malzemedeki faz dağılım modellerini göstermektedir Fononlar (kafes titreşimleri), taneler ve tane sınırlarda önemli oranda saçılıma uğrarlar. Bundan dolayı polikristalin malzemelerin ısı direnci tek kristal malzemelerden çok daha yüksektir. Kompozitlerde ısı iletkenlik, faz miktarına, düzenlenmeye ve her bir fazın iletkenliğine bağlıdır. Kompozit malzemelerde, ikinci faz 1.faza paralel yerleştirilmişse, ısı iletimi daha iyi olur. 2. faz etkisi paralelse yüksek, dikse düşüktür. İkinci faz 1.faza dik yerleştirilmişse, ısı iletimi daha düşük olur. İki farklı fazın paralel yerleştirilmesi sonucu (Şekil 2.4-a) ısı iletkenlik, ısı akışının yönüne ve her bir fazın ısı iletkenliğine bağlıdır. Eğer ısı akışı paralel olursa ve sıcaklık gradyanı her iki fazda aynı olursa, bu paralel sistemlerin ısı direncinin tersi, sistemdeki bileşenlerin ısı direncinin terslerinin toplamına eşittir.



Şekil 2.4. İki fazlı bir malzemelerdeki faz dağılım modelleri (a) Tabakalı, (b) Sürekli fazın hacim kesrinin yüksek olduğu (c) Sürekli fazın küçük hacim fraksiyonuna sahip olduğu model [14,15]

$$\frac{1}{1/k_m} = \sum_{i=1} \frac{1}{1/k_i} \quad (2.13)$$

Bu formülde $1/k_m$, toplam sistemin ısı direnci, $1/k_i$ ise her bir tabakanın ısı direncidir. İki bileşenli bir sistem için (2.13) no'lu eşitlik şu şekilde yazılabilir:

$$k_m = V_1 k_1 + V_2 k_2 \quad (2.14)$$

Bu eşitlikte V_1 ve V_2 , fazların hacim kesirleridir. İki fazın iletkenliği birbirinden çok farklı ise ve ısı iletimi önemli ölçüde ısı iletkenliği yüksek olan faz tarafından iletiliyorsa (2 no'lu faz), bu durumda $k_m \approx V_2 k_2$ 'dir.

Eğer ısı akısı bu düzlemlere paralel değil de, dik ise, bu durumda ısı akış yoğunluğu her bir tabaka boyunca aynı, fakat sıcaklık gradyanı her fazda farklı olur. Seri bağlı sistemin toplam direnci ise:

$$\frac{1}{k_m} = \frac{V_1}{k_1} + \frac{V_2}{k_2} \quad (2.15)$$

olur. Böylece sistemin ısı iletkenliği:

$$k_m = \frac{k_1 \cdot k_2}{V_1 k_2 + V_2 k_1} \quad (2.16)$$

olur ve sistemin ısı iletkenliği ağırlıklı olarak iletkenliği düşük olan faza bağlıdır; k_2 büyükse k_1 'e bağlıdır. Böylece $k_m = k_1 / V_1$ olur.

Şekil 2.4'de gösterilen modelde ikinci faz, sistemde hacim kesri olarak %10'un altındadır. Eğer bu ikinci faz küresel şekilli ve k_1 gibi bir ısı iletkenlikli ise, sürekli faz ise k_2 iletkenlikli ise, iki fazlı olan böyle bir sistemin ısı iletkenliği:

$$k_m = k_2 \frac{1 + 2V_1 \frac{1 - (k_2 / k_1)}{(2k_2 / k_1) + 1}}{1 - V_1 \frac{1 - (k_2 / k_1)}{(k_2 / k_1) + 1}} \quad (2.17)$$

olur.

Bu eşitlikte de V_1 , ilave fazın hacim kesrini göstermektedir. k_2 , k_1 'den çok büyük olduğu zaman:

$$\frac{k_2}{k_1} \gg 1 \text{ olacaktır}$$

$$k_m \approx k_2 \frac{1-V_1}{1+(V_1/2)} \quad (2.18)$$

olur. Diğer durumda ise $\frac{k_2}{k_1} \ll 1$ ve

$$k_m \approx k_2 \frac{1+2V_1}{1-V_1} \quad (2.19)$$

olur.

İki fazlı seramik sistemlere en iyi örneklerden biri, gözenek içeren sistemlerdir. Düşük sıcaklıklarda gözenek içinde kalan gazın ısı iletkenliği (k_1), katı fazdan (k_2) çok daha düşüktür. Eğer gözenekler ikinci (ilave) faz gibi düşünülecek olursa, bu durumda böyle bir sistemin ısı iletkenliği 2.18 no'lu eşitlikte verildiği gibi olur.

Pekçok seramik % birkaç gözenek içerir. Gözenekler ve hava boşlukları kötü iletkenlerdir. Bu yüzden gözenek ısı iletkenliği düşürmek için kullanılır. Gözenek arttıkça ısı kapasite düşer, gözenek, tane tane temasını azaltır ve ısı iletkenliği düşürür. Gözenekler saçılma merkezi olarak davranırlar. Gözenek-bünye arasındaki kırılma indisi farkından dolayı etkin ortalama serbest yol uzunluğu azalır ve sonuçta ısı iletimi azalır [14].

Katı malzemelerde ısı iletimi iki ayrı mekanizma ile gerçekleşir: Elektriksel olarak yalıtkan malzemelerde ve yarı iletkenlerde ısı iletimi kafes titreşimleriyle, metallerde ise, kafes titreşimleri ve serbest elektronlarla iletilir. Her ne kadar makroskobik bir elektrik akımı olmasa da elektronlar katı içinde hareket ederler ve ısıyı sıcaktan soğuğa taşırlar. Metallerde her iki mekanizma da gerçekleşir ancak baskın olan mekanizma serbest elektronlarla iletimdir.

Bir bünyenin ısı iletkenliği fononların inelastik çarpışma ve saçılmaları ya da, kinetik teorisine benzer şekilde, fononların ilerleyebildiği ortalama serbest yola bağlı olarak belirlenir.

Kafes titreşimlerinin ısıyı taşıyan hareketli dalgalar olduğu Debye tarafından açıklanmıştır Kafes tamamen harmonik titreşim hareket yaparsa fononların akışında hiçbir engel olmayacak ve böyle bir bünyede ortalama serbest yol ve ısı iletkenlik sonsuz olacaktır. Gerçek bir bünyede ise, fononların ortalama serbest yolunu sınırlayan bazı saçılma mekanizmaları vardır.

Birden fazla mekanizma olduğunda, birkaç prosese bağlı olarak toplam ortalama serbest yol aşağıdaki gibi gösterilebilir

$$1/l_t = 1/l_1 + 1/l_2 + \dots \quad (2.20)$$

Bu eşitlikte l_t toplam ortalama serbest yol, l_x bağımsız proseslerin ortalama serbest yoludur.

Gerçekte kafeslerde harmoni bozukluğu olur. Debye sıcaklığı (θ_D) üzerinde, harmonik olmayan titreşimlerden kaynaklanan saçılmaya bağlı olarak ortalama serbest yol, mutlak sıcaklıkla ters orantılıdır. Bu sıcaklık aralığında kristalin malzemelerin spesifik ısı ve dalga hızı yaklaşık olarak sabittir ve mükemmel bir kristalin malzemenin ısı iletkenliği mutlak sıcaklıkla ters orantılı olacaktır.

Hatalar ve homojen olmayan bölgeler fononların saçılma merkezleri olarak davranırlar ve ortalama serbest yolu azaltırlar. Bu tür hataların toplam ısı iletkenliğe etkisi, göreceli fonon-fonon saçılımına bağlı ortalama serbest yola dayanır. Empürite ve dislokasyon gibi atomik boyutlu hatalar, tane sınırları ve porlar gibi daha büyük boyutlu hatalardan farklıdır.

2.6. Sıcaklığın Isıl İletkenlik Üzerine Etkisi

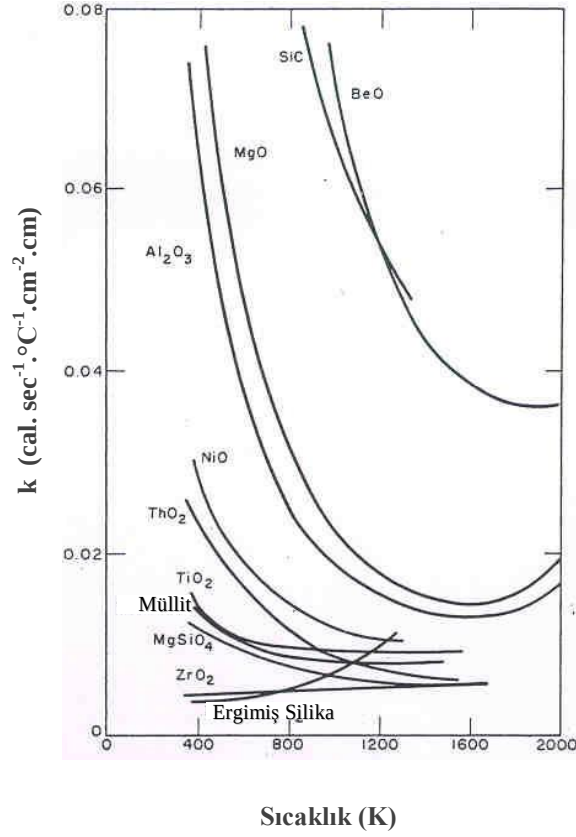
Dielektrik katılardaki ısı iletkenliğinin mutlak sıcaklıkla ters orantılı olduğu ilk defa 1911’ de Eucken tarafından gösterilmiştir [16].

Isıl iletkenlik, sıcaklıkla değişir. Kristalin seramiklerde fononlar (kafes titreşimleri) ısı iletkenlik için en önemli etkidir. Ortalama serbest yol (λ), kristalin seramikler için baskındır ve sıcaklık arttıkça ısı iletkenlik düşer, Isı kapasitesi (C_p) artar.

Debye sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda ısı kapasitesi ve dalga hızı sabittir ve kristalin dielektrik malzemelerde, ortalama serbest yol (λ), sıcaklığın tersi ile orantılıdır. Isıl iletkenlik de, $1/T$ ile ya da ısı direnç, $r=1/k$, mutlak sıcaklıkla orantılıdır.

Kristalin seramiklerde, sıcaklık arttıkça ısı iletkenlik azalır (Şekil 2.5). Çok düşük sıcaklıklarda, teorik hesaplamalar yapılabilir ancak Debye sıcaklığının

altındaki orta sıcaklıklarda ısı iletkenliğin sıcaklığa bağlılığını teorik olarak açıklamak güçtür.

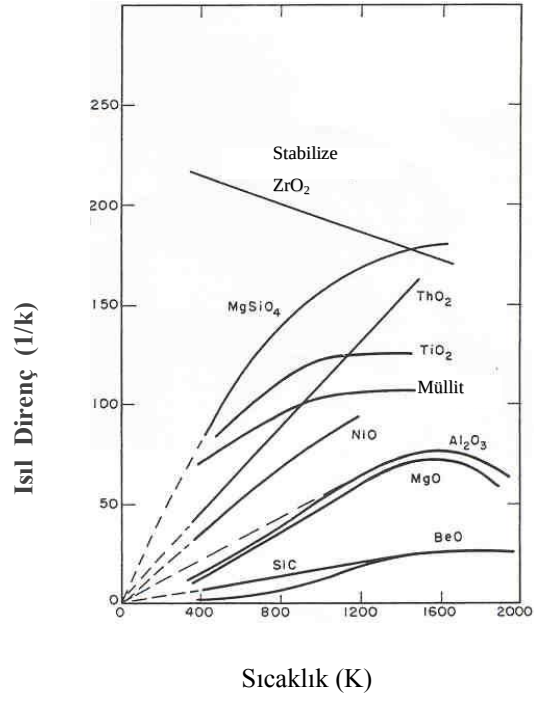


Şekil 2.5. Tek fazlı polikristal malzemelerin sıcaklık-ısı iletkenlik değişim ilişkileri [17]

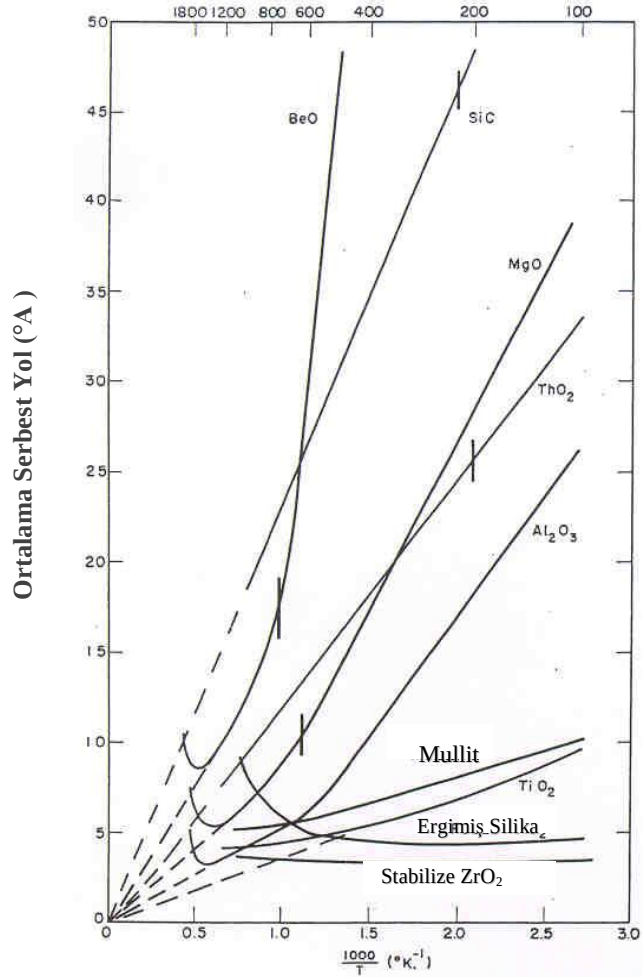
Camsı malzemeler oda sıcaklığında düzensiz kafes yapısına sahiptir ve bu, ortalama serbest yolu, yaklaşık olarak ağ yapısı boyutları ile sınırlamaktadır. Yani λ 'da fazla değişim olmadığı için camların ısı iletkenliği ısı kapasitesine bağlıdır

Sıcaklık-ısı iletkenliğ grafiği Şekil 2.6'da verilmiştir. Ergimiş silika, MgO, Al_2O_3 , BeO, TiO_2 , ZrO_2 , müllit ve MgSiO_4 için önemli sapmalar vardır. Bu malzemelerde ortalama serbest yol (λ) uzunluğunu tahmin etmek için, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ısı kapasitesi değerleri ile hesaplama yapılabilir. Dalga hızı da, elastik modül (E) ilişkisinden (Eşitlik (2.21)) yaklaşık olarak bulunabilir. Polikristalin oksit malzemeler için statik lmler, 700-1000°C aralığında, elastik modülde hızlı bir artış olduğunu göstermektedir

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (2.21)$$



Şekil 2.6. Bazı seramik malzemelerin ısı direnç (1/k)-sıcaklık ilişkileri [17]



Şekil 2.7. Çeşitli sıcaklıklarda bazı seramiklerin ortalama serbest yol uzunlukları [17]

Kingery'nin [17], çalışmalarında, çeşitli sıcaklıklarda ortalama serbest yol için bulduğu değerler Şekil 2.7'de verilmiştir.

Şekil 2.7'de, ergimiş silika ve kararlı hale getirilmiş zirkonyanın 400°C'ye kadar ortalama serbest yolunun hemen hemen sabit olduğu görülmektedir ve atomlar arası mesafe kadardır. Stabilize edici iyonlar zirkonyanın bu kübik yapısını bozmaktadır.

Yüksek ısı iletkenliğe sahip BeO, MgO gibi malzemeler doğrusal 1/T ilişkisinden sapma gösterirler.

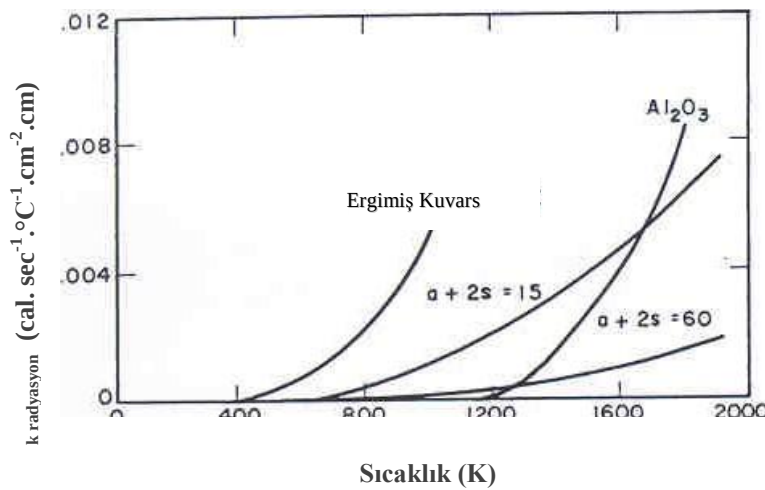
Şekil 2.7'de, Debye sıcaklığının yaklaşık değerleri dikey çizgiler olarak gösterilmiştir. Debye sıcaklığının üzerindeki sınırlı bir sıcaklık aralığında, ortalama serbest yolun sıcaklığın tersi ile orantılı olduğu doğrulanmaktadır.

Doğrusallıktan bir başka önemli sapma da ergimiş silika, MgO ve BeO'de yeterince yüksek sıcaklıklarda ısı iletkenlikteki artışta görülmüş ve bu artış, belli miktarda enerjinin radyasyon ileiletildiği radyant ısı transferine dayandırılmıştır. Etkili radyasyon iletimi sıcaklığın küpü ile orantılıdır:

$$k_{\text{radyasyon}} = 8\sigma T^3 / (a + 2s) \quad (2.22)$$

Bu eşitlikte σ , radyasyon sabiti; T, mutlak sıcaklık; a, absorpsiyon s ise, malzemenin birim kalınlığının saçılmasını göstermektedir.

Şekil 2.8'deki eğriler ergimiş silikanın ve Al₂O₃'in hem ölçülen, hem de eşitlikten hesaplanmış radyasyon iletimini göstermektedir.



Şekil 2.8. Isıl iletkenliğin radyasyon bileşeni-sıcaklık ilişkisi [17]

Sıcaklığa bağlı bir diğer değişken gözeneklerin etkisidir. Küresel gözeneklere sahip malzemelerin iletkenliği için daha önce geliştirilmiş olan ilişki Eşitlik (2.23)'de verilmiştir:

$$k_{poroz} = k (1-p) + \frac{p}{1-p + \frac{3 k p}{8 e \sigma d T^3}} \quad (2.23)$$

Bu eşitlikte e, emissivite; σ , radyasyon sabiti; p, gözenek fraksiyonu, d ise gözenek yarıçapıdır.

Şekil 2.9, 0.01 cm ve daha küçük boyutlu gözenekler için radyasyonun etkisinin çok az olduğunu göstermektedir. Ancak 0.3 cm çapındaki gözenekler için önem kazanmaktadır. Çünkü emissivitenin artmasıyla önemli bir artış görülmektedir.

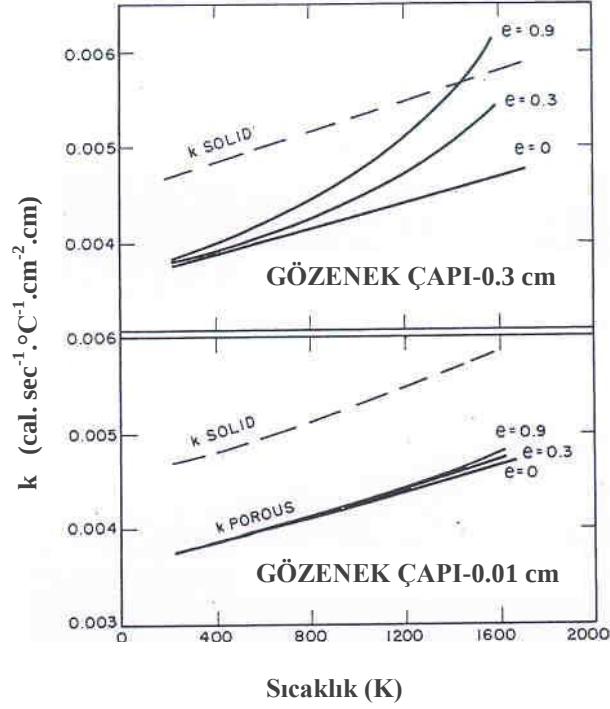
Isı akısına bağlı olan tüm genel sıcaklık çalışmalarında radiant enerji transferinin hesaba katılması gerektiği oldukça açıktır.

Yüksek sıcaklıklarda önemli olduğu düşünülen başka bir faktör de yüksek elektriksel iletkenliğe bağlı olan elektronik ısıl iletimin etkisidir. Bu konudaki literatür datası da Wiedemann-Franz Kanununun (Eşitlik (2.24)) yarı iletkenlerin elektronik iletimine dayanır.

$$\frac{k_e}{\sigma T} = 0.536 * 10^{-8} \quad (2.24)$$

Burada σ , elektriksel iletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), T ise mutlak sıcaklıktır.

Kingery'nin çalışmaları, ısıl iletkenliğin sıcaklığa bağlılığını etkileyen parametrelerin; radyant enerji yayını, kafes boyutlarına bağlı ortalama serbest yol uzunluğu, debye sıcaklığı, porozite, emissivite ve bazı durumlarda elektriksel iletkenlik olduğunu göstermiştir ve ısıl iletkenlik değerlerinin yüksek sıcaklıklara ekstrapole edilmesinin güvenilir olmadığını deneysel olarak ispatlamıştır [17].



Şekil 2.9. %20 gözenekli ZrO_2 numunenin çeşitli emissivitelere bağlı ısıl iletkenlik--sıcaklık ilişkisi [17]

2.7. Isıl İletkenlik Ölçümünde Kullanılan Yöntemler

Bir malzemenin ısıl iletkenliği, radyal ısı akış metodu, kalorimetre metodu, sıcak tel metodu, koruyucu hot-plate metodu, flash metodu gibi beş farklı metod ile ölçülmektedir [18].

Bir malzemenin ısıl iletkenliği, κ , bir sıcaklık gradyanına (ΔT) bağlı olarak ısı akışının (ϕ) incelenmesiyle belirlenebilir. Dinamik ölçümler de ise numunedeki sıcaklık dağılımı zamana bağlı olarak değişir.

Radyal ısı akış metodu ile ısıl iletkenlik ölçümünde eksenel ısı akışının elimine edilmesi gerekir. Bu akış, numunenin altına ve üstüne koruyucu ısıtıcılar konularak en aza indirilir.

Kalorimetre metodu, ısıl iletkenlik ölçümü standart testlerindendir (C201). Güvenirliği çok yüksektir fakat kararlı hal koşullarını sağlamak uzun zaman gerektirir, hatta bazen ölçüm haftalarca sürebilmektedir.

Sıcak tel metodunda ölçüm ince bir refrakter telin (platin ya da nikel-krom) aynı iki refrakter plaka arasına yerleştirilmesiyle yapılır. Tel vasıtasıyla sabit bir elektrik gücü, refraktere iletilir ve telin sıcaklığı takip edilir. Eğer refrakter yüksek ısıl iletkenlikli ise, tel sıcaklığı daha düşük olur, yalıtkanlığı yüksek bir malzeme ise tel sıcaklığı daha yüksek olur.

Koruyucu hot-plate metodu en doğru sonuç alınan ısıl iletkenlik ölçüm tekniklerinden biridir. (ASTM, C177). Disk şeklindeki numunelerin ısıl iletkenliğinin, kararlı hal eksenel ısı akışı ölçümü prensibine dayanır.

Isıl iletkenliğin Flash metoduyla ölçülmesi, spesifik ısı ve yoğunluğun bilindiği malzemelerde ısıl difüzivitenin ölçülmesi esasına dayanır. Disk şeklindeki numunenin ön yüzü tarafından absorbe edilen yüksek şiddette enerjiye sahip kısa sinyaller gerektirir. Bu parlak enerji kaynağı, xenon flash lambası, lazer ya da elektron olabilir. Numunenin ön yüzeyine absorbe ettiği enerji numunenin arka yüzeyine kondüksiyon ile daha yüksek sıcaklıklarda ise radyasyon ile iletilir.

Foto-lazer flaş metodunda numunenin ısıl dengede olan bir kısmı ısıtılır. Isı sinyali, numune boyunca hareket eder ve numunenin arka kısmına ulaşır. Buradaki sıcaklık artışı, zamanın bir fonksiyonu olarak görüntülenir. Sinyalin ya da flaşın numuneye penetre olmayan ani ve homojen dağılımı için th kalınlığına sahip arka yüzeyin sıcaklık değişimi, maksimum sıcaklığa (T_{max}) bağlı olarak şu şekilde açıklanmaktadır (Eşitlik 2.25)

$$\frac{T(th,t)}{T_{max}(th,t)} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left[-\frac{n^2 \pi^2 a t}{th^2} \right] \quad (2.25)$$

Arka yüzeyin maksimum sıcaklığının yarısına erişme süresi ($t_{1/2}$), iki sinyal arasındaki bekleme süresinden (τ) daha uzunsa, ısıl difüzivite 2.26 no'lu eşitlikle hesaplanır.

$$a = 1.37 \frac{th^2}{\tau^2 t_{1/2}} \quad (2.26)$$

Bu formül, foto/flaş cihazıyla ısıl difüzivitenin ölçümünde kullanılan temel formüldür. Daha kesin sonuçlar elde etmek için ise, sonlu sinyal zamanı ve ısı

kaybı düzeltmeleri uygulanır. Katıların ısıl difüzivitesinin flaş metodu ile ölçümünde standart test metodu ASTM standartlarında E1461-01 kodu ile gösterilmektedir. Bu metot ile homojen malzemelerin 75-2800 K arası sıcaklıkta, 10^{-7} - 10^{-3} m²/s aralığında ısıl difüziviteleri yüksek güvenilirlikte ölçülebilmektedir. Özellikle % 100 yoğun malzemelerin ölçümünde uygulanır fakat bazı durumlarda gözenekli numunelerle de kabul edilebilir sonuçlar elde edilebilmektedir. Gözeneğin büyüklüğü, şekli ve dağılımı ısıl difüziviteyi etkileyeceğinden, ölçümde daha hassas davranılmalıdır. Bu metot, referans malzeme kullanımını gerektirmez bunun için mutlak ölçüm metodudur. Ancak, kullanılan cihazın performansının değerlendirilmesi için, referans malzemelerin de denenmesi önerilmektedir [19].

2.8. Isı Kapasitesi

Bir malzemenin sıcaklığını 1°C arttırmak için gerekli olan ısı miktarına ısı kapasitesi denir. Isı kapasitesi bir mol maddenin, özgül ısı ise birim kütlenin sıcaklığını bir birim arttırmak için gerekli olan ısı miktarıdır. Sabit bir hacimde ısı kapasitesi, sıcaklığa göre iç enerjinin (u) kısmi türevine eşittir [3, 12].

Bir malzeme kendi çevresinden ısı soğurduğu zaman, sıcaklığı artar. Bu bilinen gözlem, malzemelerin ana özelliklerinden biri olan ısı kapasitesi (C) olarak nitelendirilir ve Eşitlik (2.27) ile hesaplanır.

$$C = dQ / dT \quad (2.27)$$

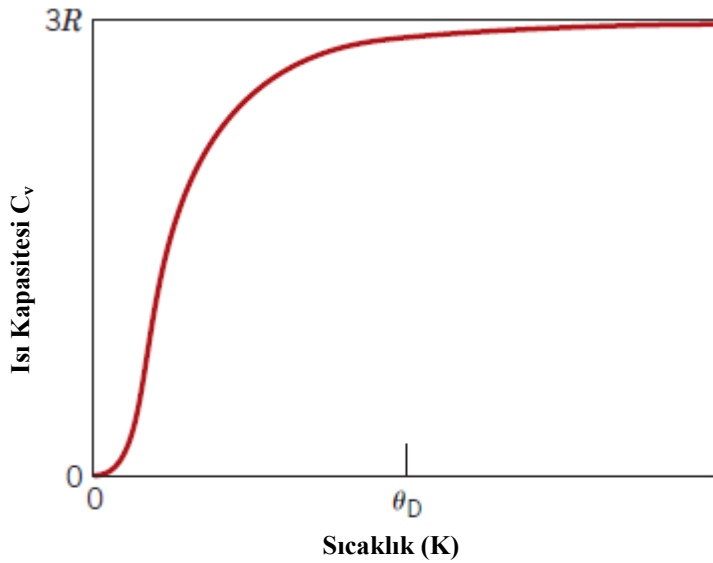
Burada dQ , dT sıcaklık değişimi için gerekli enerjidir. Birim kütlenin ısı kapasitesi için, spesifik ısı kavramı kullanılabilir. Spesifik ısı için, deneysel çalışmalarda genelde sabit basınçtan (c_p) konuşulurken, teorik yaklaşımlarda sabit hacim (c_v) ilgi çekmektedir. Çevre şartlarına göre bu özelliği ölçmede iki yol vardır. Birincisi; sabit hacimdeki ısı kapasitesi C_v , diğeri sabit basınçta ısı kapasitesi C_p dir. C_p her zaman C_v ’ den büyüktür. Bu fark oda sıcaklığı ve altındaki sıcaklıkta bulunan çoğu katılar için önemsizdir.

Isı kapasitesi malzemenin enerjisi ile yakından ilgilidir ve malzemelerin diğer özellikleri içerisinde hassas değişim gösterir. Isı kapasitesinin düşük olmasının anlamı malzeme boyunca enerji hareketinin az olmasıdır.

Birçok katı malzeme tarafından absorbe edilen enerji, atomların titreşim enerjilerinin artışı ile ilişkilidir. Sadece belirli enerji değerleri alabilen (nicel), titreşim enerjisinin bir birim miktarına fonon denir. Çoğu kristal yapıdaki katılar için, 0 K civarında ve sabit hacimde ölçülen ısı kapasitesi, mutlak sıcaklığın küpü ile değişir. Debye sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda, C_v sıcaklıktan bağımsızdır ve yaklaşık $3R$ değerini aldığı kabul edilir. Burada R gaz sabitidir [3].

2.8.1. Isı kapasitesi-sıcaklık ilişkisi

Basit birçok kristal yapıya sahip katılarda, sıcaklıktaki değişimin sabit hacimdeki ısı kapasitesine (C_v) olan etkisi Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, 0 K sıcaklık için C_v sıfır değerini almakta, ancak sıcaklıkla hızla artmaktadır. Artan sıcaklığa bağlı olarak kristal yapının ortalama enerjinin yükselmesi kafes dalgalarının oluşum yeteneğini de kolaylaştırır. Isı kapasitesi (C_v), oluşan bu kafes dalgalarıyla ilişkilidir.



Şekil 2.10. Sabit hacimde ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi [3]

Düşük sıcaklıklarda C_v ile T (mutlak sıcaklık) arasında aşağıdaki gibi bir ilişki mevcuttur:

$$C_v = AT^3 \quad (2.28)$$

Burada A , sıcaklıktan bağımsız bir sabittir. Şekil 2.12'de verilen eğri, Debye sıcaklığı (θ_D) olarak adlandırılan bir sıcaklıkta asimptotik şekil almaktadır.

Burada C_v 'nin değeri sıcaklıktan bağımsız olarak yaklaşık $3R$ değerine eşittir. Dolayısıyla malzemenin toplam enerjisi sıcaklıkla artmış olsa da, bir derecelik sıcaklık değişimini üretmek için gerekli enerji miktarı sabit kalmaktadır. Bir çok katı malzeme için θ_D değeri oda sıcaklığının altındadır ve oda sıcaklığı için C_v 'nin değeri 25 J/mol.K mertebelerindedir.

2.8.2. Isı kapasitesini etkileyen diğer faktörler

Bir katının toplam ısı kapasitesini etkileyebilen başka enerji absorblayıcı mekanizmalar da mevcuttur. Ancak çoğu maddeler için bunların etkisi, titreşimin ısı kapasitesine olan katkısının yanında oldukça küçüktür. Sıcaklık artışı ile elektronlar enerji absorblayarak kinetik enerjilerini arttırmakta ve böylece ısı kapasitesi üzerine bir miktar katkı sağlamaktadır. Ancak bu katkının sağlanabilmesi için, serbest elektronların Fermi enerji seviyesi üzerindeki boş enerji seviyelerine uyarılması gerekir. Metallerde sadece Fermi enerjisi seviyesine yakın konumdaki elektronlar bu geçiş kabiliyetine sahiptir ve bu da toplam elektron sayısının çok küçük bir oranına karşılık gelmektedir. Yalıtkan ve yarı iletken malzemelerde uyarılabilen elektronların sayısı çok daha düşüktür. Bu nedenle, bu elektronik katkı 0 K sıcaklığına yakın sıcaklıklar hariç genellikle önemsizdir [3].

Ayrıca, bazı malzemelerde başka enerji absorblama olayı belirli sıcaklıklarda, örneğin bir ferromagnetik malzeme, elektron spinlerin rastgele dağıldığı Curie sıcaklığının üzerine ısıtıldığında meydana gelir. Isı kapasitesi-sıcaklık eğrisinde bu dönüşüm sıcaklığı (Curie sıcaklığı) için hızlı bir yükselme söz konusudur [3].

2.9. Isıl Gerilmeler

Bir kütledeki sıcaklık değişimlerinden kaynaklanan gerilmelerdir. Cisim içerisindeki sıcaklık değişimleri sonucu meydana gelen ısıl gerilmeler, kırılmalara veya istenmeyen plastik deformasyonlara yol açabilir. Bu gerilmenin büyüklüğü Eşitlik (2.29) kullanılarak hesaplanabilir.

$$\sigma = E\alpha_1\Delta T \quad (2.29)$$

Hızlı soğutma veya soğutmanın, cismin iç ve dış bölgesindeki neden olduğu sıcaklık farkı ve küçük boyutsal değişimler ısı gerilmelere yol açar. ısı şok, hızlı sıcaklık değişimlerinden kaynaklanan ısı gerilmelerin cisimde neden olduğu kırılmadır. Seramik malzemeler gevrek olduğundan, özellikle bu tür hasarlara duyarlıdırlar [3].

2.10. Isıl Genleşme

Katı malzemeler ısıtıldığında genleşir, soğutulduğunda büzülür. Boydaki değişim miktarı, ısı genleşme katsayısı olan orantı sabiti ve sıcaklık değişimi ile orantılıdır (Eşitlik 2.30).

$$\Delta l/l_0 = \alpha_1 \Delta T \quad (2.30)$$

Atomlararası ortalama mesafedeki artış, ısı genleşmeye karşılık gelir. Bu potansiyel enerjinin atomlararası mesafeyle değişim enerjisinin asimetrik şekilde olmasının bir sonucudur. Atomlararası bağ enerjisi ne kadar yüksek ise ısı genleşme katsayısı o kadar düşüktür [3].

2.11. Malzemelerin Isı İletim Mekanizmaları

Katı malzemelerde ısı, fonon (kafes titreşim dalgaları) ve serbest elektronlar ile iletilir. Isıl iletkenlik, bu mekanizmaların her ikisiyle ilişkilidir ve toplam iletkenlik bu iki etkinin toplamına eşittir;

$$k_l + k_e \quad (2.31)$$

Burada k_l ve k_e , sırasıyla kafes titreşim dalgaları (fonon) ve serbest elektronun ısı iletkenlikleridir ve bunlardan genellikle biri diğerine göre daha etkili olabilmektedir.

Fononların taşıdığı ısı enerjisi, titreşim dalgalarının doğrultusunda iletilir. Burada k_l 'nin etkisi, sıcaklık gradyanı bulunan bir kütlenin kesitinde, yüksek

sıcaklık bölgelerinden, düşük sıcaklık bölgelerine fononların net hareketiyle sağlanır.

Elektronlarca sağlanan ısı iletkenlikte (elektronik ısı iletkenlik k_e), iletkenliği sağlayan serbest elektronlardır. Numunenin sıcak bölgesindeki serbest elektronların, sıcaklıktan dolayı kinetik enerjileri artar. Bu elektronlar daha sonra numunenin soğuk bölgelerine göç eder, burada atomlarla çarpışması veya kristaldeki diğer kusurlarla etkileşime girmesi sonucu kinetik enerjilerinin bir kısmını atomlara titreşim enerjisi olarak iletirler. Elektronik ısı iletkenliği k_e 'nin toplam ısı iletkenliğe olan bağıl katkısı, serbest elektron, konsantrasyonu ile artar. Bu, ısı iletim olayında daha çok elektronun rol alacağı anlamına gelmektedir [3].

3. SİLİSYUM NİTRÜR SERAMİKLERİN ISIL İLETKENLİĞİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

3.1. Seramiklerin Isıl İletkenliği

Isıl iletkenlik, özellikle teknik seramiklerde pek çok kullanım alanı için çok önemli bir malzeme özelliğidir. Örneğin elektronik cihazlarda altlık olarak kullanılan malzemelerde düşük elektrik iletkenlik ve yüksek ısı iletkenlik kombinasyonunun yapılması gerekmektedir. Yüksek ısı iletkenliğe sahip, metal olmayan malzemelerin çok geniş kapsamlı araştırılması ve değerlendirilmesi 1960-1985 yılları arasında yürütülmüştür ve elmas, SiC, AlN, Si, BN, BeO, BP, GaN 'nin teorik ısı iletkenliklerinin oda sıcaklığında 100 W/m.K üzerinde olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada ayrıca, basit kristal yapıların, daha az kristal kafes kusurları, safsızlıklar ve poroziteler içeren yapıların yanı sıra, yüksek Debye sıcaklığının da daha yüksek ısı iletkenliğe sahip olacağı öne sürülmüştür. Bu nedenle, BP (975K), AlN (950K), Si (648K) ve GaN (525K)'den daha yüksek Debye sıcaklığına sahip olan β -Si₃N₄'ün (1100K) yüksek ısı iletkenlik sergilemesi gerekmektedir. Ancak, yüksek saflıkta tek kristal β -Si₃N₄ eldesinin zor olması ve kristal yapısının kompleks olmasından dolayı, Si₃N₄'ün ısı iletkenliğinin kapsamlı olarak araştırılmasını güçleştirmiştir [20].

Al₂O₃, ısı iletkenliği 25 W/m.K olan standart bir seramik malzemesidir. Daha yüksek ısı iletkenlik istenen uygulamalarda BeO kullanılmaktadır. Ancak BeO'in toksik olması ve AlN ile yerinin doldurulması gündeme geldiğinden, bu malzemeye olan ihtiyaç azalmaktadır [21].

SiC, AlN, BP gibi elmasa benzer yapıya metalik olmayan tek kristaller 300 W/mK in üzerinde ısı iletkenliğe sahiptir. SiC ve AlN seramikler 200 W/mK üzerinde iletkenlikte üretilirler ve yüksek ısı iletkenlikli altlıklar, ısı alıcılar (soğutucu vb) olarak kullanılırlar [22].

Ancak bu malzemelerin düşük mekanik özelliklerinden kaynaklanan düşük güvenilirliklerinden dolayı yaygın olarak kullanımı hala sınırlıdır. Buna ilaveten, SiC seramiklerin kullanımı, yüksek dielektrik sabitine sahip olmaları ve düşük elektrik dirençleri nedeniyle daha sınırlıdır. Bu yüzden elektrik endüstrisi, elektrikli cihazlarda sürekli artan ısı üretimini yönetmek için hem yüksek ısı

iletkenlikli hem de üstün mekanik özelliklere sahip alternatif malzemeler araştırmaktadır [22].

Yüksek fonon iletimine sahip bir malzemenin basit yapıya, düşük atom ağırlığına, kuvvetli kovalent bağa ve yüksek saflık özelliklerine sahip olması beklenir [23].

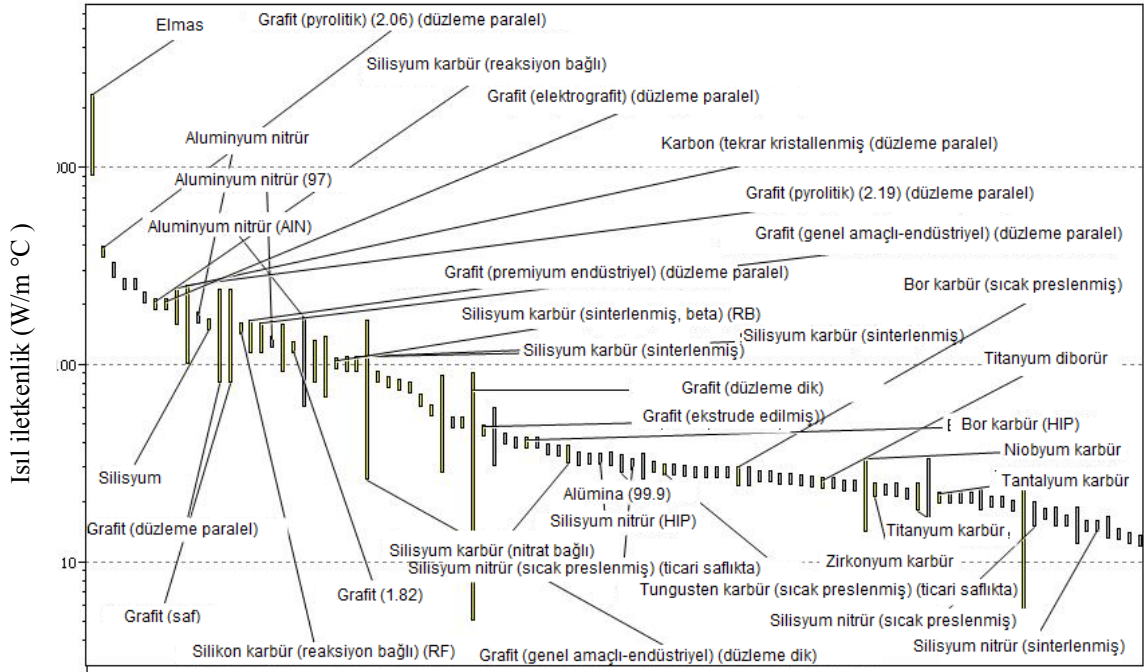
Genellikle elmas benzeri basit kristal yapılar, yüksek fonon ısı iletimi gösterirler. Çizelge 3.1, elmas ve benzeri yapıdaki bazı malzemelerin ısı iletkenlik (κ) değerini göstermektedir.

Çizelge 3.1. Bazı tek ve iki element içeren malzemelerin oda sıcaklığındaki (300 K) ısı iletkenlik değerleri [6, 25]

Tekli Sistem	κ (W/mK)	İkili Sistem	κ (W/mK)
C (elmas)	2000	SiC	490
Si	160	BN	760
Ge	60	AlN	350
Grafen	2000-5000	GaN	210
		BeO	370

Yüksek ısı iletkenlik elde etmek için, basit elmas yapısına sahip olan karbonun, düşük atom ağırlığına ve kuvvetli kovalent bağa sahip olması nedeniyle en yüksek ısı iletkenliği göstermesi doğaldır. Si ve Ge gibi diğer IV. grup elementlerinde atom ağırlığının artmasıyla ve kovalent bağ mukavemetinin azalmasıyla ısı iletkenlik azalmaktadır. İkili sistemlerde ise kristal yapıdaki karmaşıklığın artması, bağların kovalent karakterinin azalması ve çoğu zaman ortalama atom ağırlığının azalmasından dolayı elmasa göre daha düşük ısı iletkenlik değerine sahiptir. Ancak yine de oldukça yüksek kabul edilebilecek ısı iletkenlik göstermektedirler (Çizelge 3.1).

CES Edupack 2015 versiyonundan çizdirilmiş olan, bazı seramik malzemelerin ısı iletkenlikleri, Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Bazı seramik malzemelerin ısı iletkenlikleri (CES Edupack 2015 versiyonundan çizdirilmiştir)

3.2. Si_3N_4 Seramiklerinin Isıl İletkenliği

Şekil 3.2, Si_3N_4 , SiC ve AlN 'ün ısı iletkenliğinin, 1980-2000 yılları arasındaki gelişimini göstermektedir.

Sinterlenmiş Si_3N_4 'ün deneysel olarak belirlenmiş ısı iletkenlik değerleri oda sıcaklığında 10–80 W/m.K aralığındadır [21].

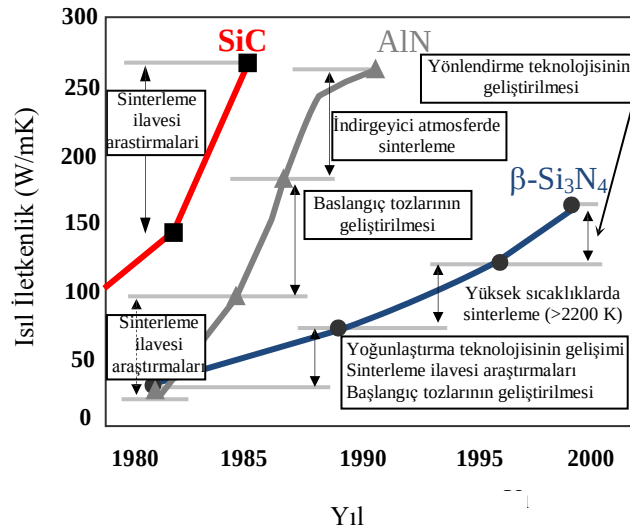
Malzemeyi yoğunlaştırma amaçlı kullanılan teknolojilerdeki gelişmeler, sinterlemede kullanılan başlangıç tozlarının özelliklerinin iyileştirilmesi ve etkili sinterleme ilavelerinin araştırılması, yüksek sıcaklıklarda sinterleme olanakları, yönlendirme tekniklerinin geliştirilmesi gibi faktörlerden dolayı, bu malzemenin ısı iletkenlik özelliğinin geliştirilmesi sağlanmıştır [24].

Si ve N arasındaki kuvvetli kovalent bağ nedeniyle yoğun malzeme elde etmek güçtür. Bu nedenle ilk aşamada yoğunlaşma tekniklerindeki gelişim ön plana çıkmaktadır. Reaksiyon bağlama, basınçsız sinterleme, sıcak izostatik presleme (HIP) ve gaz basınçlı sinterleme (GPS) gibi sinterleme teknikleri geliştirilmiştir ve Si_3N_4 'ün yoğunluğunun artırılması için bu sinterleme teknikleri

kullanılarak çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir Reaksiyon bağlama hariç tüm diğer tekniklerle yoğun malzeme elde edilmesi mümkündür [24].

Daha sonra 1980'lerden itibaren çeşitli toz sentezi metotları geliştirilmiş, yüksek saflıkta (>%99) ve yüksek yüzey alanına sahip başlangıç tozları üretilmiştir. Bunun sonucu olarak yüksek yoğunluk değerlerine daha düşük sinterleme sıcaklıklarında ulaşılması mümkün olmuş ve ısı iletkenlik artırılmıştır.

Sinterlemede kullanılacak uygun sinterleme ilavelerinin tespit edilmesi için, yapılan çalışmalar sonucu nadir toprak oksitlerinin (Y_2O_3 , Yb_2O_3 vb), Si_3N_4 'ün yoğunlaşmasında etkili olduğu bulunmuştur. Bu sinterleme ilaveleri Si_3N_4 'ün yüzeyindeki SiO_2 tabakasıyla reaksiyona girip sıvı faz oluşturarak yoğunlaşmayı sağlamaktadır. Sinterleme ilavelerinin, α 'dan β 'ya dönüşümü ve kristal hataların oluşumunu etkilemesinden dolayı farklı sinterleme ilaveleri, farklı ısı iletkenliklere neden olmaktadır. Farklı ilavelerle yoğunlaştırılmış çeşitli Si_3N_4 seramiklerine ait oda sıcaklığında ölçülen ısı iletkenlik sonuçlarına göre Y_2O_3 'ün, α - β dönüşümünü hızlandırması ve katı çözelti oluşturmamasından dolayı ideal bir ilave olduğu belirtilmiştir [25].



Şekil 3.2. SiC, AlN ve Si_3N_4 seramiklerinde ısı iletkenliğinin geliştirilmesi çalışmaları (1980-2000 yılları arasında) [24]

GPS'te uygulanan yüksek N_2 basıncı, Si_3N_4 'de dekompozisyonu engeller ve böylece yüksek sıcaklıklara çıkmaya imkan verir. Ayrıca sinterleme sıcaklığının

artmasıyla beraber ince matris yapı içinde büyük çubuksu tanelerin oluşumu da sağlanır. Bunun sonucunda da ısı iletkenlik artar. Şekil 3.2’de görüldüğü gibi, ikinci aşamadaki ısı iletkenlik artışı, yüksek sıcaklık sinterlemesine bağlıdır (>2200 K). 2273 K’de GPS uygulaması ile 120 W/m.K ısı iletkenlikli β -Si₃N₄ üretilebilmiştir [25].

Şekil 3.2’de, iletkenliğin artmasında üçüncü basamak olarak β -Si₃N₄ tanelerinin yönlenmesinin de iletkenliği önemli ölçüde arttırdığı tespit edilmiştir. β -Si₃N₄ çekirdekler kullanılarak şerit döküm tekniği ile yönlenmiş β -Si₃N₄ üretilerek, 2123 K’de 66 saat sinterlemeyle döküm yönüne paralel yönde 120, dik yönde ise 60 W/m.K ısı iletkenlik değerlerine ulaşılmıştır. Daha yüksek anizotropiye sahip malzemeler ise şerit döküm ve 2773 K’de HIP uygulaması ve visker ile ekstrüzyon ve GPS uygulamaları ile elde edilmiş ve böylece paralel yönde 162, dik yönde ise 85 W/m.K ısı iletkenlik elde edilmiştir [10, 26].

Hem oda sıcaklığındaki hem de sıcaklığın artması sonucu ısı iletkenliğin değişimi; sinterleme ilavesi türü, şekillendirme tekniği ve sinterleme tekniği gibi parametrelere bağlıdır.

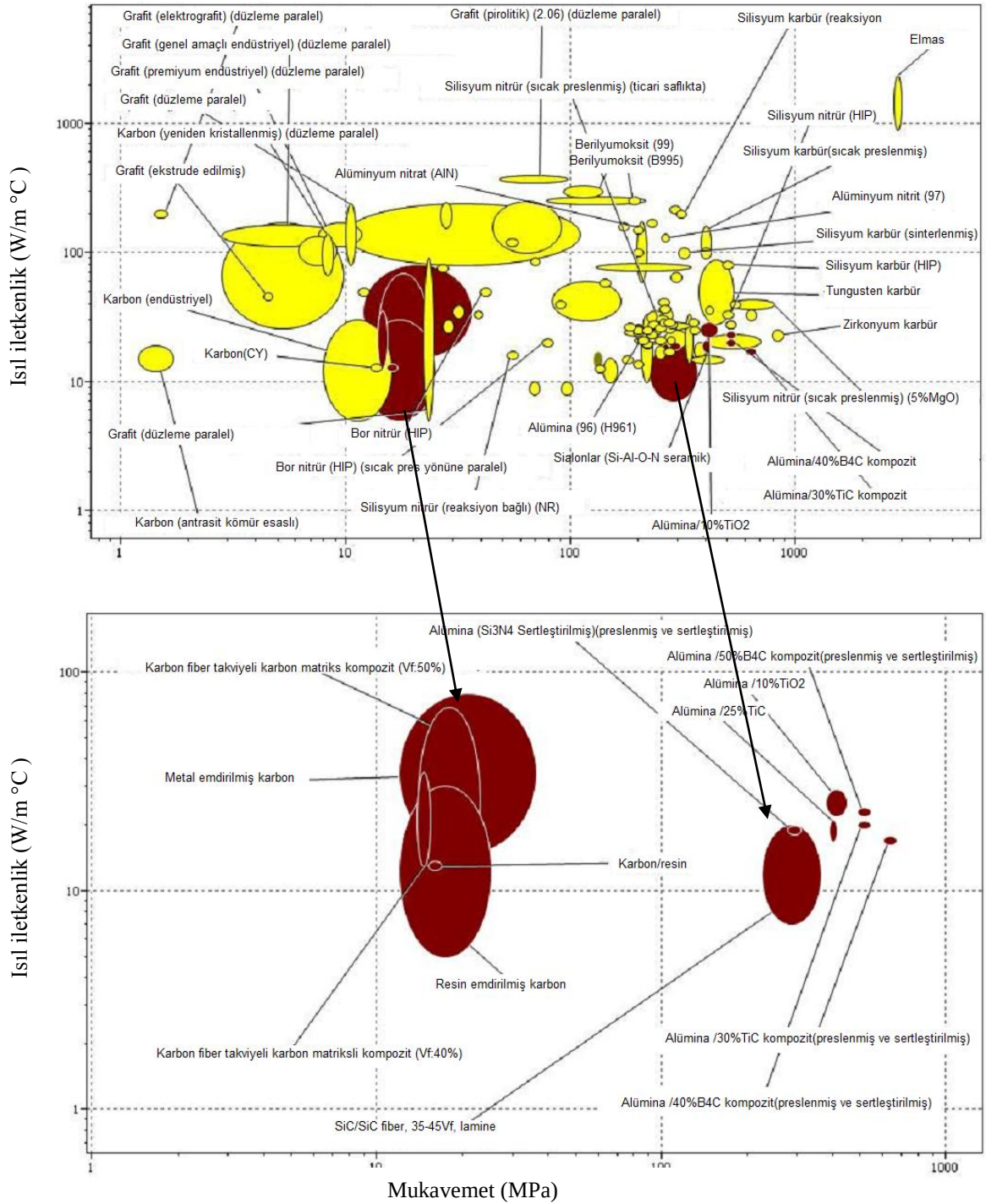
3.3.Yüksek Isıl İletkenlikli Si₃N₄ Seramikler

Si₃N₄ seramikler, elektronik cihazlar için uygun mükemmel mekanik ve ısı iletkenliklere sahiptir. Haggerty ve Lightfoot [27], β -Si₃N₄’ün ısı iletkenliğini oda sıcaklığında 200-320 W/mK olarak hesaplamışlardır. Bu özellikleri ve yüksek mukavemeti, Si₃N₄’ü yüksek performanslı altlık malzemeler için aday yapmaktadır.

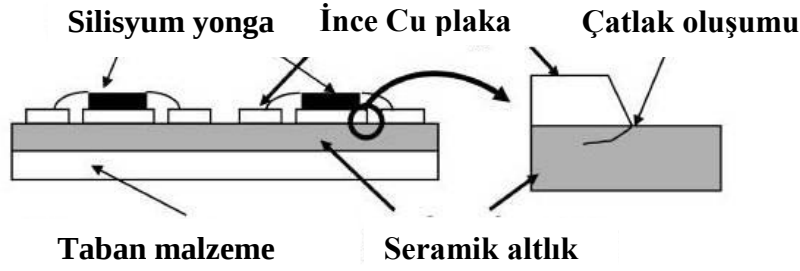
Son çalışmalar, Si₃N₄’ün ısı iletkenliğinin 100-155 W/mK değerine kadar ulaştığını göstermiştir [10, 20, 25].

Artan ısı iletkenlik değerleri, elektronik cihazlarda ısı alıcılar ve entegre devreler için altlıklar olarak Si₃N₄’ün yeni teknolojik uygulamalarının önünü açmaktadır. Si₃N₄ seramikler, yüksek mukavemet ve kırılma tokluğuna sahip yüksek sıcaklık yapısal seramiği olarak bilinmektedir. Si₃N₄ seramikler yüksek ısı iletkenlik, elektriksel direnç, kırılma tokluğu ve mukavemet özelliklerinden dolayı elektrikli cihazlar için önemli bir kullanım oranına sahiptir [22].

Si_3N_4 seramikler ve diğer seramik malzemelerin ısı iletkenlikleri ile, elektriksel iletkenlik ve mukavemet değeri arasındaki ilişki Şekil 3.3 ve 3.4’de verilmiştir.



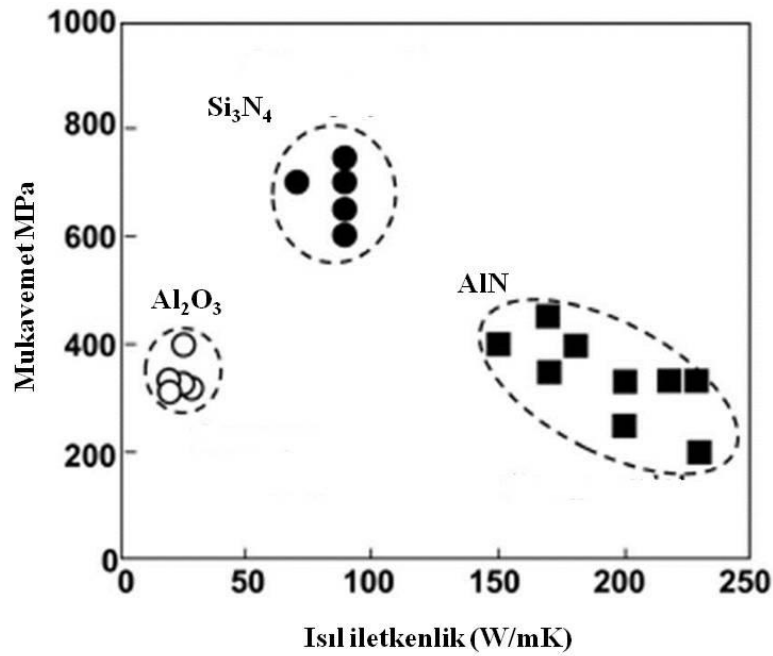
Şekil 3.3. Si_3N_4 seramiklerinin ısı iletkenlik-mukavemet ilişkisi



Şekil 3.5. Elektrikli cihazlar için seramik altlıkların yapısı [1]

AlN, yüksek ısı iletkenliğe sahip olmasına rağmen Si_3N_4 ile kıyaslandığında mukavemeti düşüktür. Sinterlenmiş AlN bünye genelde eşeksenli tanelerden oluşur ve düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Bu nedenle mukavemetini arttırmak zordur.

Ticari olarak kullanılabilir seramik altlıkların ısı iletkenlik-mukavemet ilişkisi Şekil 3.6’de verilmiştir.



Şekil 3.6. Ticari olarak kullanılabilir seramik altlıkların ısı iletkenlik-mukavemet ilişkisi [1]

İyi uzamış fiberimsi tanelerden oluşmuş sinterlenmiş Si_3N_4 bünye yüksek kırılma tokluğu ve mukavemete sahiptir ve dahası $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ kristallerin teorik ısı iletkenliğinin 200 W/(m.K) veya daha yüksek olduğu tahmin edilmektedir. Bu yüzden Si_3N_4 , yüksek ısı iletkenlik potansiyeli ve mükemmel mekanik özelliklerinden dolayı ileri nesil altlıklar için umut verici bir malzemedir [1].

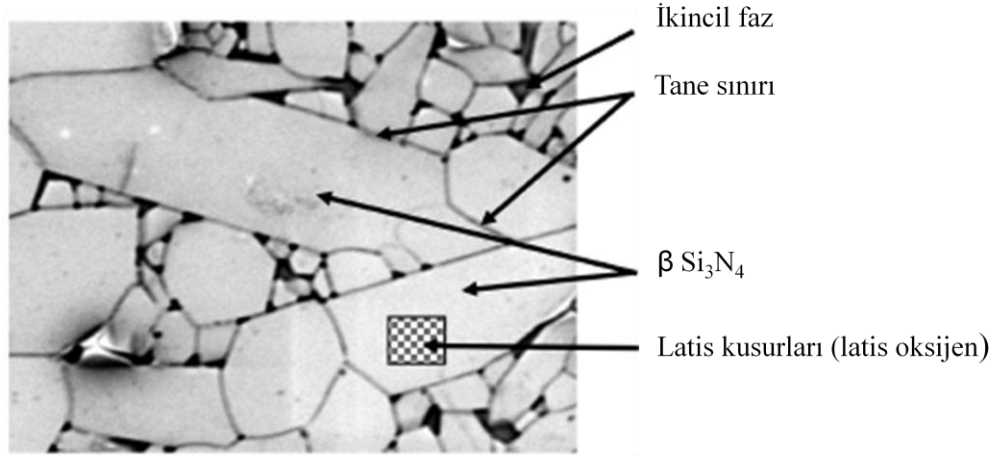
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'den daha yüksek ısı iletkenliğe sahiptir. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün teorik ısı iletkenliğinin hesaplanması büyük önem taşımaktadır. Haggerty ve Lightfoot SiC ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün, birim hücredeki atom sayısı dışında hemen hemen aynı olduklarını vurgulamış ve iletkenliğin oda sıcaklığında, $n=14$ değeri için ~ 200 W/m.K ve $n=7$ için ~ 320 W/m.K olduğunu bulmuşlardır [27].

Si_3N_4 'ün muhteşem mekanik özellikleri, özgün mikroyapısından kaynaklanır. Si_3N_4 'ün mikroyapısı hegzagonaldir, çubuksu taneler birbirine bağlanmış ve birbirini güçlendirmektedir.

Si_3N_4 'ün fonon ortalama serbest yolu oda sıcaklığında yaklaşık 20 nm olarak tahmin edilmektedir ve bu değer tane boyutundan önemli oranda düşüktür [28]. Buna ilave olarak Si_3N_4 tanelerin ve camsı fazların kompozit modeli temelli basit bir hesaplama, Si_3N_4 'ün ısı iletkenliğinin yaklaşık 1 mikrondan büyük tane boyutunda duyarsız olduğu sonucuna varmıştır (tane sınır camsı filmin kalınlığının 1 nm olduğunu göz önünde tutarak) [29]. Bu yüzden tane boyutundan ziyade malzemedeki yapısal kusurların ısı iletkenliği kontrol ettiği, latis oksijenin, fonon saçılımından sorumlu olduğu ve ısı iletkenliği düşürdüğü düşünülmektedir.

3.4. Si_3N_4 Seramiklerinde Isıl İletkenliği Etkileyen Parametreler

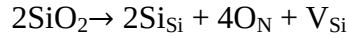
Her ne kadar $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ kristallerin teorik ısı iletkenliğinin 200 W/(mK) veya daha yüksek olduğu tahmin edilmekteyse de ticari olarak elde edilebilen değerler oldukça düşüktür (60~90 W/(m.K)). Bunun nedenleri; Şekil 3.7.'de işaret edildiği gibi, düşük ısı iletkenlikli tane sınır fazları ve Si_3N_4 kristaldeki kafes kusurları gibi ısı iletkenliği azaltan faktörlerdir. Şekil 3.4, Sinterlenmiş Si_3N_4 bünyenin tipik mikro yapısını göstermektedir [1].



Şekil.3.7. Sinterlenmiş Si_3N_4 bünyenin tipik mikroyapısı [1]

β - Si_3N_4 kristallerdeki kafes kusurları fonon saçılımını artırır ve ısı iletkenliği azaltır. Isıl iletkenliği arttırmak için bu kusurları azaltmak önemlidir.

Si_3N_4 kristaller içinde oksijen çözünmesi kristal latisteki silisyumun yerlerinde kusur (boşluk) üretir ve ısı iletkenliği düşürür.



Si_3N_4 kristallerdeki latis oksijen miktarını azaltmak için en etkili yaklaşım, yüksek oksijen afiniteli sinterleme ilaveleri (nadir toprak oksitleri) kullanmak ve sıvı fazdaki azot/oksijen oranını arttırmaktır [30]. Örneğin Yb_2O_3 -MgO ilavesiyle 1900°C 'de 48 saat sinterlemeyle 120 W/mK ısı iletkenlik elde edilmiş, azot/oksijen oranını arttırarak için MgO yerine MgSiN_2 kullanarak ısı iletkenlik arttırılmış ve 140 W/mK iletkenlik elde edilmiştir [31].

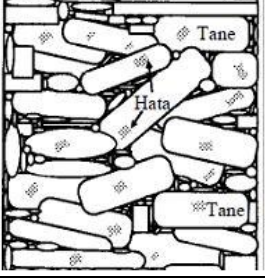
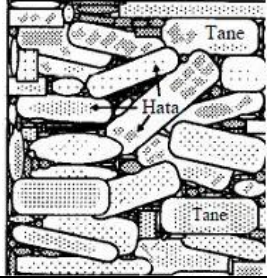
Ancak sinterleme ilaveleri seçme yoluyla azot/oksijen oranını kontrol etmenin bir limiti vardır. Başka bir etkili yaklaşım reaksiyon bağlama ve post sinterlemedir [1].

Yapılan bir çalışmada, tane sınırı ikincil fazların morfolojisi ve tek kristal Si_3N_4 'deki kafes kusurları gibi mikro yapısal parametreler ve Si_3N_4 seramiğin ısı iletkenliğini değiştiren iç faktörler incelenmiştir. β - Si_3N_4 deki kafes kusurları ve tane sınır fazları Si_3N_4 'ün ısı iletkenliğini etkileyen içsel faktörler olarak düşünülmektedir.

Si_3N_4 'ün ısı iletkenliğinin geniş bir aralıkta değişimine neden olan faktörler şu şekilde sıralanabilir:

3.4.1. Kristal hataları

Isıl iletkenlik mekanizmasının anlaşılabilmesi için farklı aşamalarda iletkenliği kontrol eden faktörlerin tartışılması gerekir. Si_3N_4 seramiklerinde, tıpkı SiC ve AlN’de olduğu gibi ısı transferindeki baskın mekanizma fonon transferidir. Şekil 3.8’de oksit dışı seramiklerdeki ısı iletim modelleri gösterilmiştir. Burada, düşük iletkenliğe sahip tane sınır fazının ve tane içindeki hataların değişimine bağlı olarak meydana gelen değişimler açıklanmaktadır.

Durum	I	II	III
Tane Sınır Fazının Miktarı	ÇOK	AZ	AZ
Tanedeki Kristal Hataların Yoğunluğu	-	ÇOK AZ	ÇOK
Mikroyapı			
Kontrol Eden Faktör	TANE SINIR FAZI MİKTARI	TANE BOYUTU (Tane-Tane Teması)	TANE İÇİNDEKİ KRİSTAL HATALAR (Sayısı ve Türü)

Şekil 3.8. Oksit dışı seramiklerdeki ısı iletim modelleri [24]

Yapıda tane sınır fazı fazla ise ısı iletkenlik bu faza bağlı olarak değerlendirilir (Şekil 3.8, I no’lu durum), Bunun nedeni sinterlenmiş olan oksit dışı seramiklerde tane sınır fazının ısı iletkenliğinin oldukça düşük olmasıdır. Yapıda tane sınır fazı miktarı az ise ve düşük oranda kristal hata içeren tanelerden oluşan bir yapı söz konusu ise ısı iletkenliği kontrol eden mekanizma tane boyutudur (tane-tane temas sayısı). Bu, II no’lu durumdur. Diğer taraftan, az miktarda tane sınır fazı ancak yüksek oranda hata içeren tanelerden oluşan bir yapıda ise, ısı iletkenlik büyük oranda kristal hataların miktarına bağlıdır (III no’lu durum). Oksit dışı seramiklerde genel olarak tane sınır fazı miktarı hacimce % 10’un

altında olduğundan dolayı, II ve III no'lu ısı iletim modelleri Si_3N_4 ve diğ er oksit dış ı seramiklerdeki muhtemel ısı iletim modelleridir. Ancak oksit dış ı sistemlerde kristal hatalara yoğun olarak rastlanır. Bu nedenle III. model en yaygın kabul gören modeldir.

Yapı içindeki noktasal, çizgisel ve düzlemsel hatalar kristal hatalar olarak bilinir. Si_3N_4 'de O ve Al çö zünmesi noktasal hata, dislokasyonlar çizgisel hata ve katı çö zelti oluş umu da düzlemsel hata olarak bilinir. Watari [24], Si_3N_4 seramiklerinde noktasal hataların sayı ca çok daha fazla olmaları nedeniyle ısı iletkenliğı etkileyen en önemli faktörün noktasal hatalar olduğunu açıklamış , bundan dolayı, Si_3N_4 'ün ısı iletkenliğ inin arttırmak için ağı rlıklı olarak noktasal hataların giderilmesine yönelik ç alış malar yapmış lardır.

Yapılan bir ç alış mada, sistemdeki Al_2O_3 artışıyla birlikte ısı l difüzivitenin azaldığı tespit edilmiştir Molce % 25.5-57.8 oranında Al_2O_3 ilave edilmesinin, ısı l difüziviteyi 0.078'den 0.002 cm^2/s 'ye azalttığı gözlemlenmiştir. Bu azalış ın nedeni SiAlON katı çö zeltisi oluş umudur [32].

Bir baş ka ç alış mada, Al_2O_3 ve AlN ilave edilerek yüksek oranda Al iç eren sistem, hiç Al iç ermeyen, sadece MgO ile yoğunlaştırılmış Si_3N_4 sistemiyle karşı laştırma yapılmıştır ve Al iç eren sistemin Mg iç eren sistemden daha düşük difüziviteye sahip olduğu tespit edilmiştir [33].

Bir diğ er ç alış mada, latis oksijeninin ısı l iletkenlik üzerine etkisi incelenmiştir [29,30]. Oksijenin yapıya girmesi sonucu, Si boş lukları oluş maktadır. Latis içinde oksijen miktarının artmasının azot boş luklarını azalttığını ifade edilmiştir.

Kiyatama ve arkadaş ları [30], tane sınır fazı termodinamiğ ine dayandırarak, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oranınıyla latis oksijenin nasıl değ iş tiğ ini araşt ırmış lardır.

Si_3N_4 tek kristal kafesinde oksijen miktarının azalmasıyla $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün ısı l iletkenliğ inin arttığı görö lmüştür. Latis oksijen miktarının $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oranıyla değ iş tiğı anlaşı lmıştır. Faz dönüş ümünden sonra, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün tane büyümesi arttığı için daha küçük $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ taneler, daha büyük taneler üzerinde yeniden çö kelmek için sıvı faz içinde çö zünmüştür. Latis oksijen miktarının, sıvı fazın bileş imi ile yakından ilişkili olabileceğı belirtilmiştir. Nadir toprak elementin iyonik yarıçapı azaldıkça, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün tane büyümesi artar,

β - Si_3N_4 tanelerin latis oksijen miktarı azalır ve bu nedenle ısı iletkenliği artar. Bu sonuçlar Y_2O_3 ve Yb_2O_3 'in diğer nadir toprak oksitlerle kıyaslandığında yüksek ısı iletkenlikli Si_3N_4 seramik üretmek için en uygun ilaveler olduğunu göstermektedir [30].

Hayashi ve arkadaşları [31], ısı iletkenlik ve latis oksijen miktarı arasındaki ilişkiyi araştırmışlar ve faz dönüşümünün etkisini dahil etmemek için β - Si_3N_4 ham toz kullanmışlar ve Yb_2O_3 ve MgO ilaveli β - Si_3N_4 seramiğe 0,9 MPa azot basıncında 1900°C'de sinterleme yapmışlardır.

Sinterlenmiş Si_3N_4 'ün ısı iletkenliğine, latis oksijen miktarı ve sinterleme süresinin etkisi gösterilmiştir. Artan sinterleme süresiyle ham β - Si_3N_4 'de latis oksijen yaklaşık ağırlıkça %0,4 azalmıştır. Sonuç olarak sinterleme süresi ile numunenin ısı iletkenliği artmış ve çok uzun sinterleme sonucu yaklaşık 120 W/mK gibi yüksek bir ısı iletkenlik elde edilmiştir.

Bu araştırmalar arasında proses metodu, ham tozun türü ve ilaveler arasında farklılıklar olsa da ısı direnç, latis oksijen miktarının azalmasıyla azalmaktadır. Bu sonuç, latis oksijen miktarının Si_3N_4 'ün ısı iletkenliğini değiştirmek için baskın bir faktör olduğunu onaylamaktadır.

Oda sıcaklığında Si_3N_4 seramiklerin ısı iletkenliği β - Si_3N_4 kristaldeki latis oksijen miktarıyla değiştirilebilir. Bu yüzden ısı iletkenliği iyileştirmek için AlN seramiklerdeki gibi tanelerin saflaştırılması önemlidir. β - Si_3N_4 tanelerin saflaştırılması, Y_2O_3 , Yb_2O_3 gibi SiO_2 için yüksek afiniteye sahip sinterleme ilaveleri kullanılarak sinterleme sırasında çözünme yeniden çökelme yoluyla başarılabılır.

3.4.2. İkincil fazlar

Sinterleme ve ısı işlem gibi proseslerden sonra malzemelerin mikroyapılarında oluşan ikincil fazların yapıları, miktarları, bileşimleri ve mikroyapıda dağılışıları, ısı iletkenlik gibi özellikler üzerinde etkilidir.

Sinterlemeyle malzeme üretiminde, sıvı faz oluşumunu sağlayan sinterleme ilavelerinin seçimi oldukça önemlidir. Nadir toprak element oksitlerinin sinterleme ilavesi olarak kullanılması, sinterleme sıcaklığında sıvı faz

oluşumuna yardımcı olmakta ve genellikle sinterleme sonrasında çoklu taneler arasında katılaşmaktadır.

İkincil fazların morfolojisi ısı iletkenliği olumsuz etkiler. Oksinitrür cam (Si_3N_4 'deki tipik ikinci faz), 1 W/m.K ısı iletkenlik değerine sahiptir. Düşük ısı iletkenlikli bir ikinci fazın dağılımının etkisi düşünüldüğünde, matris tanelerin etrafında sürekli dağılım ısı iletkenliği büyük oranda düşürür. Oysa ayrılmış bir dağılımda ısı iletkenlik fark edilir şekilde etkilenmez. İkincil fazın çoğu, SiO_2 içeren sıvı fazdan dolayı bir camsı faz olarak bulunur ve kristalleştirmek güçtür. Camsı fazın iletkenliği düşüktür ve sadece taneler etrafında camsı bölgeler olarak dağılmamıştır ayrıca iki tane arasında da bulunur.

Toplam tane sınır fazı miktarının ısı difüziviteye etkisi incelenmiş bir çalışmada kullanılan MgO'in miktarının ağırlıkça % 1 ile 10 arasında değişmesiyle meydana gelen değişim takip edilmiştir ve ısı difüzivitenin % 3 MgO ilavesine kadar arttığı ancak bu değerden sonra kararlı bir şekilde azaldığı tespit edilmiştir. Başlangıçta görülen artışın yoğunlaşmaya bağlı olduğu açıklanmıştır. Isı difüzivitede daha sonra meydana gelen azalışın ise düşük ısı difüziviteye sahip olan camsı tane sınır fazı miktarındaki artış sonucu meydana geldiği ifade edilmiştir [34].

Tane sınır fazının etkisinin incelendiği bir başka çalışmada da, MgO, Al_2O_3 ve Y_2O_3 gibi çeşitli sinterleme ilaveleri içeren ve hiç oksit ilave edilmemiş ve sıcak presleme ile yoğunlaştırılmış numunelerin ısı difüzivite ve ısı iletkenlikleri ölçülmüştür. En yüksek ısı iletkenlik ağırlıkça %4 MgO içeren sistemde, ~30 W/m°C bulunmuştur. En kötü sonuçların Al_2O_3 içeren sistemlerde elde edildiği gösterilmiştir [35].

Bir diğer çalışmada ısı iletkenliği arttırmak için tane sınır fazının kristalin hale getirilebileceği söylenmiş ve $z=0.4$ olan bir SiAlON malzemesinde ağırlıkça %10 civarındaki amorf tane sınır fazının kristalleştirilmesiyle, ısı difüzivite değeri %10 arttırılmıştır [36].

Yüksek ısı iletkenliğe sahip $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ilaveli Si_3N_4 üretmek için GPS uygulanmış bir diğer çalışmada, yüksek sıcaklıkta ısı işlem sonucunda tane büyümesi gerçekleşmiş ve bunun sonucunda ikili tane kesişme bölgelerinde azalma meydana gelmiş ve ısı iletkenlikte artış meydana gelmiştir. İkili tane kesişme bölgelerinde azalma, morfolojik etkinin sürekli filmde daha az olduğu üçlü

bölgelerde büyük hacimde malzeme oluşumuna neden olmuştur [37].

Bir çalışmada da Si_3N_4 seramiklerde ısı iletkenlik üzerinde tane sınır fazın miktarı ve dağılımı, tane boyutu ve latis oksijen miktarı gibi mikroyapısal parametrelerin etkisini araştırılmış ve şu sonuçlara varılmıştır [29].

1. Tane boyutları $<1\mu\text{m}$ olduğunda ısı iletkenlik, hem tane sınır camısı fazın hem de latis oksijenden etkilenir.

2. Tane boyutları $>1\mu\text{m}$ olduğunda ısı iletkenlik, camısı fazdan fazla etkilenmez ancak latis oksijenden çok etkilenir.

Tane sınır film kalınlığı, tane sınır fazı ve ikincil fazların türü ve miktarı ısı iletkenliği etkiler. Tane sınır filmleri, tane boyutu 1 mikron gibi kritik bir değeri aştığında ısı iletkenlik üzerinde düşük etkiye sahiptir [38].

3.4.3. Ölçüm sıcaklığı

Bir çalışmada, CVD ile üretilmiş Si_3N_4 'lerin ısı difüziviteleri, sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Çalışmada, fononların ortalama serbest yolu tespit edilmiş ve fonon hızı $9.2 \times 10^5 \text{cm/s}$ kabul edilerek, amorf malzemeler için $\sim 3\text{\AA}$ ortalama serbest yol değerine ulaşılmıştır. Amorf malzemeler, yüksek düzensizliğe sahip malzemeler olduğu için, ısı iletkenlikleri sıcaklığa daha az bağlıdır [39].

Bir diğer çalışmada, ısı iletkenliğinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi incelenmiştir [40]. Numunelere HIP uygulanarak tane büyümesi sağlanmıştır. Isı iletkenlik düşük sıcaklıklarda (4-70K) hızlı bir şekilde artmıştır. $\sim 100 \text{K}$ 'de en yüksek değerine ulaşmış ve daha sonra artan sıcaklıkla azalmıştır. Ancak bu azalış değişik oranlarda olmuştur. Genel olarak oda sıcaklığındaki ısı difüzivite değerleri geniş bir aralıkta değişim göstermiş, sıcaklığın artışıyla birlikte ise ısı difüzivite değerlerindeki bu fark gittikçe azalmıştır.

3.4.4. Anizotropi

Sinterleme ilaveleri, sinterleme koşulları ve başlangıç tozun β fazı miktarı ve boyut dağılımı uzamış $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerin morfolojisini kontrol eden parametrelerdir.

Si_3N_4 , anizotropik ısı iletkenliğine sahiptir; ısı iletkenlikleri yöne göre değişir, c yönünde, a yönünden daha yüksek ısı iletkenlik/ difüzyonuna sahiptir.

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin oriyantasyonunun ısı iletkenliği önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. Hirao ve arkadaşları [10], $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ çekirdekler kullanarak şerit döküm tekniği ile yönelenmiş $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ üretmek, 2123 K'de 66 saat sinterlemeye tabi tutmuşlar ve döküm yönüne paralel yönde 120 W/m.K, dik yönde ise 60 W/m.K ısı iletkenlik değerlerine ulaşmışlardır

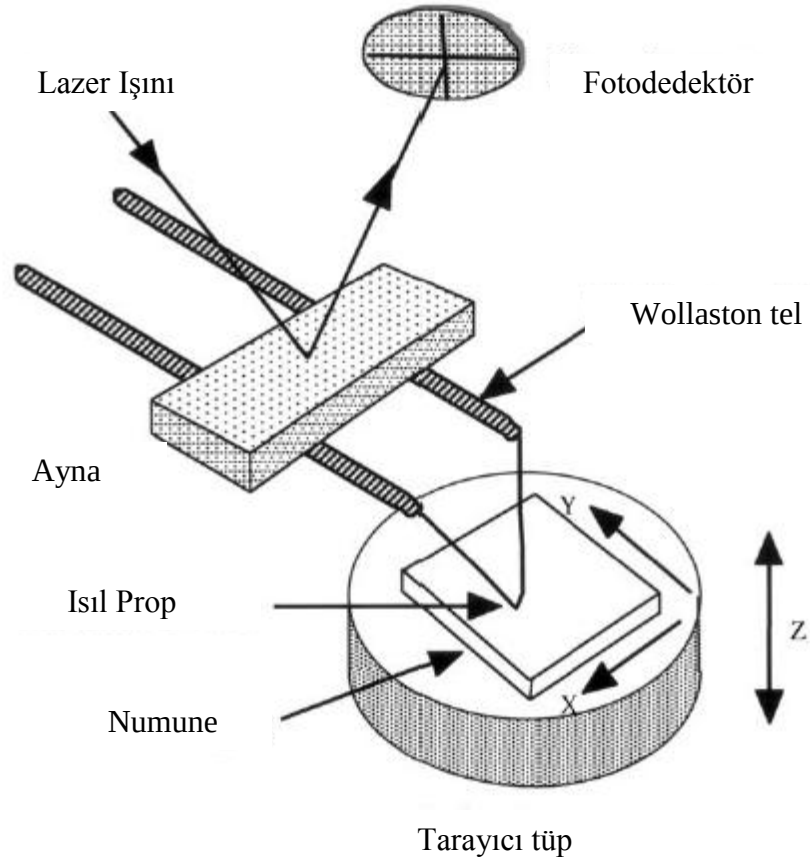
Daha yüksek anizotropiye sahip malzemeler ise şerit döküm [41] ve 2273K'de ekstrüzyon ve HIP uygulaması ile elde edilmiş ve paralel yönde 162, dik yönde ise 85 W/m.K ısı iletkenlik gözlenmiştir [26]. Sözü edilen bu metotlar karmaşık proseslerdir ve yüksek maliyetlidir. Teknolojik açıdan bakıldığında basınçsız sinterleme gibi basit ve düşük maliyetli metotlar kullanılarak Si_3N_4 üretilmesi istenir.

3.4.5. Mikroyapı

Si_3N_4 'ün yüksek sıcaklık özelliklerini geliştirmek, uygun sinterleme ilaveleri seçerek ya da ısı işleminden sonra yapıda oluşan camsı fazın en aza indirilmesiyle ya da kristalleştirilmesi ile mümkün olabilir. Y_2O_3 , hem basınçsız sinterleme hem GPS ile sinterlenen Si_3N_4 için en uygun ilavedir. Genellikle $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerin sinterlemede çekirdek gibi davrandığı ve tane büyümesini arttırdığı kabul edilmektedir [42].

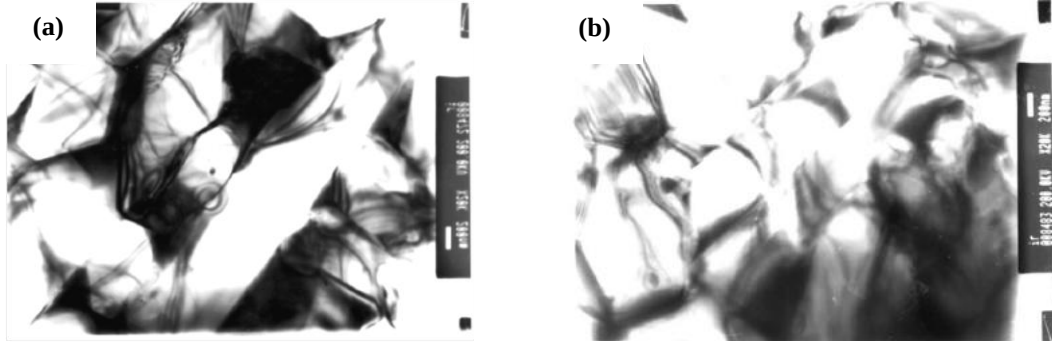
Tane sınır fazının viskozitesi ve miktarı, çözünmede ve β fazının tane büyümesinde önemli rol oynar. Buna ek olarak, poroz yapı uzamış β tanelerinin büyümesini önler [43].

Kafes hatalarının etkisini tane boyutu etkisiyle kıyaslamak amacıyla $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ için mikrotermal analiz yapılan bir çalışmada, GPS ile üretilmiş Si_3N_4 seramiklerin mikroyapısı, SEM, AFM ve μTA (mikrotermal analizör) ile incelenmiştir. Mikrotermal analizör, malzemedeki yerel ısı iletkenlik dağılımını açığa çıkarır. Si_3N_4 tanelerde ısı iletkenliğinin daha yüksek, tane sınırlarında ise daha düşük olduğu μTA (Şekil 3.9) ile doğrulanmıştır [44].

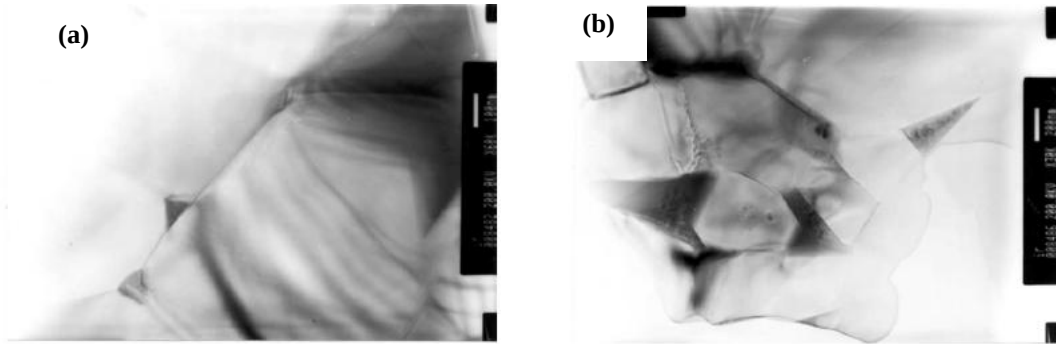


Şekil 3.9. Bir mikrotermal analizörün şematik resmi

Elektronik aletlerde kullanılan Si_3N_4 'ün ısı iletkenlik ve mikroyapısı üzerine yapılan bir çalışmada, farklı sıcaklıklarda Y_2O_3 (%5 ağırlıkça) ve MgO (%3 ağırlıkça) ile sinterlenen Si_3N_4 'ün seramiklerin ısı iletkenliği, mikro yapısı ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş Si_3N_4 seramiklerin ısı iletkenliği birbirlerinden farklıdır. Isı iletkenlikteki farklılığı açığa çıkarmak için, numunelerin mikroyapısı, TEM, EDS ve XRD analizleriyle incelenmiş ve deneysel sonuçlar, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş, Si_3N_4 seramiklerin mikro yapısının tane sınır fazı ve tanelerde farklı bileşenlere sahip olduğunu ancak elektriksel özelliklerin çok farklılık göstermediğini göstermiştir [45, 46].



Şekil 3.10. (a) 1850°C ve (b) 1900°C’de sinterlenen numunenin mikroyapıları [46]

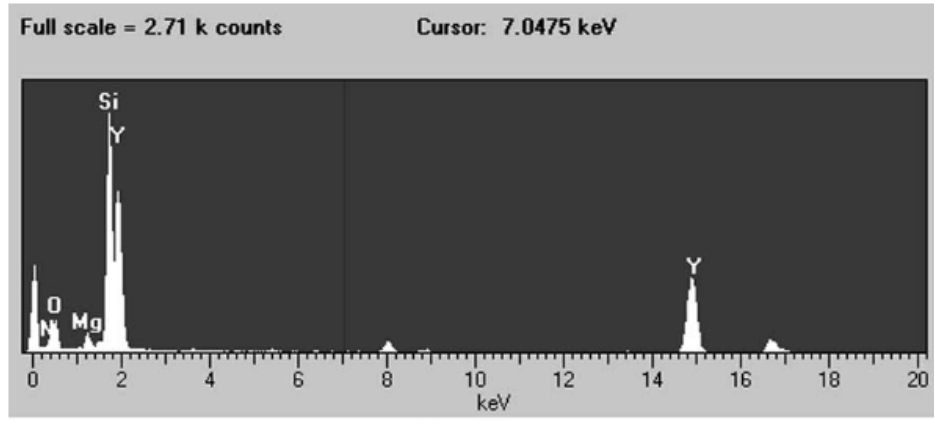


Şekil 3.11. (a)1850°C ve (b) 1900°C’de tane sınır fazların difraksiyon patenleri [46]

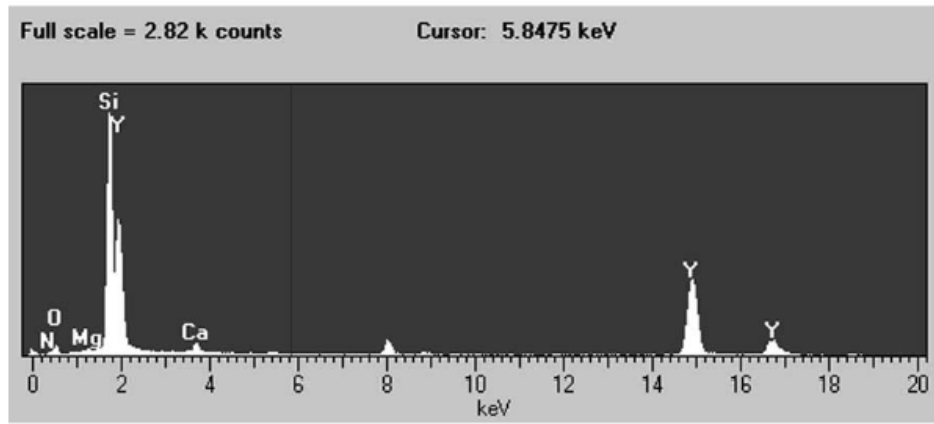
Şekil 3.10 ve 3.11’de düşük büyütmede alınan TEM görüntüleri ve tane alanlarının etrafının difraksiyon paternleri verilmiştir. Çalışmada, ısı iletkenlik artışı tane büyümesine bağlanamaz sonucuna varılmıştır.

XRD sonuçları, β - Si_3N_4 ’ün ana matris olarak hiçbir yönlenmeye sahip olmadığını göstermiştir. 1850°C’de sinterlenen numunede $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ ve $\text{Mg}_5\text{Y}_6\text{Si}_5\text{O}_{24}$ fazları saptanırken 1900°C’de ise sadece $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ fazının varlığı saptanmıştır.

Daha yüksek sıcaklıklar, $\text{Mg}_5\text{Y}_6\text{Si}_5\text{O}_{24}$ fazının ortadan kaybolmasına neden olduğundan ısı iletkenliği artırmıştır. EDX sonuçları. (Şekil 3.12) 1850°C’de sinterlenmiş numunelerin tane sınır fazında Mg kaldığını gösterirken 1900°C’de sinterlenmiş numuneler için sadece küçük bir miktar Mg tespit edilmiştir. Ayrıca küçük bir miktar Ca tane sınır fazında mevcuttur.



(a)



(b)

Şekil 3.12. Numunelerin EDX sonuçları (a)1850°C ve (b)1900°C [46]

Çalışma sonucunda, ısı iletkenlik, 1850°C’de 46 W/mK ve 1900°C’ de 76 W/mK bulunmuştur. Elektriksel özelliklerde ise, farklı sinterleme sıcaklıklarında farklılık olmadığı görülmüştür.

3.5. Yüksek Isıl İletkenlik Elde Etmek İçin Yapılan Çalışmalar

Saf Si_3N_4 'ün güçlü kovalent bağından dolayı standart toz metalürjisi veya geleneksel seramik sinterleme metotları ile yüksek yoğunlukta sinterlenmesinin güç olduğu farkına varılmış ve metal-silisyum-oksinitrür esaslı sıvı faz yardımı ile alternatif üretim tekniği olan sıvı faz sinterleme tekniği kullanılmaya başlanmıştır. Sinterleme esnasında genellikle oksit katkıların kullanılması sayesinde düşük ötektige sahip bir sıvı faz oluşumu sonucu Si_3N_4 'ün ayrışmadan çözünebileceği bir sıvı oluşur. Oluşacak sıvı fazın hangi sıcaklıklarda oluşacağı, viskozitesi ve Si_3N_4 çözünürlüğü önemli faktörlerdendir. Bu yüzden farklı katkı malzemeleri ve farklı bileşimler denenmektedir. Bu katkıların daha ince taneler halinde üniform olarak dağılması ve Si_3N_4 tanelerinin etrafını sarabilmesi çok önemlidir [47, 48].

Isıl iletkenlik, yoğunluğun bir fonksiyonudur. O nedenle yüksek ısı iletkenlik eldesi için yüksek yoğunluk elde edilmesi de önemlidir. Si_3N_4 seramiklerin ısı iletkenliğini arttırmak için ana konular, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerin saflaştırılması, full yoğunlaşma ve tane sınır fazın azaltılmasıdır. Bunların tümü, sinterleme ilaveleri ve sinterleme tekniklerine bağlıdır [49].

Si_3N_4 kafeste çözünen oksijen ve Al iki önemli temel empüritedir. Bunlar fonon kusur saçılımıyla Si_3N_4 'ün ısı iletkenliğini düşürür. Bu yüzden yüksek ısı iletkenliği elde edilmesi amaçlandığında SiO_2 ve Al_2O_3 ilavelerinden kaçınılmalıdır [29].

Sinterleme ilaveleri, ısı iletkenliği arttırmak için yoğunlaşmanın devamı ve latis oksijenin azaltılmasında çift etkiye sahiptir. Nadir toprak oksitleri arasında Y_2O_3 ve Yb_2O_3 , $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ seramiklerin ısı iletkenliğini arttırmak için en umut verici ilavelerdir [49].

Yüksek ısı iletkenlik elde etmek için anahtar teknoloji, (oksijen ve azot içeren Al hariç) saflaştırılmış tane büyümesinin gerçekleştirilmesidir. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerdeki kusurlarla ilgili çok sayıda çalışma olmasına karşın $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün içyapısı ve ısı iletkenlik ilişkisi hakkında çok az çalışma vardır. Bu yüzden dislokasyonlar, boşluklar, çatlaklar dahil böylesi ilişkileri araştırmak önemlidir.

Si_3N_4 'ün sinterleme koşulları, mikroyapıyı ve ısı iletkenliği etkiler. Sinterleme ilaveleri tane sınırlarında kaldığı takdirde, ısı iletkenliğin düşmesine neden olur [25].

Gaz basınçlı sinterleme ile yüksek ısıl iletkenlik eldesi amaçlanan bir çalışmada, yüksek ısıl iletkenlikli Si_3N_4 elde etmek için anahtar parametrelerin sinterleme sıcaklığı ve ilave kompozisyonlar olduğu bildirilmiştir. Uygun bileşimde ve miktarda sinterleme ilaveleri kullanılarak tane büyümesini arttırmakla 120 W/m.K gibi yüksek ısıl iletkenlik elde edilmiştir [25].

Hirosaki, ve arkadaşlarının Si_3N_4 seramiklerin yüksek ısıl iletkenliği için önerdikleri anahtar süreç parametreleri, sinterleme sıcaklığı ve ilave kompozisyonlardır [25].

GPS'te uygulanan yüksek N_2 basıncı, Si_3N_4 'de dekompozisyonu engeller ve böylece yüksek sıcaklıklara çıkmaya imkan verir. Ayrıca pişme sıcaklığının artmasıyla beraber ince matriks yapı içinde büyük çubuksu tanelerin oluşumu da sağlanır. Bunun sonucunda da ısıl iletkenlik artar. Hirosaki ve arkadaşları [25], GPS ile büyük tane elde edilmesi üzerinde çalışılmışlar ve 2273 K'de 100 MPa gibi yüksek bir basınçta, 4 saat GPS uygulaması ile düşük miktarda Y_2O_3 ve Nd_2O_3 ilave edilmiş Si_3N_4 'ü sinterleyerek oda sıcaklığında 120 W/m.K iletkenlik değerine sahip $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ üretmişlerdir.

Tane büyümesi sonucu iki tane birleşmelerinin azalmasından dolayı ısıl iletkenlik, sıcaklıkla artmıştır. Isıl iletkenlik üzerinde sıcaklığın, sinterleme ilavelerinin miktarından daha etkili olduğu gözlenmiştir. Isıl difüzivitenin, sinterleme sıcaklığıyla arttığı ve aktif tane büyümesinin meydana geldiği 1800-1900°C arasında en yüksek değerine ulaştığı görülmüştür [25].

3.5.1. Sinterleme ilavelerinin etkisi

Sinterleme ilaveleri Si_3N_4 seramiklerin, yoğunlaşma, faz dönüşümü, mikroyapısal kontrol ve oksijenin azaltılmasında anahtar bir rol oynadığı için en uygun sinterleme ilavelerinin araştırılması bu amaç için çok önemlidir.

Sc, Y, La gibi elementler +3 değerliklidir ve en elektropozitif elementler olarak bilinirler. Bu nedenle Si_3N_4 için uygun sinterleme ilaveleri olarak önerilmişlerdir. Elementlerin atom numarası arttıkça iyonik yarıçapları azalır. Bu, lantanit bozulması olarak bilinir. Faz dönüşümü sonundaki ortalama en/boy oranının, elementlerin iyonik yarıçapıyla orantılı olduğu gözlenmiştir [50].

β - Si_3N_4 'ün ısı iletkenliğine nadir toprak oksitlerin etkisi araştırılan bir çalışmada, azalan iyonik yarıçapa göre sıralı La, Nd, Gd, Y, Yb ve Sc gibi elementler ilave edilerek hazırlanan numuneler sıcak presleme ve ardından ısı ışıleme tabi tutulmuşlar ve numunelerin mikroyapıları, latis oksijen miktarları ve ısı iletkenlikleri incelenmiştir [50].

Çalışmada, latis oksijen miktarı azalmasına rağmen ortalama tane boyutu artmış ve bu nedenle nadir toprak elementlerin iyonik yarıçapı azaldıkça ısı iletkenlik artmıştır. Tüm durumlarda La, Nd, Gd için bir değişim gözlenmiş ancak bu üç elementten daha düşük iyonik yarıçapa sahip olan elementlerde çok az değişim gözlenmiştir.

Ortalama tane boyutunun, ısı iletkenlikle doğru orantılı olduğu, latis oksijen içeriğinin ise ısı iletkenlikle ters orantılı olduğu gözlenmiştir

Mikroyapı ya da latis oksijen faktörlerinden hangisinin baskın olduğu belirtilmemiş ancak bu iki faktörün tutarsız olmadığı ifade edilmiş ve tane büyümesi kinetikleri ve oksijen uzaklaştırma arasında yakın bir ilişkinin olabileceği söylenmiştir.

Bu çalışmada, nadir toprak elementlerinin sadece faz dönüşümü sırasında değil aynı zamanda Ostwald irileşmesi sırasında da etkili olduğu gözlenmiştir ve nadir toprak oksitlerin, faz dönüşümü sırasında ve sonrasında Si_3N_4 'ün tane büyüme davranışını önemli ölçüde etkilediği görülmüştür.

Mikroyapı ve latis oksijen içeriği açısından bakıldığında, farklı oksit ilavelerinin yol açtığı çeşitli tane sınır fazı termodinamikleri, β - Si_3N_4 'ün latis oksijen miktarını değiştirebilir. Bu çalışmada, $C_p=0,7 \text{ J/(g.K)}$ alınmıştır (çünkü yoğun Si_3N_4 seramikler için C_p hemen hemen sabit bir değerdir) [51]. Numunelere plazma dağlama yapılmıştır ve ısı iletkenliğin ve tane büyüme davranışının iyonik yarıçapla çok yakın ilişkili olduğu gözlenmiştir. Küçük yarıçaplı element kullanıldığında tane boyutu artmıştır (Y, Yb ve Sc için değil) Isı iletkenlik, yoğunluğun bir fonksiyonudur ve bu yüzden daha ağır nadir toprak atomlar, daha yüksek ısı iletkenliğe sahiptir [50].

Isı difüzivite, artan iyonik yarıçapla azalmıştır. Yoğunluk etkisi elemine edilerek çizilen ısı difüzivite- iyonik yarıçap eğrisinde, hem ortalama tane boyutu hem ısı difüzivitenin (çeşitli ilavelerle sinterlenmiş), iyonik yarıçapla değişiminin neredeyse aynı trendte olduğu görülmüştür [50].

Yb_2O_3 ilavesi ve ısıtıl işlemin yoğunlaşmaya etkisinin incelenmesi amacıyla, Yb_2O_3 ilave edilmiş, ısıtıl işlem yapılmış Si_3N_4 'de faz oluşumu ile ilgili yapılan bir çalışmada, ağırlıkça % 8, 12 ve 16 Yb_2O_3 içeren Si_3N_4 seramiklere, farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanmıştır ve tane sınır fazının oluşumu SEM-TEM analizlerinin yanı sıra XRD analizi ile incelenmiştir. XRD sonuçları, Yb_2O_3 içeriği arttıkça, tane sınır fazı kristallilasyonunun ve boyutunun arttığını açığa çıkarmıştır. Yüksek ısıtıl işlem sıcaklıkları genellikle $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ gibi dördü bileşenlerin oluşumu lehinedir. Bu çalışmanın sonuçları, sinterleme sonrası ısıtıl işlem uygulanan Yb_2O_3 içeren Si_3N_4 seramikleri için bir fikir sağlamış ve. Yb_2O_3 'ün, ideal bir sinterleme ilavesi olduğu ifade edilmiştir [52].

Yb_2O_3 , Si_3N_4 seramiklerin hem ısıtıl iletkenliğini hem de yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini arttırmak için etkili bir sinterleme ilavesidir. Y_2O_3 ve Yb_2O_3 ilaveleri kıyaslandığında, Nishimura ve arkadaşları [53], Yb_2O_3 'in Y_2O_3 'den çok daha iyi sinterlenebilirliği olduğunu belirlemişlerdir. Tane sınırlarında $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ kristalin fazının kolay oluşmasından dolayı, Yb_2O_3 , Si_3N_4 seramiklerin yüksek sıcaklık mekanik özelliklerinin gelişimi için etkili bir ilavedir [53,54].

Lee ve arkadaşları GPS ile sinterlenen Si_3N_4 'ün mikroyapısal homojenliği üzerine Yb_2O_3 ilavesinin etkisini incelemişlerdir. Yoğunluk verileri olmasa da mikroyapı görüntüleri, tam yoğunlaşma olduğunu göstermiştir [55].

Gaz basınçlı sinterlemeyle yüksek ısıtıl iletkenlikli yoğun Si_3N_4 seramiklerin üretiminde sadece Yb_2O_3 ün kullanım potansiyelini araştırmak için yapılan çalışmada, 1900°C 'de 1 MPa azot gazı basıncı altında yalnızca Yb_2O_3 ilavesi kullanılarak $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ toz kompaktın GPS ile yoğun ve yüksek ısıtıl iletkenlikli seramiklerin üretimi rapor edilmiştir [49].

Toz yatak kullanılmış koşullar, daha fazla yoğunlaşmayla sonuçlanmış ancak %1 molen fazla Yb_2O_3 eklendiğinde ısıtıl iletkenliği 119 W/mK'den 94 W/mK'e düşürmüştür. %7 mol Yb_2O_3 eklendiğinde numune paketlenme faktörünün yoğunlaşma ve ısıtıl iletkenlikte (102-106 W/mK) düşük bir etkiye sahip olduğu görülmüştür ve ısıtıl iletkenlik değerinin önemli ölçüde mikroyapıyla ilişkili olduğu belirtilmiştir [49].

Hem $\alpha\text{-}\beta$ faz dönüşümü hem de, faz dönüşümü ve Si_3N_4 tane büyümesi difüzyon kontrollü çözünme-yeniden çökelme mekanizmaları ile baskılanmış ve

sinterlemenin ilk aşamalarında Yb_2O_3 miktarının artması ile sağlanmıştır. Sinterlemenin son aşamalarında, uzamış büyük boyutta Si_3N_4 taneleri tane büyümesini baskın kılmış, bu da Yb_2O_3 miktarının azalmasıyla anormal tane büyümesine yol açmıştır

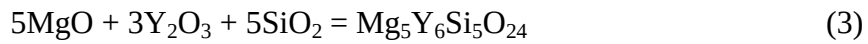
Porozite içermeyen Si_3N_4 'ün ısı iletkenliği, toz yatak kullanılmayan numunelerde, Yb_2O_3 miktarının artması ile azalmıştır. Ancak, numuneler sinterleme sırasında BN tozu içine gömülürken ısı iletkenlikleri yavaşça artmıştır.

Numune paketleme koşulları tane boyutu üzerine belirgin bir etki yapmamış, ancak ısı iletkenlik üzerine güçlü bir etki göstermiştir. Toz yatak kullanımı, ısı iletkenliği, molce % 0,5-2 Yb_2O_3 ilavesinde, 115–119 W/m K'den 100 W/m K'e azaltmış; molce % 7 Yb_2O_3 ilavesinde ise ısı iletkenlik 106 W/m K değerinde sabit kalmıştır. Bu da sırası ile önce ve sonraki durumlarda poroz dış yüzey oluşumu ve yoğun dış yüzey oluşumu sebebiyledir.

Okamoto ve arkadaşları, ağırlıkça % 0-1.1 MgO ilavesi ile Si_3N_4 'ü sinterlemişler ve Al_2O_3 ile karşılaştırıldığında MgO'nin hem yoğunlaşmayı hem de tane büyümesini attırdığı ve ısı iletkenliğin artmasına sebep olduğu sonucuna ulaşmışlardır [56].

Başka bir çalışmada, Y_2O_3 (%5 ağırlıkça) ve farklı miktarlarda MgO (%2-4 ağırlıkça) ile farklı sıcaklıklarda sinterlenen Si_3N_4 seramiklerin ısı iletkenliği, çalışılmıştır. $\text{Mg}_5\text{Y}_6\text{Si}_5\text{O}_{24}$ fazı ve iletkenlik arasındaki ilişki tartışılmıştır. $\text{Mg}_5\text{Y}_6\text{Si}_5\text{O}_{24}$ fazın ve ısı iletkenliğin, hem sinterleme sıcaklığı hem de MgO miktarıyla değiştiği görülmüştür. Tüm numunelerde $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün ($3,2 \text{ gr/cm}^3$) teorik yoğunluğuna yakın yoğunluk elde edilmiştir. XRD sonuçları da $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün ana matris olarak hiçbir yönlenmeye sahip olmadığını göstermiştir [38].

1850°C'de sinterlenen numunede $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ ve $\text{Mg}_5\text{Y}_6\text{Si}_5\text{O}_{24}$ fazları görülmüştür. 1900°C'de ise sadece $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ fazı görülmüştür. $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ ve $\text{Mg}_5\text{Y}_6\text{Si}_5\text{O}_{24}$ fazlarının oluşumu şu reaksiyonlarla açıklanmaktadır [38].



Eşitlik 3'deki SiO_2 , Si_3N_4 ham tozun dış katmanından ya da Si_3N_4 'ün latis oksijeninden gelmektedir. Si_3N_4 tanelerin yüzeyinde reaksiyonlar meydana gelmiş ve tanelerin etrafında $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ ve $\text{Mg}_5\text{Y}_6\text{Si}_5\text{O}_{24}$ fazları oluşmuştur.

MgO miktarı arttıkça, $\text{Mg}_5\text{Y}_6\text{Si}_5\text{O}_{24}$ fazının miktarı artmıştır. 1850°C 'de sinterlenen numunelerde ısı iletkenlik, $\text{Mg}_5\text{Y}_6\text{Si}_5\text{O}_{24}$ fazı arttıkça azalmış ve bu faz 1900°C 'de kaybolduğunda ısı iletkenlik $74\text{--}79\text{ W/mK}$ değerine çıkmıştır. $\text{Mg}_5\text{Y}_6\text{Si}_5\text{O}_{24}$ fazının seramiklerin ısı iletkenliği üzerinde önemli etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada bu fazın ısı iletkenliğe zararlı olduğu gösterilmiştir. Bu fazın 1900°C 'de uzaklaştırılmasının Si_3N_4 seramiklerin ısı iletkenliğini geliştirmek için etkili bir yol olduğu fark edilmiştir [38].

Seramiklerin hem geçirgenlik hem de dielektrik kayıpları mikrodalga cihazlardaki yapısal bileşenler için önemli faktörlerdendir. Yüksek ısı iletkenlikli ve düşük dielektrik kayıplı Si_3N_4 seramiklerin üretilmesi amaçlanan bir çalışmada 3 farklı Si_3N_4 kompozisyonu basınçsız sinterlemeyle Yb_2O_3 ve SiO_2 sinterleme ilaveleri kullanılarak üretilmiştir. $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oranı, 0.33 den 1.3'e çıkarılınca iletkenlik 46 W/mK 'den 100 W/mK 'e artmıştır. Yüksek ısı iletkenlikli ve düşük dielektrik kayıplı Si_3N_4 seramiklerin ısı işlemsiz, sinterleme ilavelerinin bileşimini kontrol ederek üretilebileceği gösterilmiştir [57].

Daha önce yapılan bazı çalışmalarda taneler arası camsı fazın, kristalizasyonunun dielektrik kaybı azaltmakta etkili olduğu bulunmuştur. Ancak bu numunelerde, $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oranı, 0.3 olup küçüktür ve bu oran yüksek ısı iletkenlik için tercih edilmez. Isı iletkenlik, yüksek $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oranı ile artırılabilir ve numunenin dielektrik kaybını olumsuz etkileyen taneler arası camsı faz, $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ fazının kristalizasyonu ile azaltılabilir. Bu çalışmada camsı fazı kristalleştirmek için ısı işlemi yapılmıştır ancak camsı faz tamamen kristalize olmasa bile uygun kompozisyon seçiminin, yüksek ısı iletkenlik ve düşük dielektrik kayıp vereceği görülmüştür [58].

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün ısı iletkenliğini arttırmak için MgSiN_2 ilavesi kullanılan çalışmada, MgSiN_2 ve Yb_2O_3 ilavesiyle üretilen Si_3N_4 tozlar 1900°C 'de 2-48 saat arasında 0.9 MPa azot basıncı altında GPS ile sinterlenmiş ve sinterlenmiş numunelerin mikroyapı, latis oksijen miktarı ve ısı iletkenlikleri MgO ve Yb_2O_3 ilave edilmiş Si_3N_4 ile karşılaştırılmıştır. MgSiN_2 ilavesinin, Si_3N_4 seramiklerin

ısı iletkenliğini arttırmak için etkili olduğu görölmüş ve 140 W/mK üzerinde ısı iletkenliğe sahip malzeme üretilmiştir [31].

Her iki numune için sinterleme süresiyle latis oksijen miktarı azalmıştır. Ancak MgSiN_2 ilaveli numunenin ısı iletkenliğinin, aynı miktarda oksijen içeren MgO ilaveli numuneden biraz daha yüksek olduğu görölmüştür. Isı iletkenlik için C_p değerleri 0,68 J/gK alınmıştır. Artan sinterleme süresiyle hem MgSiN_2 hem de MgO ilaveli numunelerde yoğunluk azalmış, ağırlık kaybı artmıştır.

Numunelerin parlatılmış yüzeyleri incelenmiş, görüntü analizlerinde porozite, tüm sinterlenmiş numunelerde %2 den düşük çıkmıştır. Yani tüm numuneler neredeyse tamamen yoğunlaşmıştır. Bu nedenle daha uzun süre sinterlenen numunelerin ağırlık kayıplarındaki artış, numunelerin yüzeyinden maddelerin buharlaşması nedeniyledir.

Numunelerin iç kısımlarının XRD analizinde, tüm numunelerde temel kristalin faz Si_3N_4 ve ilaveten $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$ fazı olduğu görölmüş sinterleme süresiyle bu faz miktarı azalmıştır. Ancak numunenin yüzeyinde tespit edilen kristalin fazlarda farklılıklar görölmüştür. MgSiN_2 ilaveli 2 saat sinterlenen numunede, $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$ ve diğ er Yb-Si-O-N fazları fazla gözlenmiştir.

Sinterleme süresiyle temel kristalin faz $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ artmıştır. Ancak uzun sinterleme süresi sonrası MgO ilaveli numunelerin yüzeyinde Yb-Si-O-N fazlarının, hala temel kristalin faz olduğu görölmüştür.

Numune yüzeyinde kristalin fazlarda değışimin, Yb 'nin buharlaşması nedeniyle olduğu düşünölmüş ve bu nedenle MgSiN_2 ilaveli numunelerdeki Yb buharlaşması ve difüzyonunun, MgO ilaveli numunelerden daha fazla olduğu belirtilmiştir. Dahası MgSiN_2 fazı daha kısa sinterleme sürelerinde bile (kalsine edilmiş ham tozda tespit edilse bile) tespit edilmemiştir. Bu sonuçlar MgSiN_2 'nin ısıtma sırasında sıvı faz içinde çözündüğünü akla getirmektedir.

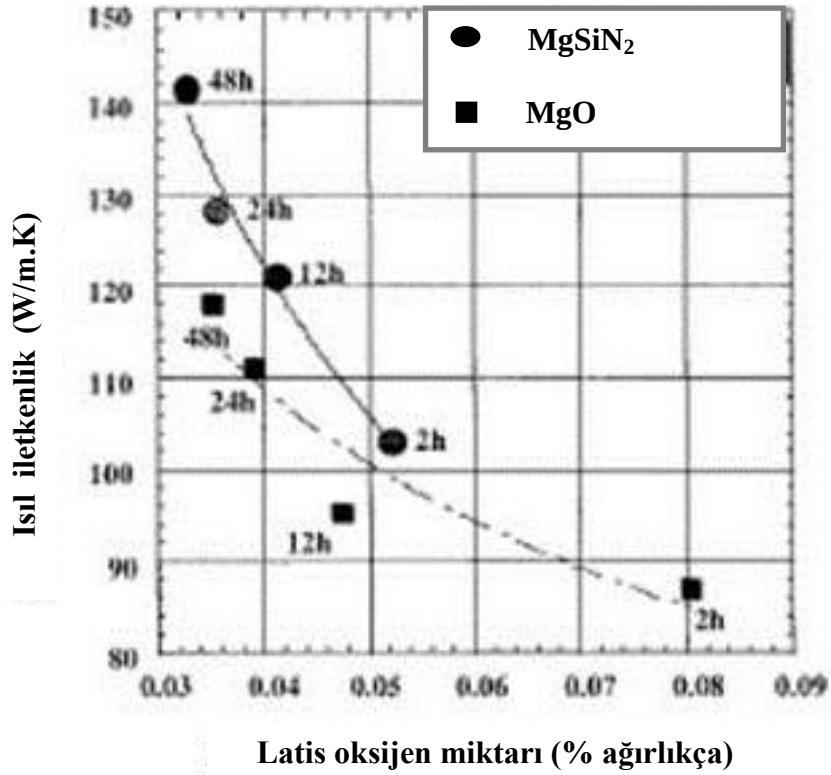
Tüm numuneler, uzamış tanelerden ve küçük matris tanelerden oluşmuştur. Hem MgO hem MgSiN_2 ilaveli numuneler için sinterleme süresiyle daha geniş taneler tercihli olarak büyümüş ve daha küçük taneler kaybolmuştur (çözünme çökelme reaksiyonu). MgSiN_2 ilavesi, MgO ilavesinden daha geniş tanelerden tercihli tane büyümesini desteklemiştir. Özellikle 24 saatten fazla sinterlenen MgSiN_2 ilaveli numunelerin mikroyapısında, daha geniş, uzamış taneler baskındır.

MgSiN₂ ilaveli numunedeki tane büyümesi gelişmesinin olası bir nedeni, azot içeren ilavelerin ilave edilmesiyle tane sınır camsı fazdaki azot artışı olabilir. Sinterleme süresiyle ısı difüzyonu ve ısı iletkenlik önemli ölçüde artmıştır.

Bu çalışmadaki deneylerde ortalama tane boyutu en az >1µm'dur. Bu yüzden ısı iletkenlik latis oksijen miktarıyla değişir. Isı iletkenlik latis oksijen miktarıyla ters orantılıdır. Latis oksijen miktarı, bu numunelerin ısı iletkenliği için önemli bir faktördür.

Hem MgSiN₂ hem de MgO ilaveli numunelerin latis oksijen miktarı. Si₃N₄ tanelerin çözünme çökelme reaksiyonu boyunca Si₃N₄ latisinin purifikasyonu sonucu sinterleme süresiyle azalmıştır.

MgSiN₂ katkılı 48 saat sinterlenen, en düşük latis oksijen miktarına sahip MgSiN₂ numunelerin, en yüksek ısı iletkenliğe sahip yaklaşık 140 W/mK olduğu görülmüştür. Yb₂O₃-MgSiN₂ ve Yb₂O₃-MgO ilaveli β-Si₃N₄ numuneler GPS ile üretilmiş ve sinterlenen numunelerin latis oksijen miktarı, mikroyapısı ve ısı iletkenliği incelenmiş Si₃N₄ ün ısı iletkenliği, MgO yerine MgSiN₂ kullanılarak 140 W/mK'e arttırılmıştır. MgSiN₂ ilaveli Si₃N₄'de yüksek ısı iletkenliğinin, hem çözünme çökelme prosesiyle Si₃N₄ tanelerin saflaştırılması hem de daha büyük tanelerin birbiriyle temasıyla sonuçlanan tane boyutunu artması sonucu olduğu ifade edilmiştir. Latis oksijen miktarının, ısı iletkenliğe etkisi Şekil 3.13'de gösterilmiştir.



Şekil 3.13. Isıl iletkenliğin, latis oksijen miktarı ile değişimi [31]

Nadir toprak elementlerinin Si_3N_4 'ün faz dönüşüm oranına etkisini incelemek için yapılan bir çalışmada, nadir toprak element (RE= La, Nd, Gd ve Yb) oksit ilaveleri ile sıcak presleme ile tamamen yoğun Si_3N_4 üretilmiştir [45]. Üretilen numuneler, α - β dönüşüm kinetiğini, porozitenin etkisi olmadan inceleme olanağı sağladığından, yüksek oranda α fazından oluşmaktadır. Faz dönüşümlerinin aktivasyon enerjileri, RE atomlarının β - Si_3N_4 'ün prizma düzlemi ile amorf sınır tabakası arasındaki segregasyon davranışları Ziegler ve ark. Tarafından ortaya konmuştur [59].

Bu çalışma temel alınarak elde edilen sonuçlarda:

La, Nd ve Gd kullanılan durumlarda, faz dönüşüm kinetiklerinin doğrusal olduğu, bu sonucun, 1. dereceden kinetik olduğunu belirten önceki çalışmalarla ters düşmekte olduğu; ancak anizotropik Oswald-irileşme modeli tarafından yapılan tahmin ile örtüşmekte olduğu belirtilmiştir.[60].

Yb kullanılması durumunda ise, faz dönüşüm kinetiğinin doğrusal kinetikten hafifçe çıkmakta olup 1. dereceden kinetiğe de uymakta olduğu ifade edilmiştir.

Tüm ilaveler için, doğrusal kinetiğe uyulduğu varsayılarak faz dönüşümü aktivasyon enerjileri ortaya konmuştur. Aktivasyon enerjileri sırasıyla RE=La, Nd, Gd ve Yb için 677, 546, 487 ve 424 kJ/mol'dür ve RE atomlarının iyonik yarıçapları ile iyi bir korelasyon sergilemekte olduğu belirtilmiştir.

RE=Yb kullanılan durumda faz dönüşümü için aktivasyon enerjisi, difüzyon için olan kadar düşük bulunmuştur. Sonuç olarak; faz dönüşümünün RE= La, Nd ve Gd için ara yüz reaksiyonu tarafından kontrol edildiği, RE= Yb için ara kinetiğinin kontrol ettiğinin düşünülebileceği söylenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen deneysel sonuçlar ile, RE atomlarının azalan iyonik çapı ile birlikte, RE atomlarının adsorpsiyonunun (yüzeyde tutunma, yüzeyde tutulma) artması gerçeği birleştirildiğinde; RE atomlarının prizma ve/veya bazal ara yüzlerdeki adsorpsiyonu; çekirdeklenme için gerekli aktivasyon enerjisini düşürür ve buna bağlı olarak faz dönüşümü için gerekli aktivasyon enerjisini de düşürür sonucuna varılmıştır [59, 60].

Sinterleme ilavesi etkisinin araştırıldığı diğer bir çalışmada, relatif yoğunluğu %99'dan fazla olan yoğun Si_3N_4 seramikler, yüksek basınçta sıcak preslemeyle, ilave olmadan üretilmişlerdir ve ilaveli numunelerle kıyaslandığında, daha yüksek ısı iletkenlik ve yüksek mikrosertlik değeri göstermişlerdir. Yüksek sıcaklık mikro sertlik verileri, Si_3N_4 taneleri arasındaki bağlanma özellikleriyle ilgili bilgiler elde edilmiştir. [35].

Sinterleme ilavelerinin ısı iletkenliğe etkisi incelenen diğer bir çalışmada Si_3N_4 , %0.5'er mol Y_2O_3 ve Nd_2O_3 kullanılarak, gaz basınçlı sinterleme fırınında 2173K'de sinterlenmiş ve MgO ve Al_2O_3 ilave etmen olarak kullanılmıştır. MgO tane büyümesini teşvik ederken, Al_2O_3 tane büyümesini önlemiştir. MgO miktarı arttıkça ısı iletkenlik artmış ve %2 MgO ilave edildiğinde, en yüksek değerde ısı iletkenlik (128 W/m.K) elde edilmiştir. Al_2O_3 ise ısı iletkenliği azaltmıştır. Bu muhtemelen tane büyümesini önlediğinden ve Si_3N_4 tanelerde Al_2O_3 'ün çözünmesinden kaynaklanmaktadır [56].

Tane büyümesinin devam etmesiyle, tane sınır filmleri, üçlü kesişme noktalarına doğru itilir ki bu durum, daha büyük tane boyutuna sahip numunede

daha yüksek ısı iletkenlik gözlenmesini açıklar. Bu yüzden MgO ilavesi tane büyümesini arttırır. MgO ilavesi ısı iletkenlik için bir avantajdır. Ancak aşırı MgO ilavesi, üçlü kesişme noktaların boyutunda bir artışa neden olduğundan dolayı, ısı iletkenlikte azalmaya neden olur. Yapılan çalışmada ısı iletkenlik, %4 MgO ilavesinde bir miktar düşmüştür.

Sinterleme ilavelerinin (MgO, Yb₂O₃) ısı iletkenlik ve dielektrik özelliklere etkisi incelenen başka bir çalışmada hem yüksek ısı iletkenlikli hem de düşük dielektrik kayba sahip (2 GHz) Si₃N₄ üretmek için %1 mol MgO ve %7 mol Yb₂O₃ eklenerek hazırlanan numuneler sinterlenmiştir. Toz karışıma 120 MPa'da CIP yapılmış ardından 1900°C'de GPS yapılmış ve %98 den fazla teorik yoğunluk elde edilmiştir. Sinterlenen malzeme yaklaşık 100 W/m.K gibi yüksek bir ısı iletkenlik ve yaklaşık 4.10⁻⁴ gibi düşük tanδ sergilemiş ve tanδ, 1300°C'de 24 saat ısı işleminden sonra neredeyse yarıya düşmüştür. Tanδ'da tavlama olmadan dolayı meydana gelen iyileşme, taneler arası camsı fazın kristalizasyonu ile açıklanmıştır [61].

İlavelerin etkisi incelenen bir diğer çalışmada, %2 mol Y₂O₃ ve %0-5 mol MgSiN₂ ilave edilmiş Si₃N₄, 1900°C'de 1 MPa azot basıncında GPS ile sinterlenmiş %5 MgSiN₂ ilavesi tam yoğunlaşmaya neden olmuştur [62].

MgSiN₂ ilavesiyle anormal tane büyümesi önlenmiş, 12 saat sinterlemeden sonra MgSiN₂ içermeyen numunenin en kaba ve en yüksek bimodal mikroyapıya sahip olduğu, ancak %5 MgSiN₂ içeren numunenin en ince mikroyapıya sahip olduğu görülmüştür. Her ne kadar MgSiN₂ ilavesi, ısı iletkenliği bir miktar arttırsa da ısı difüzivitenin azalmasına neden olmuştur. MgSiN₂ miktarının artmasıyla tane büyümesinin önlenmesinden dolayı, porozitesiz ısı iletkenlik, MgSiN₂ miktarının artmasıyla azalır. Yapılan çalışmada Y₂O₃-SiO₂ sistemi için Y₂O₃/SiO₂ oranının, β-Si₃N₄'ün tane büyümesi ve ısı iletkenliği üzerinde güçlü etkiye sahip olduğu gösterilmiştir [62].

Okamoto %1 mol MgO ilavesinin yoğunlaşmayı önlediğini ifade etmiş, MgO ilavesinin tane büyümesini arttırdığını ve ısı iletkenliği arttırdığını söylemiştir [56].

Latis oksijen miktarının, β-Si₃N₄'ün ısı iletkenliğine, etkisi ile ilgili yapılan bir çalışmada, sıcak presleme ve ardından tavlama ile çeşitli Y₂O₃/SiO₂ ilave oranlarında yoğun β-Si₃N₄ üretilmiştir.

Sinterlenmiş bünyenin ısı iletkenliği Y_2O_3/SiO_2 oranı artıkça artmıştır. Bu numunelerin β - Si_3N_4 kristal kafesindeki oksijen miktarları, sıcak gaz çıkışı ve elektron sipin rezonas teknikleri ile belirlenmiştir. Latis oksijen miktarı ve ısı 1 direnç arasında iyi bir ilişki gözlenmiştir. Farklı Y_2O_3/SiO_2 ilave oranlarında sinterlenen β - Si_3N_4 'ün, mikroyapı, tane sınır fazı, latis oksijen miktarı ve ısı iletkenliği arasındaki ilişki açıklanmıştır [30].

Mevcut çalışmada, β - Si_3N_4 için Y_2O_3/SiO_2 ilave oranı artıkça, κ değerinin arttığı ve κ 'daki önemli artışın $Y_2O_3/SiO_2=1$ tane sınır faz bileşimine yakın bir oranda meydana geldiği belirtilmiştir (dik alınan numunede 100.4 W/m.K) .

Aynı zamanda Y_2O_3/SiO_2 oranı artıkça tane boyutunun arttığı, latis oksijen miktarının azaldığı, Y_2O_3/SiO_2 oranı yaklaşık 1 değerini aştığında sabit bir değer elde edildiği belirtilmiştir. β - Si_3N_4 'ün κ değerleri, mikroyapı etkisi dahil edilmeden karşılaştırmak amacıyla, daha önce yapılan çalışmalardaki önerilere dayanarak hesaplamalar yapılmıştır. Latis oksijen miktarı ile β - Si_3N_4 kristallerinin tahmini ısı 1 dirençleri arasında pozitif bir ilişki gözlenmiş ve aynı ilişki tek kristal AlN'de de gözlenmiştir.

Aşırı miktarda Y_2O_3 ilave edilmesi, latis oksijen miktarında azalma olmaksızın tane sınır fazının artışı ile sonuçlanmıştır. Bu yüzden optimum miktarda Y_2O_3 ilavesi olması halinde, β - Si_3N_4 'de en yüksek κ değerine ulaşıldığı tespit edilmiştir. (Y_2O_3 ilavesinin varlığı, Si_3N_4 ham tozundaki oksijen empüritelerinin miktarına bağlıdır).

3.5.2. Üretim yönteminin etkisi

Sinterleme yönteminin etkisini karşılaştırmak amacıyla, Y_2O_3 -MgO ve Yb_2O_3 -MgO içeren numuneler kullanılarak, reaksiyon bağlı sinterleme ve gaz basınçlı sinterlemeyle Si_3N_4 seramikler üretilmiş ve ısı iletkenlik, mikroyapı ve bileşimin etkisi incelenmiştir. Yb_2O_3 yerine Y_2O_3 kullanılmasının sinterlenen malzemenin yoğunlaşma, mikroyapı ve ısı iletkenliğinde önemli bir etkiye sahip olmadığı görölmüştür. Ancak reaksiyon bağlı sinterlenen malzemenin yoğunlaşma, mikroyapı ve ısı iletkenliğinde önemli bir etkiye sahip olduğu görölmüştür. Yb_2O_3 yerine Y_2O_3 kullanılması sinterleme sonrası ısı 1 işlem sırasında hayli bimodal mikroyapı oluşmasına neden olmuş ve nitrürleme

sırasında geniş, çubuksu β çekirdeğinin oluşumuna katkıda bulunmuştur. Yb_2O_3 yerine Y_2O_3 kullanılması, her ne kadar reaksiyon bağlamayla sinterlenen malzemenin tamamen yoğun üretilmesine neden olmuşsa da, mikroyapısal farklılıklarla ilişkili olan ısı iletkenlikte azalmaya neden olmuştur. [63].

Yb_2O_3 ilaveli reaksiyon bağı sinterleme ile üretilen numunelerin ısı iletkenliği 93 W/m.K, gaz basınçlı sinterlemeyle üretilen numunelerin ısı iletkenliği ise 91 W/m.K olup, Y_2O_3 ilaveli reaksiyon bağı sinterleme ile üretilen numunelerin ısı iletkenliği 86 W/m.K, gaz basınçlı sinterlemeyle üretilen numunelerin ısı iletkenliği ise 85 W/m.K ölçülmüştür. Her iki yolla hazırlanan malzemelere 1900°C’de 6 saat 1 MPa azot basıncı altında GPS yapılan numunelerde, mikroyapı ve ısı iletkenlik üzerinde ilave kompozisyonun etkisinin, önemli ölçüde üretim yöntemine bağı olduğu belirlenmiştir [63].

Sinterlenen Y_2O_3 -MgO ve Yb_2O_3 -MgO içeren numuneler, aynı yoğunluk, ısı difüzivite (ısı iletkenlik yoğunluğun fonksiyonu olduğundan, Yb_2O_3 içeren numunelerde daha yüksektir) ve mikroyapıya sahiptir. Aynı mikroyapı muhtemelen, Si_3N_4 - Y_2O_3 - SiO_2 -MgO ve Si_3N_4 - Yb_2O_3 - SiO_2 -MgO sistemleri arasında sıvı fazın viskozitesi arasında önemli bir fark olmamasındandır.

Y_2O_3 -MgO ve Yb_2O_3 -MgO içeren numuneler kullanılarak, reaksiyon bağı sinterleme (SRBSN) ile sırasıyla 86 W/m.K, 93 W/m.K ve sinterlemeyle ise sırasıyla 85 W/m.K ve 91 W/m.K iletkenlik elde edilmiştir.

MgO ilavesi ve basınçsız sinterlenme ile ilgili yapılan bir çalışmada bulunan sonuçlarda Si_3N_4 seramiklerin basınçsız sinterleme yöntemiyle MgO ve Al_2O_3 sinterleme ilaveleri kullanılarak başarılı bir şekilde yoğunlaştırılabileceği görülmüştür. Yoğunluk değerleri de dönüşüm oranı ile değişim göstermektedir. Ancak hem sinterleme için hem de dönüşüm için bu 1450°C ve 1500°C’lerde 30 dakika sinterleme süresinin yetersiz olduğu görülmüştür. 1700°C’de görülen bir miktar yoğunluk düşüşü ise MgO’nin sinterleme tamamlanmadan uçmasına bağlanmıştır [64].

Üretim koşullarının optimizasyonu ile mikroyapı kontrolü ve mekanik özelliklerin geliştirilmesi söz konusu olabilir. Üretim koşullarından sinterleme atmosferinin ve toz yatak kullanımının etkisi ile ilgili yapılan çalışmalar aşağıda anlatılmıştır [65,66].

a. Sinterleme atmosferinin etkisi

Si_3N_4 seramiklerde sinterleme atmosferinin, taneler arası faz üzerinde etkisini inceleyen bir çalışmada, Si_3N_4 'ün gaz basınçlı sinterlenmesinde, sinterleme atmosferinin özellikle taneler arası faz üzerinde etkisi araştırılmıştır. Bu açıdan GPS ve HIP prosesleri kıyaslanmıştır. Farklı gaz basınçlı sinterleme çevrimlerinden sonra taneler arası fazlar tespit edilmiştir. [65].

Taneler arası faz kristalizasyonunda, uygulanan gaza maruz kalma süresi ve sinterleme sonrası soğutma çevrimi kritik faktörler olarak tanımlanmıştır.

Neidhardt ve arkadaşları, GPS ile üretilen seramiklerde, azot atmosferinde grafit sinterleme potasının potansiyel redüksiyonu sonucu olarak bir oksijen/azot değişim derecesi bulmuşlardır. Taneler arası fazlar üzerine azot atmosferinin muhtemel atmosferik etkisi bu araştırmanın önemli bir ilgisiydi.

Çalışmada, Si_3N_4 seramiklerde azot gazına maruz kalma uzunluğuna göre, oluşan taneler arası fazların değiştiği bulunmuştur.

Her ne kadar her bir seramik numunede faz değişimi belirlenmese de farklı GPS çevrimlerine göre üretilen seramiklerde mevcut taneler arası fazlarda oksijen/azot oranlarında önemli değişim tespit edilmiştir.

Azotça zengin fazların oluşumu sadece daha kısa GPS çevrimleri ile önlenebilir. Çünkü kısa çevrimde tane büyümesini desteklemek için normal GPS'den daha az süre vardır.

GPS, HIP e kıyasla daha hızlı soğutmaya imkan verir ve sinterleme sonrası soğutma çevriminin kontrolü taneler arası faz oluşumunda önemli bir etkiye sahiptir. Bu, özellikle önemlidir. Çünkü hızlı soğutulmuş bir camdan kristalizasyonu arttıran tavlama işlemleri çoğunlukla $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ polimorflarının istenmeyen kombinasyonlarıyla sonuçlanır [65].

b. Toz yatak kullanımının etkisi

Toz yatak kullanımının ısı iletkenlik üzerine etkisi incelenen bir çalışmada, Y_2O_3 ve MgSiN_2 sinterleme ilaveleri kullanılarak 1900°C 'de 12 saat 1 MPa azot gaz basıncında $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ham tozdan sinterlemeyle, yoğun Si_3N_4 seramikler üretilmiştir. Si_3N_4 seramiklerin ısı iletkenliğine, BN potada BN ile

yataklanmış tozların yataklama hacim kesirleri ve numunelerin sayısını değiştirilerek yataklama koşullarının etkisi araştırılmıştır.

Yataklamanın yoğunlaşma üzerinde bir etkiye sahip olmadığı, ancak ağırlık kaybı, kristalin ikincil faz ve mikroyapı üzerinde etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Ancak ağırlık kaybıyla, ısıl iletkenlikte, tane boyutundan bağımsız doğrusal olarak artış tespit edilmiştir.

Sinterlenen numune sayısının artması ağırlık kaybını önlemeye yardımcı olmuştur ve bu nedenle ısıl iletkenliği düşürmüştür. Optimum koşul(potaya bir adet numune konması durumu), ısıl iletkenlikte, 96'dan 117 W/m.K'e önemli artışa neden olmuştur [66].

Isıl iletkenliği arttırmak için $\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{SiO}_{2(s)} = 6\text{SiO}_{(g)} + 2\text{N}_2$ reaksiyonuyla latis oksijenin kaldırılmasının katkı sağlayacağı önerilmiş, buna ilaveten ayrıca ikincil faz miktarının azalmasının ısıl iletkenliği arttırdığı söylenmiştir. Bu çalışma, Si_3N_4 seramiklerin ısıl iletkenliğini arttırmak için, kontrollü sinterleme atmosferiyle artan ağırlık kaybının önemli bir strateji olabileceğini ortaya koymuştur [66].

BN potadaki numune sayısının, sinterleme sırasında ağırlık kaybını etkilediği ve bu yüzden ısıl iletkenliği etkilediği, ısıl iletkenliğe, BN potadaki BN tozun daha az ya da hiç etkisi olmadığı bulunmuştur. Artan numune sayısının yanı sıra tamamen yataklama koşullarından kaynaklanan ağırlık kaybının önlenmesi, ısıl iletkenliği azaltmaya neden olmuştur [66].

3.5.3. Latis empüritelerin etkisi

Si_3N_4 'ün ısıl iletkenliği üzerinde, latis empüritelerin etkisi incelenen bir çalışmada, yüksek saflıkta $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ toz kullanılarak, Y_2O_3 ve HfO_2 ilaveli numunelerin mikroyapısı ve kristal kafesteki empüritelerin, Si_3N_4 'ün ısıl iletkenliğine etkisi incelenmiştir. Numuneler, 1900°C 'de GPS ile 8 ve 48 saat sinterlenmişlerdir. Kaba tanelerin ince tanelerden daha az empürite içerdiği görülmüş tanelerdeki temel empürite olan oksijen, tane büyümesiyle giderek azalmış ve kristal kafesteki empüriteler azaldıkça ısıl iletkenlik, 88 W/m.K'den (8 saat) 120 W/m.K değerine artmıştır (48 saat). Tane büyümesiyle saflaştırma,

ısı iletkenliği iyileştirmiştir. Ayrıca tane sınır fazının değişmesi de ısı iletkenliği etkilemiştir [67].

Uzun süre sinterleme ve ısı ışlem sonrasında latis kusurlarının etkisini araştıran diğer bir çalışmada, Yb_2O_3 ve ZrO_2 kullanılarak iki numune hazırlanmış, numuneler 1900°C 'de biri 8 saat diğer 36 saat sinterlenmiş ve 36 saat sinterlenen numune, 1700°C 'de 100 saat tane büyümesini arttırmak için ısı ışleme tabi tutulmuştur ve ısı iletkenlikler sırasıyla 110 ve 150 W/m.K bulunmuştur [68].

110 W/m.K ısı iletkenliğe sahip sinterlenmiş malzemede $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinde dislokasyonlar ve Yb, O, N elementlerinden oluşmuş çok sayıda küçük ökeltiiler tespit edilmiştir. 150 W/m.K ısı iletkenliğe sahip numunede ise dislokasyon ve ökeltiilere rastlanmamıştır. Mikroskop sonuçlarına bakılarak, Si_3N_4 'ün ısı iletkenliğindeki iyileşme, sinterleme ve tavlama süresiyle taneler büyüdükçe, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün iç kusurlarındaki azalmaya dayandırılmıştır [68].

Y_2O_3 ilavesiyle sinterlenmiş numunenelerde tane büyümesiyle, tane sınır fazlarının bileşimi değişmiştir. Yb_2O_3 ilavesiyle sinterlenen numnenelerde ise tane büyümesiyle, tane sınır fazlarının bileşimi değişmemiştir. Bu nedenle ısı iletkenliği artan $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinde ne olduğunu açıklamak için Yb_2O_3 ilaveleri için araştırma yapmak Y_2O_3 'den daha kolaydır.

Uzun sinterleme süreleri ve ilaveten ısı ışlem, ağırlık kaybının artmasına ve düşük yoğunluğa neden olmuştur. Çünkü uzun süre sinterlenen numune sinterlemenin orta safhasında neredeyse tamamen yoğunlaşmış ve numuneden buharlaşma meydana gelmiştir [68].

Uzun sinterleme süresi ve ilaveten ısı ışlem $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün tane büyümesini arttırmış ve iletkenliği 110'dan 150 W/m.K'e çıkarmıştır. Ayrıca $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerindeki kafes kusurlarını (Yb ökeltiiler, dislokasyonlar vb.) azaltmıştır [68].

Tane sınır fazlarının kimyasal bileşimi ve film kalınlıklarında iki numune arasında, önemli farklılıklar yoktur, içyapı kusurlarında azalmaya neden olduğu ve tanelerin büyümesine katkı yaptığı için ısı iletkenlikte neredeyse %50 artış görölmüştür. Numunelerde, 1 μm 'den büyük ortalama tane boyutu olduğu için ısı iletkenlik, tane sınırlarıyla neredeyse hiç etkilenmemiştir. Bu nedenle $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ kristal kafeste yönlendirilmesine çalışılmıştır.

Nadir toprak elementleri genellikle β - Si_3N_4 ile katı çözelti oluşturmak için kullanılmaz Wang bir çalışmada lantanit iyonlarının (La, Nd, Gd, Yb) β - Si_3N_4 tanelerinin içine yerleştiğini rapor etmiştir [69].

3.5.4. β - Si_3N_4 tanelerin etkisi

β - Si_3N_4 seramiklerin ısı iletkenliğine büyük β - Si_3N_4 tanelerin etkisi araştırılmıştır [70]. Teorik hesaplamalar ve deneysel sonuçlar, saflaştırılmış büyük β - Si_3N_4 tanelerin miktarıyla Si_3N_4 'ün ısı iletkenliğinin kontrol edilebildiğini göstermiştir. Bu çalışma, Si_3N_4 'ün ısı iletkenliğinin, sıvı fazdan yüksek saflıkta β - Si_3N_4 tanelerin çökmesiyle açıklanabildiğini kanıtlamıştır. 1900°C 'de 48 saat sinterleme sonrasında aspect oranı 4.1 olan taneler elde edilmiş ve ısı iletkenliği 120 W/mK olduğu tespit edilmiştir.

3.5.5. β - Si_3N_4 çekirdek ilavesinin etkisi

β - Si_3N_4 çekirdek ilavesinin Si_3N_4 seramiklerin mikroyapı ve ısı iletkenliği üzerine etkisi araştırılmış ve elde edilen bulgular, β - Si_3N_4 'ün ısı iletkenliğinin β - Si_3N_4 'ün tane boyutundan ziyade, yeniden çökelen büyük tanelerin miktarıyla kontrol edildiğini göstermiştir. Hacimce % 24 çekirdek ilave edilmiş numunede 143 W/m.K ısı iletkenlik elde edilmiştir [71].

Isı iletkenliği geliştirmek için Si_3N_4 seramiklerin mikroyapısal kontrolü ile ilgili bir çalışmada, ısı iletkenliği geliştirmek için tane sınır fazı, düşük ısı iletkenlikli fazların oluşumu önleyen, uygun sinterleme kompozisyonu seçilerek tasarlanmış ve tane sınırlarının sayısını azaltmak için uzamış tanelerin şekli ve yönlenmesi kontrol edilmiştir. Uzamış tanelerdeki kusurları azaltmak ısı iletkenliği arttırmada etkilidir ve yüksek kaliteli β - Si_3N_4 whiskerlerin kullanımı kusur konsantrasyonunu azaltır [9].

β - Si_3N_4 tohum kristaller, düşük kusur ve empürite konsantrasyonlarından dolayı, ısı iletkenliği geliştirmede etkili olmuştur. Bu tohum kristalleri, sinterleme sırasında tane büyümesini kontrol etmek için bir çekirdek görevi görmüştür ve yüksek izotropik ısı iletkenlikli (149 W/m.K) Si_3N_4 malzeme geliştirilmiştir. Bu

yüksek ısı iletkenlik, tane boyutunu arttırmak için uygun bir sinterleme ilave sistemli yüksek kaliteli tohum kristalleri kullanılarak başarılmıştır [9].

Birbirleriyle etkileşime girmesinler diye uzamış tanelerin büyümesini kontrol etmek, tanelerin içinde yeni hataların oluşumunu baskılamak için önemlidir.

Kompozit malzemelerin ısı iletkenliği için modifiye edilmiş Wiener Modeline göre, tane sınır filminin kalınlığı arttıkça, β - Si_3N_4 'ün ısı iletkenliği hızlı bir şekilde azalır. Isı iletkenlik, başlangıçta artan tane boyutuyla dik bir şekilde artar daha sonra camsı fazın miktarı ve tane sınır kalınlığı tarafından belirlenen sabit bir değere ulaşır. Ortalama tane sınır film kalınlığı, tane boyutu arttıkça artar [29].

β - Si_3N_4 'ün ısı iletkenliği üzerine mikroyapısal faktörlerin etkisi araştırılmış bir başka çalışma, hem teorik hem de deneysel olarak belli kritik tane boyutunu aşan β - Si_3N_4 'ün ısı iletkenliğini yalnızca tane büyümesinin iyileştirmedigini göstermiştir. Tane boyutu belli kritik değere ulaştığında (tane sınır film kalınlığı 1nm iken, $\sim 1\mu\text{m}$) ısı iletkenliği arttırmak için ortalama tane sınır filmi kalınlığını azaltmak yani facetinge doğru eğimi azaltmak daha iyi bir yoldur. Si_3N_4 'ün faceting yapısından dolayı ortalama tane sınır filmi kalınlığı geniştir. Bu boyut farkı Si_3N_4 'ün, AlN'den daha düşük ısı iletkenlikli olma nedenidir. β - Si_3N_4 'ün ısı iletkenliği güçlü bir şekilde, ortalama tane sınır film kalınlığına bağlıdır. Film kalınlığı β - Si_3N_4 'ün ısı iletkenliğinde baskın bir faktördür. Tane sınır filmlerinin aksine tane sınır camsı fazı, ısı iletkenlik üzerinde daha az etkiye sahiptir.

Bu modelde, Her ne kadar tane sınır film kalınlığı hesaba katılsa da tane anizotropisi alınamaz bu nedenle bu model yüksek anizotropik şekilli β - Si_3N_4 için uygulanamaz [29].

Silikat bazlı camlar için ısı iletkenlik 1 W/mK'dir [15].

Fazla ısı işlemlerle artan tane büyümesi ısı iletkenliği çok az geliştirir. Bu gerçek, Ostwald irileşmesi boyunca çözünme-yeniden çökleme ile ilerleyen saflaşmanın önemini reddetmez ancak β - Si_3N_4 'ün ısı iletkenliğini sadece tane büyümesi geliştirmez [29].

3.5.6. Y_2O_3 ve Yb_2O_3 ilavesinin mikroyapıya etkisi

Sinterleme ilaveleriyle malzemelerin mikroyapısı değişir. Y_2O_3 ve Yb_2O_3 ilavesinin Si_3N_4 'ün mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerine etkisi ve ayrıca yüksek sıcaklık mekanik özellikleri ve tane sınır fazların kristalizasyonuna ısı işlemin etkisi araştırılan bir çalışmada, aynı ilaveleri içeren Y_2O_3 içeren numunede α 'dan β 'ya dönüşümün, Yb_2O_3 içeren numuneden daha fazla olduğu belirtilmiştir. Y_2O_3 içeren numunelerde daha geniş tane boyut dağılımı ve daha büyük ortalama tane boyutu gözlenmiştir. Yb_2O_3 içeren numunelerin, tanelerinin daha sık pull out'undan dolayı daha yüksek mukavemet, sertlik ve kırılma tokluğuna sahip olduğu ve Si_3N_4 'ün yüksek sıcaklıklarda mukavemetini koruyabilmesinin tane sınırlarının refrakterliği ve kristalizasyonundan dolayı olduğu bildirilmiştir [42].

1600°C'nin altındaki sıcaklıklarda Y_2O_3 ile sinterlenen numunelerin yoğunluğunun, Yb_2O_3 ile sinterlenen numunelerden daha yüksek olduğu bulunmuş. Ancak 1700°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda iki numune arasında belirgin bir fark gözlenememiştir. Her iki numune de 1800°C'de sinterlendikten sonra %99'dan fazla relatif yoğunluğa ulaşmışlardır. Sıvı faz oluşum sıcaklığı ve tane sınır fazının akışkanlığı, her iki numunede de yoğunlaşmada önemli bir rol oynayabilir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça β fazının miktarı artmıştır. Bu durum, özellikle 1550°C'den yüksek sıcaklıklarda çözünme çökmenin meydana geldiğinin kanıtıdır. Tüm sıcaklıklarda Y_2O_3 ile sinterlenen numelerdeki β fazı miktarının, Yb_2O_3 ile sinterlenen numelerden daha fazla olduğu gözlenmiştir.

Si_3N_4 'de α 'dan β 'ya dönüşüm bir, çözünme-difüzyon-yeniden çökme mekanizması gibi kinetiklerle ilerler [42].

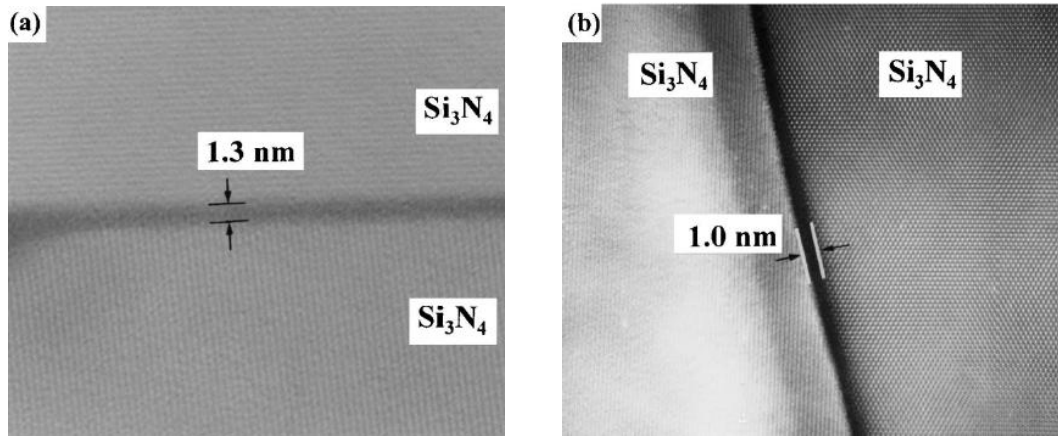
Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 sisteminde, cam dönüşüm sıcaklığı daha düşüktür. Bu nedenle sıvı faz daha erken oluşabilir ve vizkozite daha düşüktür. Bu, muhtemelen Y_2O_3 ile sinterlenen numelerde daha fazla α - β dönüşümü ve daha yüksek yoğunluk gözlenmesinin nedenidir.

1800°C'de 1 saat 10 atm azot basıncında sinterlenen numunenin SEM görüntülemesinde Y_2O_3 ile sinterlenen numunelerin tane boyutunun, Yb_2O_3 ile sinterlenen numelerin tane boyutundan önemli oranda daha büyük olduğu görülmüştür.

Y_2O_3 ile sinterlenen numunelerde hem ortalama tane genişliği hem aspect oranı, daha fazladır. Y_2O_3 ile sinterlenen numunelerde, Yb_2O_3 ile sinterlenen numelere göre tane boyut dağılımı daha fazla ve daha geniş taneler olduğu gözlenmiştir.

Sinterlenen malzemede yalnızca β - Si_3N_4 fazı gözlenmiş ancak ısı işlem görmüş Y_2O_3 ilaveli numunelerde β - Si_3N_4 fazına ek olarak, $Y_2Si_2O_7$ fazı görülmüş, Yb_2O_3 ilaveli numunelerde ise $Yb_2Si_2O_7$ ikincil kristalin fazı tespit edilmiştir. $Yb_2Si_2O_7$ ikincil kristalin fazın ergime derecesi $1850^\circ C$, $Y_2Si_2O_7$ ikincil kristalin fazın ergime derecesi $1775^\circ C$ 'dir. Bu da, $Yb_2Si_2O_7$ 'nin $Y_2Si_2O_7$ 'den daha refrakter olduğunu gösterir.

Isıl işlem görmüş numunelerin HRTEM görüntülemesinde (Şekil 3.14) taneler arası film kalınlıkları belirlenmiş ve Y_2O_3 ile sinterlenen numunelerde amorf film kalınlığı, 1.3 nm, Yb_2O_3 ile sinterlenen numelerde amorf film kalınlığı, 1.0 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 3.14. Sinterleme sonrası ısı işlem uygulanmış numunelerin taneler arası amorf filmlerini gösteren HRTEM latis görüntüleri (a) Y ve (b) Yb [42]

Hem film kalınlıkları hem de camsı fazın özellikleri, Si_3N_4 'ün yüksek sıcaklık mekanik özellikleriyle ilgilidir. Wang, nadir toprak ilavelerin iyonik yarıçapı arttıkça, çekme kuvvetinde azalma, itme kuvvetinde artmanın Şekil 3.10'da gözlenen filmlerle sonuçlandığını rapor etmiştir. Bundan dolayı, Y_2O_3 ile sinterlenen numunelerdeki daha kalın amorf film, muhtemelen Y'nin çapının ($0.90\text{\AA}$), Yb'den ($0.87\text{\AA}$) daha fazla olmasından olduğu düşünülmüştür.

Sonuçlar, sinterlenebilirlik ve α - β faz dönüşümünün, aynı miktar ilaveler için Y_2O_3 ile sinterlenen numunelerde, Yb_2O_3 ile sinterlenen numunelerden daha fazla olduğunu, Y_2O_3 ile sinterlenen numunelerde daha geniş tane boyut dağılımı ve daha fazla tane genişliği gözlenmiş olduğunu, Yb_2O_3 ile sinterlenen numunelerin, daha yüksek mukavemet, sertlik ve kırılma tokluğuna sahip olduğunu, tane sınır fazların film kalınlığı ve refrakterliğin kontrolü ve taneler arası fazın kristalizasyonu ile yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet değerleri elde edilebildiğini göstermiştir.

3.5.7. Tane boyutunun Si_3N_4 'ün ısı iletkenliğine etkisi

Tane boyutunun Si_3N_4 'ün ısı iletkenliğine etkisi incelenen bir çalışmada. tane sınırı fazı içeriğinin aynı tutulmasına özen gösterilmiş ve neredeyse sabit tane sınırı fazı (6.3%), içeren polikristal Si_3N_4 numuneler $1800^\circ C$ 'de sıcak presleme ve hemen ardından $2400^\circ C$ ' gibi bir yüksek sıcaklıkta HIP sinterleme ile üretilmiştir. Sinterleme ilavesi olarak Y_2O_3 kullanılmıştır. Sıcak preslenmiş Si_3N_4 numunelerin HIP işlemi, yüksek miktarda β - Si_3N_4 tanelerinin ($\sim 10 \mu m$ çapında ve $50 \mu m$ uzunluğunda) oluşumuna ve daha küçük matris tanelerin elimine edilmesine neden olmuştur. HIP'lenmiş Si_3N_4 numunelerin oda sıcaklığı ısı iletkenlikleri sırasıyla, sıcak presleme eksenine paralel ve dik olarak, 80 ve 102 W/mK bulunmuştur. Bu değerler sıcak preslenen numuneler için elde edilen değerlerden (78 ve 93 W/mK) biraz daha yüksektir [20].

Sinterlenmiş Si_3N_4 numunelerin hesaplanan fonon ortalama serbet yolu oda sıcaklığında ~ 20 nm'dir, ki bu değer sıcak izostatik preslenmiş malzemedeki tane boyutuyla kıyaslandığında çok düşüktür. Deneysel gözlemler ve teorik hesaplamalar, Si_3N_4 'ün oda sıcaklığındaki ısı iletkenliğinin tane boyutundan bağımsız olduğunu, (Bu sonuç, Kitayama'nın daha önce değinilmiş olan teorik çalışmalarıyla uyumludur) fakat noktasal hatalar ve dislokasyonlar gibi tanenin içindeki yapı hataları tarafından kontrol edildiğini göstermiştir.

Hirosaki ve arkadaşları, tane büyümesini, ısı iletkenliği arttırmak için uygun bir mekanizma olarak açıklamışlardır. Yaptıkları çalışmada çekirdekler içeren bünyenin 106 W/mK olan iletkenliği $2000^\circ C$ 'de 4 saat ısı ısı ısı işlem sonrasında 120 W/mK'e çıkartılmıştır [37].

Benzer şekilde Watari ve arkadaşlarının çalışmalarında şerit döküm ile oda sıcaklığı ısı iletkenlik, döküm yönünde 70'den 155 W/mK'e arttırılmıştır. Numuneler 2073K'de 2 saat sıcak preslenmiş ve daha sonra 2773K'de 2 saat 200 MPa koşulunda HIP uygulanmıştır. Isıl işlem görmüş bu numunede ~10 µm çap ve ~200 µm uzunlukta geniş uzamış taneler elde edilmiştir [72]

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

3.5.8. Sinterleme sonrası ısıl işlemin etkisi

Yüksek ısıl iletkenlikli Si₃N₄ seramikler hakkındaki son gelişmelerle ilgili bir çalışmada, Si₃N₄'ün ısıl iletkenliğini azaltan faktörler açıklanmış ve yüksek ısıl iletkenlik elde etmek için potansiyel yaklaşımlar tanımlanmıştır. Reaksiyon bağlı sinterleme ve ardından sinterleme sonrası ısıl işleminden söz edilmiştir ve daha düşük miktarda empürite oksijenden dolayı gaz basınçlı sinterlenmiş Si₃N₄ ile kıyaslandığında daha yüksek ısıl iletkenlik bulunmuştur. Oysa mikroyapı ve eğme mukavemetleri iki numunenin benzer çıkmıştır. Nitrülenmiş numunelerinin, β/α faz oranı arttırılmasıyla çok yüksek ısıl iletkenlik (177 W/mK) ve yüksek kırılma tokluğu (11.2 MPa.m^{1/2}) edilmiştir. Düşük miktarda oksijen içeriğinden dolayı geliştirilen malzemelerin, Si₃N₄ tozundan elde edilenden daha yüksek ısıl iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür [1].

Y₂O₃, SiO₂ ve MgO kullanılarak GPS ile sinterleme yapılan bir çalışmada, yoğun malzeme elde edilmiş ancak ısıl iletkenlikler 30-40 W/mK gibi çok yüksek olmayan değerlerde elde edilmiştir. Bu yüzden camsı faz miktarını azaltmak için sinterleme sonrası ısıl işlem prosesi uygulanmıştır [73].

Çalışmada, ağırlıkça %3 SiO₂, %3 MgO, %1-5 Y₂O₃ kullanılmıştır. Bu seramikler nispeten 1650°C gibi düşük bir sıcaklıkta, 2saat, 0.1MPa N₂ basıncı altında, yatak kullanılmadan neredeyse full yoğunlukla sinterlenmiştir. %5 Y₂O₃ ilave edildiğinde yüksek eğme mukavemeti (~1GPa) elde edilmiştir.

Numuneler sinterlemeden sonra 1950°C sıcaklıkta, 8saat, 1MPa N₂ basıncı altında ısıl işleme tabi tutulmuşlardır ve 90 W/mK gibi nispeten yüksek ısıl

iletkenlik elde edilmiştir. Ağırlık kaybı, mikroyapı, mekanik özellikler, oksijen içeriği ve kimyasal kompozisyon tartışılmıştır [73].

Isıl işlemin etkisini araştırmak için yapılan diğer bir çalışmada, %3 SiO₂, %3 MgO, %6 Y₂O₃ ve α-Si₃N₄ ile hazırlanan numuneler, 1650°C’de 2 saat N₂ atmosferinde basınçsız sinterlenmiş ve ardından tane sınır fazını gidermek için 1950°C’de 8 saat 1.0 MPa N₂ basıncı altında ısıl işleme tabi tutulmuşlardır [74].

Isıl işlem sırasında sinterleme ilaveleri ve Si₃N₄ arasındaki reaksiyonlar nedeniyle, numunedeki oksijen içeriği azaltılmıştır ve ısıl iletkenlik, ısıl işleme tane sınır fazı miktarının azaltılması nedeniyle, 36,6 W/mK’ den 90,4 W/mK’ e değerine ulaşmıştır. Sinterleme sırasında Si₃N₄, SiO₂ ve sinterleme ilaveleri arasındaki reaksiyon nedeniyle bir sıvı faz oluşur.

Tane sınır fazı miktarını azaltıp, tane büyümesini ilerleterek yüksek sıcaklıklarda ısıl ve mekanik özellikleri arttırmak için sinterleme sıcaklığından daha yüksek sıcaklıkta ısıl işlem yapılmıştır. Isıl işlemin mikroyapı, kimyasal bileşim ve mekanik özellikler üzerine etkisi araştırılmıştır [74].

Yüksek sıcaklıkta ağırlık kaybı fazla olmasına rağmen, hem ısıl işlem öncesi hem de sonrası yoğunluklar neredeyse yakın çıkmıştır. Isıl işlem görmüş tüm numuneler gözenek katmanı içermemişlerdir. Sinterleme ilavesine bakılmaksızın numunelerin ısıl iletkenliği yaklaşık 90 W/mK bulunmuştur [74].

Mikroyapı görüntülerinde, tane büyümesi ve tane sınır fazının azaldığı gözlenmiş toplam oksijen miktarı ısıl işlem gören numunelerde daha düşük çıkmıştır (<%1) [74].

Son yıllarda, farklı ilavelerle sinterlenen Si₃N₄ seramiklerin mekanik ve ısıl özelliklerine sinterleme sonrası ısıl işlemin etkisi araştırılmış pek çok çalışma vardır [75, 76].

Yapılan bir çalışmada Si₃N₄ seramiklerin ısıl iletkenliğini arttırmak için sinterleme sonrası ısıl işleme tane sınır fazının giderilmesi incelenmiştir.

SiO₂-MgO-Y₂O₃ içeren Si₃N₄ numuneler 2123K’de (1850°C) 2 saat 1.0 MPa azot gazı basıncıyla sinterlenmişlerdir. Sinterlemeden sonra, SiO₂ ve MgO, 2223K’ de (1950°C) 8 saat 1.0 MPa azot gazı basıncıyla sinterleme sonrası ısıl işlem sırasında buharlaşmayla numuneden uzaklaştırılabilmiştir. Ağırlıkça, %3 SiO₂-%3 MgO-%1 Y₂O₃ içeren Si₃N₄ numunelerin ısıl iletkenliği 44 den 89W/m.K’e ısıl işlem sonrası latis oksijen ve camsı fazda azalmayla artmış olup,

nispeten yüksek kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti ve yüksek sertlik elde edilmiştir. Ayrıca, mikroyapı ve kimyasal bileşim üzerine ısıtılmanın etkisi gözlenmiştir ve $Y_2O_3-SiO_2$ ve $Y_2O_3-Al_2O_3$ içeren Si_3N_4 numuneler karşılaştırılmıştır [75].

Numunelerin kesit parlatmadan sonraki görüntü analizleri, tüm ısıtılma işlem görmüş numunelerde, hiçbir poroz tabakanın olmadığını göstermiştir. Bu ısıtılma işlem sırasındaki ağırlık kaybının, hacimden yüzeye maddenin difüzyonu ve numunenin yüzeyinden buharlaşma yoluyla meydana geldiğinin göstergesi olmalıdır [75].

Si_3N_4 tanelerle kıyaslandığında camsı fazın ısıtılma iletkenliği çok düşüktür. Camsı fazın miktarındaki azalma, yüksek ısıtılma iletkenlikli seramik malzemeleri elde etmek için anahtar faktörlerden biridir. Camsı fazın dağılımı, özellikle taneler arası camsı film kalınlığı önemli bir özelliktir. Ancak SEM ile iki tane arasındaki çok ince camsı fazın dağılımını göstermek zordur. Bu nedenle taneler arası film ve camsı torbaların karakterizasyonu yakın gelecekte incelenecek ve raporlanacaktır denmiştir [75].

Yapılan başka bir çalışmada ise, çeşitli bileşimlerde Yb_2O_3 içeren Si_3N_4 'de sinterleme sonrası ısıtılma işleminin, tane sınır fazı, mikroyapı ve yüksek sıcaklık mukavemetine etkisi araştırılmıştır. Ortalama tane boyutu ve amorf bölgedeki Yb:Si oranı, Yb_2O_3 miktarıyla artmıştır ve sinterleme sonrası ısıtılma işleminden sonra tane sınır fazı kristalleştikinden dolayı yüksek sıcaklık mukavemeti önemli ölçüde artmıştır [43].

Sinterleme sırasında, sıvı fazdan buharlaşmayı ve Si_3N_4 'ün dekompozisyonunu en aza indirmek için yüksek azot basıncı uygulanmıştır. (1900°C, 1 saat, 10 atm N_2). Bazı numunelerde ise tane sınır fazının devitrifikasyonunun etkisini incelemek için 1450°C'de 24 saat sinterleme sonrası ısıtılma işlem yapılmıştır.

Sinterleme sonrası ısıtılma işleminden sonra aspect oranı azalmış ve tane boyutu az miktarda artmıştır.

% 2.5 Yb_2O_3 ve %10 Yb_2O_3 katılan numunelerde yoğunluklar, muhtemelen sinterleme ilavelerinin miktarı, Si_3N_4 'ün sinterlenmesinde yoğunlaşma ve çözünme yeniden çökelme hızını etkilediğinden dolayı farklı

çıkıştır (%92.93, %99) Yb_2O_3 miktarı arttıkça tane boyut dağılım daha geniş tanelere doğru kaymıştır. SEM incelemelerinde de büyük taneler gözlenmiştir.

Tane sınırlarında amorf faz, β Si_3N_4 ve ikincil kristalin faz $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ fazı tespit edilmiş. TEM görüntülemesinde tane sınır fazın kristalizasyonunun tamamlanmadığı görülmüştür. Kristalizasyon hızlı soğutmayla durdurulabilir

Sinterleme sonrası ısıtıl işleminden sonra amorf faz düşük miktarda, ikincil faz daha fazla gözlenmiş, sinterleme sonrası ısıtıl işlem sonrası tane büyümesi artmıştır.

Kristalizasyondaki büyük hacim değişimlerinden dolayı, Si_3N_4 'deki iç gerilmeler üçlü tane pocketlerin tam kristalizasyonunu sınırlayabilir.

4. AMAÇ ve ÖNEM

Tez çalışmasının temel amacı, Al_2O_3 ve AlN gibi malzemelerin kullanıldığı, ısı iletkenlik ve elektriksel yalıtkanlık özelliklerinin bir arada olmasının önemli olduğu uygulama alanlarında (örneğin ısı alıcı olarak kullanılan altlıklar) alternatif olabilecek, düşük maliyetli Si_3N_4 seramik üretilmesi ve üretilen bu malzemelerin karakterizasyonunu ile özelliklerinin geliştirilmesidir.

Yüksek ısı iletkenlikli seramik altlıklar sadece güç modülleri için değil aynı zamanda yarı iletken lazer ve LED gibi ileri nesil cihazların da vazgeçilmez bileşenleridir. Motorlu araçlardaki cihazlar yüksek sıcaklık değişimlerine maruz kalırken iletken devreler ile eklemlerde oluşan yüksek ısı iç gerilmeler, seramik altlıklarda çatlak oluşmasına neden olur. Bu nedenle, hem yüksek mekanik dayanıklılık hem de yüksek ısı iletkenlik, bu altlık yüzeyleri için özellikle gereklidir. Bu altlıklar aynı anda hem yeterli ısı iletkenlik hem de elektriksel yalıtkanlık sağlamalıdır. Isı alıcılar, elektronik ve optoelektronik cihazları soğutmaya yardımcı olurlar. Elektronik devrelerde cihazın performansını, malzemelerin sahip olduğu mekanik ve ısı özellikler belirler [1].

Si_3N_4 seramikler, mükemmel mekanik özellikleri, düşük yoğunluğu ve potansiyel olarak yüksek ısı iletkenliği nedeniyle birçok uygulama alanında potansiyel malzeme olmalarına rağmen, başlangıç tozlarının pahalı olmasından dolayı ve yüksek sıcaklıklarda, yüksek gaz basınçları altında sinterleme gerekliliğinden ve bu tarz sinterleme sistemlerinin yatırım maliyetinin oldukça pahalı olmasından dolayı kullanım alanları sınırlı kalmıştır. Bu nedenle, ekonomik başlangıç tozları kullanarak ve üretim süreçlerinin kontrolü ile ısı iletkenliğin yüksek olması beklenen uygulamalarda kullanılmak üzere düşük maliyetli ve yüksek performansa sahip malzeme geliştirilmesine gereksinim duyulmaktadır.

Doktora tez çalışmasında sözü edilen bu iki malzemeye alternatif olabileceği düşünülen, düşük maliyetli Si_3N_4 elde edilmesi amaçlanmıştır.

Malzemelerin ısı iletkenlik özelliklerini, ilave malzemeler, mikroyapı, tane sınır fazı gibi parametreleri kontrol ederek istenen seviyelere ulaştırmak mümkündür. Si_3N_4 seramiklerinin ısı iletkenlik özelliğini etkileyen malzeme parametrelerinin kontrolü ile endüstriyel uygulamalar için uygun özellikte

malzeme geliştirilmesi ve ısı iletkenlik mekanizmalarının açıklanması bilimsel açıdan oldukça önemlidir.

Si_3N_4 , Al_2O_3 ve AlN ile kıyaslandığında daha iyi mukavemet ve ısı iletkenlik kombinasyonuna sahiptir [1]. AlN kullanarak ısı iletkenlik artırılabilir ancak AlN pahalı bir malzemedir. Bunun yerine daha düşük maliyette tozlar kullanılarak, basınçsız sinterleme ile yüksek ısı iletkenliğe sahip Si_3N_4 üretilmesi amaçlanmıştır. Oda sıcaklığındaki ısı iletkenlik ve sıcaklığa bağlı olarak ısı iletkenliğinin değişimi; sinterleme ilavesi türü, şekillendirme tekniği ve sinterleme tekniği gibi üretim parametrelerine önemli ölçüde bağlıdır. Bu amaç doğrultusunda, düşük buhar basıncına sahip MgO , Yb_2O_3 vb oksitler kullanılmıştır. Isı iletkenliği etkileyen parametrelerin etkisi araştırılmış ve mikroyapı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Belirtilen sebeplerden ötürü, pahalı olan başlangıç Si_3N_4 tozu yerine, daha uygun fiyatlı olan başlangıç tozu ile yüksek yoğunluklu ve yüksek ısı iletkenliğe sahip yapı oluşumuna katkıda bulunacak, Y_2O_3 , Yb_2O_3 ve MgO gibi oksit ilaveler kullanılarak hazırlanmış numunelere, farklı sıcaklık, basınç ve sürelerde sinterleme yapılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Üretilen numunelere ayrıntılı içyapı analizleri yapılarak Si_3N_4 'ün elde edilmesi istenen ısı iletkenlik özelliğine, başlangıç hammaddelerinin, ilave oksitlerin ve sinterleme parametrelerinin etkileri ile tane sınır fazı miktarı, tane boyutu gibi faktörlerin ısı iletkenliğe etkisi incelenmiştir.

Gerçekleştirilen doktora tez çalışmasında farklı başlangıç tozları kullanılarak ve farklı üretim teknikleri ile mikro yapıda uygun modifikasyonlarla farklı ısı iletkenlik değerlerine sahip Si_3N_4 seramikleri geliştirilmiştir. Si_3N_4 tanelerinin büyümesi ve ısı iletkenliği üzerinde, hammaddelerin ve sinterleme sürecinin etkileri incelenmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve MALZEMELER

5.1. Çalışmada Kullanılan Si₃N₄ Tozlar

Çalışmada, çeşitli Si₃N₄ tozları kullanılmıştır. Tane boyutunun sinterleme, mikroyapı ve ısı difüzivite üzerine etkisini araştırmak amacıyla kaba tozlar öğütülerek tane boyutları azaltılmıştır. Başlangıç tozlarının kodlama işleminde, kullanılan tozların adları ve öğütme süreleri esas alınmıştır. Çalışmada reaktifliği yüksek olan, UBE tozu U ile, Silzot tozu S ile ve Yantai tozu ise T ile kodlanmıştır (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. Çalışmada kullanılan Si₃N₄ tozlar

Kod	α/β Oranı	Tane boyutu (μm)	Üretici Firma	Üretim Metodu	Fiyatı (kg) (2010 yılı)
U	98/2	0.55	UBE Industries,Ltd.,Tokyo, Japonya	Di-imide % 1,4 O	100 €
S	90/10	2.55	SKW-Trostberg, AG, Almanya	Direkt Nitridasyon	35 €
T	94/6	10.66	Yantai Tomley Hi-Tech Ind. & Tra. Co., Ltd./Çin	Direkt Nitridasyon	12 €
T6	94/6	1.17	Yantai tozunun 6 saat öğütülmesi sonucu elde edilmiştir.		
S6	90/10	1.11	Silzot tozunun 6 saat öğütülmesi sonucu elde edilmiştir.		
S3,5	90/10	1.16	Silzot tozunun 3,5 saat öğütülmesi sonucu elde edilmiştir.		

Çalışmada sinterleme ilavesi olarak MgO, Y₂O₃, Yb₂O₃ ve SiO₂ tozları kullanılmıştır. Ayrıca bazı numunelerde, SiC ilavesinin ısı difüziviteye etkisini araştırmak için ise SiC tozu kullanılmıştır. SiC, Si₃N₄ seramiklerinin sertliğini ve ısı difüzivitesini arttırmak amacıyla kompozisyon tasarımında kullanılmıştır. Çalışmada sinterleme ilavesi olarak kullanılan tozların özellikleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Çalışmada sinterleme ilavesi olarak kullanılan tozların özellikleri

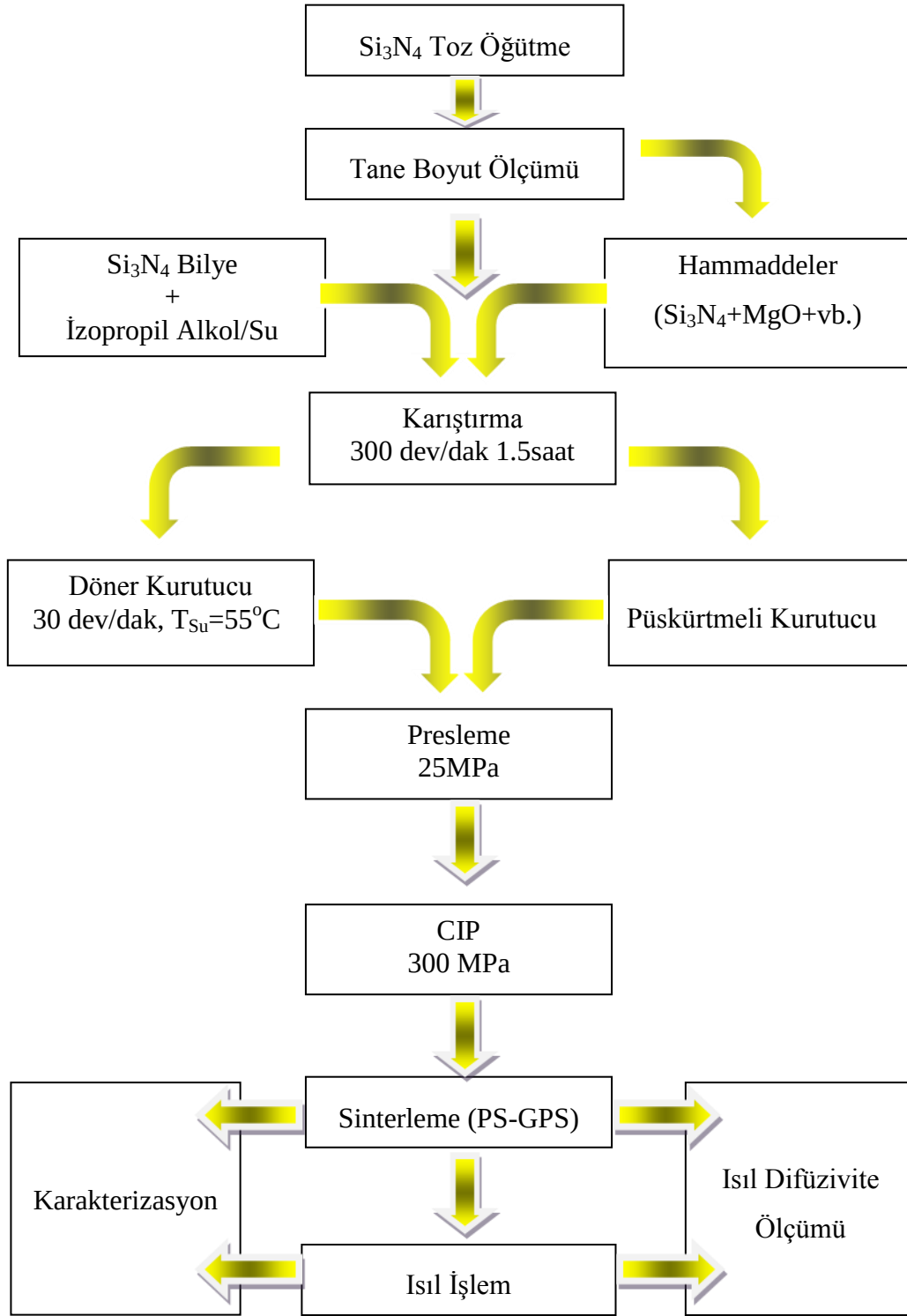
Toz	Firma	Kompozisyon (Ağ. %)	Fiyatı (25 g) Euro
Mg(OH) ₂	Sigma Aldrich Chemical Co.	99,9	30
Yb ₂ O ₃		99,9	125
SiO ₂		99,9	85
Y ₂ O ₃		99,9	62
UF15-SiC	H.C. Starck Berlin	100α-SiC	6

5.2. Üretim Çalışmaları

5.2.1. Kompozisyonların Hazırlanması

Numuneleri üretmek için uygulanan prosesleri özetleyen şema Şekil 5.1’de verilmiştir. Genel olarak 40’ar gramlık toz karışımları hazırlanmıştır. Kullanılan başlangıç tozlarını istenen tane boyutuna getirebilmek ve/veya homojen karışım sağlamak için öğütme işlemleri yapılmıştır. Laboratuvarda toz üretmek amacıyla tasarlanmış kompozisyonlar, sulu ortamda hidroliz olan oksit dışı malzemeler içerdiğinden dolayı yaş sistemde izopropil alkol kullanılarak eksenel değirmende (Fritsch-Pulverisette 5) dönme hızı 300 dev/dak olmak üzere 1.5 saat karıştırma işlemine tabi tutulmuşlardır. 40’ar gr hazırlanan toz karışımları Si₃N₄ kaplamalı çelik haznelere konularak içerisine hacimce 1/3 toz/alkol oranında, izopropil alkol ve ağırlıkça 1/1.5-5 toz/bilye oranında bilye ilave edilmiştir.

Hazırlanan çamur, alkolden arındırmak amacıyla, sıcaklık ve dönme hızı kontrol edilerek, döner kurutucuda (Heidolph 4001) kurutulmuşlardır. Kurutucunun dönme hızı 30 dev/dak olarak ayarlanmış ve su sıcaklığı 55°C’de sabit tutulmuştur. Döner kurutucuda kurutularak toz haline getirilen karışımlar, 300µm’lik elekten geçirilmiş ve şekillendirmeye hazır hale getirilmişlerdir.



Şekil 5.1. Proses akış diyagramı

5.2.2. Şekillendirme

Isıl difüzivite ölçümünün doğru yapılabilmesi, uygun numune hazırlanmasını gerektirir. Hazırlanan tozlar önce 25 MPa basınçta tek eksenli el presiyle (Alfa marka) şekillendirilmiştir. Düşük presleme basıncının uygulanma nedeni; farklı basınç bölgelerinin, dolayısıyla da bu heterojen yoğunlaşma bölgelerinin neden olduğu laminasyonların ve çatlamların önlenmesidir.

Peletlerin, tek yönlü presle ilk şekillendirilmesinden sonra, yaş yoğunluklarını arttırmak için ve homojen bir basınç dağılımı sağlamak için soğuk izostatik pres (CIP-Stansted Fluid Power marka FPG2568/2569) ile numunelere 300 MPa basınç uygulanmıştır. Buradaki sıvının basınç iletimi, Pascal kanununa göre çalışmakta olup, uygulanan basıncı numuneye aynen ve homojen olarak iletir.

Preslenmiş granülden üretilmiş SiC ilaveli numuneler ise normal atmosfer koşullarında Reta model fırında bünyesinde bulundurdıkları, toz karışımının kolay şekillendirilebilmesini sağlayan bağlayıcı malzemelerin yapıdan uzaklaştırılması için 640°C’de, 2 saat süreyle bağlayıcı giderme (debinding) işlemine tabi tutulmuştur.

5.2.3. Sinterleme

Numunelere basınçsız sinterleme (PS) ve gaz basınçlı sinterleme (GPS) olmak üzere iki farklı sinterleme yöntemi uygulanmıştır. Sinterleme işlemi yapılmadan önce, sinterleme sırasında potaya ve birbirlerine yapışmamaları için sinterleme fırınına konacak numunelerin üzerine BN sprey sıkılarak kaplanmış ve düzgün bir şekilde BN potaya yerleştirilmişlerdir.

Basınçsız sinterleme, atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık fırınında (Thermal Technology-1000-4560-FP2000), gaz basınçlı sinterleme işlemleri ise, 22 bar basınç uygulanabilen (KCE-FPW 100/150-2200-25) ve 100 bar basınç uygulanabilen (FCT-FPW 180/250-2-220-100SP) grafit ısıtıcılı iki ayrı fırında yapılmıştır.

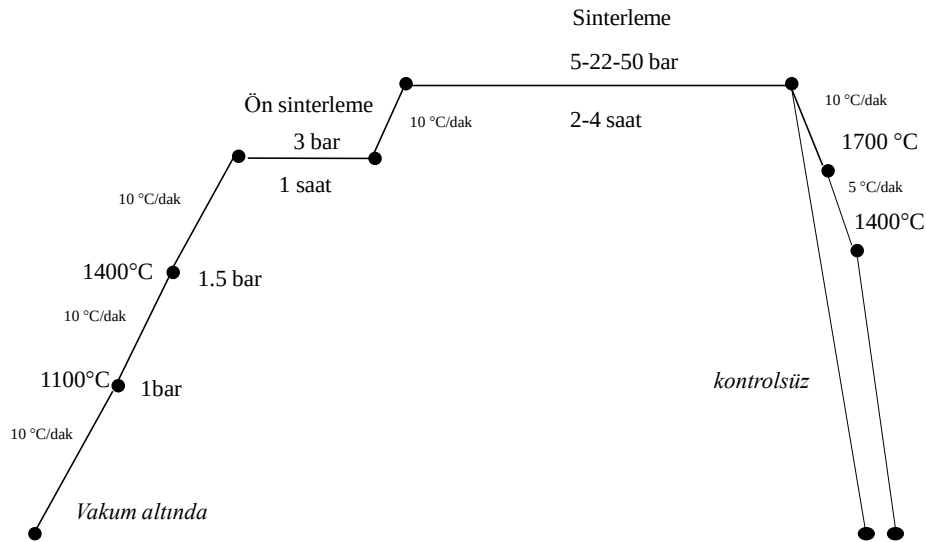
Gaz basınçlı sinterlemede uygulanan azot gaz basıncı Si_3N_4 ’ün bozunma sıcaklığını yükseltir ve daha yüksek sıcaklıklarda sinterleme yapılmasına olanak

tanır ki bu da, gaz basınçlı sinterleme yönteminde, daha az miktarda sinterleme ilaveleri kullanılarak malzemenin yoğunlaşmasını sağlar.

Sinterleme işlemi, farklı sıcaklıklarda, 2-4 saat süre ve 5-22-50 bar azot gaz basıncı altında, gaz basınçlı sinterleme (GPS) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Sinterleme süreci, Şekil 5.2’de şematik olarak gösterilmiştir. Basıncı sinterlenmiş bazı numunelerde, tane büyümesini sağlamak amacıyla sinterleme sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda basınçlı ortamda ve aynı fırında sinterleme sonrası ısıt işlem uygulanmıştır.

Bazı numunelerde oluşan tane sınır fazının etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi açısından numuneler daha kalın üretilmiş ve sinterleme, farklı sıcaklıklarda, 2-4 saat süre ve 22-50 bar azot gazı altında yapılmıştır.

Tüm sıcaklık artış basamaklarında ısıtma hızı 10°C/dak tutularak sinterleme yapılmıştır. Soğutma 70°C/dak hızda gerçekleştirilmiştir. Kristalleştirme amaçlı olarak bazı numunelere ise yavaş soğutma uygulanmıştır.



Şekil 5.2. Sinterleme sürecinin şematik olarak gösterimi

Yüksek gaz basınçlarında, tek kademeli sinterleme uygulanması halinde, azot gazı gözeneklerin içerisinde kalır ve yoğunlaşma davranışını olumsuz etkiler.

Sinterleme işlemi Şekil 5.2.'de de görüldüğü gibi iki kademede gerçekleştirilmiştir. İlkinde Si_3N_4 'ün ayrışmasını engelleyecek azot basıncında (3 bar) tamamen kapalı gözenek elde edilip, ikincisinde azot gaz basıncı arttırılarak (5-22-50 bar) yüksek yoğunlaşma elde edilmeye çalışılmıştır.

5.3. Karakterizasyon Çalışmaları

5.3.1. Lazer difraksiyon cihazı ile tane boyutu ve dağılımının belirlenmesi

Başlangıç Si_3N_4 tozlarının tane boyutu ve tane boyut dağılımı, lazer tane boyut analiz cihazı (Malvern Mastersizer 2000 marka) ile tespit edilmiştir. Cihazın ölçüm aralığı $0.02\mu\text{m}$ - $2000\mu\text{m}$ arasındadır. Güvenilir sonuçlar elde edebilmek için tozlar dağıtıcıyla dağıtılmıştır.

5.3.2. XRD ile Fazların Analizi

Tozların ve sinterlenmiş numunelerin içerdikleri fazlar hakkında bilgiye sahip olmak için X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği kullanılmıştır. X-ışınları difraktometresi (Rigaku Rint 2000) ile başlangıç tozları için, 2θ açıları 20-50 olmak üzere $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54056\text{\AA}$) ışınması ile XRD çekimleri yapılmıştır. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazlarına ait dört temel pik 32-38, 2θ açılarında elde edilmesine rağmen tarama açısı biraz daha geniş tutularak safsızlıklar tespit edilmeye çalışılmıştır.

α ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazlarının yaklaşık oranı, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ için sırasıyla (102)-(210) ve (101)-(210) düzlemlerinden elde edilen pik şiddetleri kullanılarak aşağıdaki Eşitlik (5.1) yardımıyla hesaplanmıştır [77].

$$I_{\beta}/(I_{\alpha}+I_{\beta})=1/(1+K[(1/W_{\beta})-1]) \quad (5.1)$$

Eşitlikte I_{α} ve I_{β} , indisi sırasıyla α ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazlarının pik şiddeti değerleridir. W_{β} , $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ağırlık kesridir, K ise orantı sabitidir ve bu sabit, β (101)- α (102) ve β (210)- α (210) kırınimleri için sırasıyla 0,518 ve 0,544'dir.

Sinterlenmiş numunelerde mevcut fazların analizi de yine Rigaku Rint 2000 X-ışınları cihazı ile CuK_α ışınması kullanılarak yapılmıştır. Hem toz hem bulk numunelerle çalışılmıştır.

5.3.3. Yoğunluk ölçümü

Malzemenin ısı iletkenliğinde gözenek miktarı önemli bir parametredir. Dolayısıyla farklı malzemelerin ısı iletkenliklerinin karşılaştırılması ve sağlıklı yorumlanabilmesi için hazırlanan numunelerin yoğunluk değerlerinin bilinmesi gerekir.

Bu amaçla sinterlenmiş numunelerin yığmsal yoğunluk ölçümü Arşimet, su ile yer değiştirme, prensibine göre yapılmıştır. Yöntem, ASTM standartlarında C373 olarak bilinir ve bir maddenin bir sıvı içindeki ağırlığının, o maddenin kuru ağırlığı ile batmaya karşı gösterdiği direnç kuvvetinin farkına (başka bir ifadeyle yer değiştiren sıvı miktarına) eşit olduğu prensibine dayanır. Ölçüm için, kuru ağırlık, askıda ağırlık ve yaş ağırlık olmak üzere üç ayrı ağırlık tartılmıştır.

Arşimet prensibiyle yoğunluk ölçümü için, sinterlenmiş numunelerin öncelikle kuru ağırlıkları (W_1) alınmıştır, daha sonra numuneler, gözeneklerin içinde kalmış havanın uzaklaştırılması amacıyla saf suda 2.5 saat süreyle kaynatılmıştır. Kaynatılmış numuneler soğutulduktan sonra, askıda ağırlıkları (W_2) ve daha sonra sıvı sızdırılmış haldeki ağırlıkları (W_3) ölçülmüş ve Eşitlik 5.2'ye göre yığmsal yoğunlukları hesaplanmıştır.

$$\text{Yığmsal Yoğunluk} = W_1 / (W_3 - W_2) \quad (5.2)$$

5.3.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı karakterizasyonu

Başlangıç Si_3N_4 toz tanelerinin şekli (prizmatik ya da eşeksenli olması) tozların çözünürlüğünü ve dolayısıyla da sinterlemeyi etkiler.

Bu amaçla, çalışmada kullanılan başlangıç Si_3N_4 tozlarının tane şekli ve tane boyutu incelemeleri SEM (Zeiss Supra 50 VP marka) ikincil elektron görüntü modunda (SE) yapılmıştır.

Elektriksel iletkenliği olmayan Si_3N_4 tozlarını incelerken elektronların yüzeye şarj olmasını engellemek için inceleme öncesi numuneler, iletkenliği yüksek olan altın-paladyum alaşımı ile kaplanmıştır.

Sinterlenmiş numunelerin mikroyapılarının incelemeleri de SEM (Zeiss-Supra 50 VP) ile yapılmıştır. Görüntüler, atom ağırlığına bağlı olarak faz zıtlığı sağlayan geri yansıyan elektron (BSE) dedektörü kullanılarak alınmıştır. Cihazda mevcut EDX (Oxford Instruments 7430 marka ve model enerji saçınımlı X-ışını) dedektörü ile ise elementel analiz yapılmıştır.

Görüntü ve kimyasal analizi etkilediğinden dolayı, numune hazırlama kademelerinin çok dikkatli ve özenli olarak gerçekleştirilmesi gerekir. SEM ile mikroyapı analizleri için numune hazırlama kademeleri genel olarak, numuneleri kesme, kalıba alma, parlatma (kaba ve ince) ve kaplama (altın ile) şeklinde sıralanır.

Mikroyapı karakterizasyonu öncesinde incelenecek kısma göre, sinterlenmiş numuneler kesilerek, ara kesitleri, bazı numunelerin ise dış yüzeyleri yüzeye gelecek şekilde bakalit ile sıcak kalıplama tekniği kullanılarak sıcak kalıplama cihazı ile (Struers-LaboPress 3) kalıba 180°C sıcaklık ve 20 kN yük uygulanarak alınmıştır. İncelenecek bazı numuneler ise soğuk kalıba alınmıştır.

Kalıba alma işleminden sonra numunelerin yüzeyini parlatma işlemi otomatik parlatma cihazıyla (Struers-TegraPol 25) gerçekleştirilmiştir. Parlatma işleminde, sırayla 9, 6, 3 ve 1 μm boyutta elmas parçacıklar içeren solüsyonlar ve bu solüsyonlara uygun olan parlatma diskleri kullanılmıştır.

Sinterlenmiş numunelere kaplama yapılmasına gerek olmadan, VP modunda görüntü alınmıştır. Bunda amaç, BSE görüntülemesinde kaplamadan dolayı meydana gelebilecek kontrast kaybını önlemek ve EDX ile nokta analizinde, numunedeki elementlerin ve kaplama malzemesinin karakteristik X-ışını çizgilerinin çakışmasını engellemektir.

SEM-görüntü ve kimyasal analiz teknikleri hakkında referans [78]'den daha detaylı bilgi edinilebilir.

5.3.5. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile mikroyapı karakterizasyonu

Numuneden yansıyan elektronlardan bilgi toplanan taramalı elektron

mikroskobundan farklı olarak, geçirimli elektron mikroskobunda, numuneden geçen elektronlardan bilgi toplandığından dolayı, numunenin elektron transparan olması gerekir.

TEM incelemeleri için sinterlenmiş numuneler 100-200 µm kalınlığında kesilmiş aşındırma ve parlatma işlemleri yapılmış daha sonra yaklaşık 40 µm kalınlığına inceltilmişlerdir. 40 µm kalınlıktaki numuneler, ultrasonik kesicide 3 mm çapında disk şeklinde kesilmiş daha sonra dimpler cihazında aşındırılmış ve yaklaşık 10-20 µm inceliğe getirilmişlerdir. Bu incelikteki numuneler, iyon kaynağı olarak argon gazını kullanan iyon inceltme cihazında elektron transparan olana (<100 nm) kadar inceltilmişlerdir. TEM için bu şekilde numune hazırlama prosesi ‘hakkında detaylı bilgiye referans [79]’dan ulaşılabilir.

Tez çalışması için hazırlanmış elektron transparan numunelerin mikroyapıları, TEM (FEG-TEM-JEOL-2100F) ile incelenmiştir.

Numuneleri inceleyebilmek için, geçirimli elektron mikroskobu aydınlık alan (TEM-BF), yüksek ayırma gücüne sahip geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM), enerji filtreli geçirimli elektron mikroskobu (EFTEM), taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) görüntülemeleri, STEM modu EDX nokta analizi ve çizgi analizi, EFTEM-3 pencere elementel haritalamayla, STEM modu EELS nokta kimyasal analizleri ve seçilmiş alan elektron difraksiyon (SAED) gibi görüntü, kimyasal analiz ve difraksiyon teknikleri gibi farklı TEM teknikleri kullanılmıştır.

TEM teknikleri hakkında detaylı bilgilere farklı referanslardan ulaşılabilir [1, 80, 81].

5.4. Isıl Difüzivite Ölçümleri

Isıl difüzivite, bir malzemede kararlı olmayan şartlar altındaki ısı akış hızının ölçümüdür [4]. Isıl difüzivite ölçümleri lazer-flaş cihazı (Netzsch LFA-457) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Lazer flaş metodunda, basit geometriye sahip numunelerle çalışmaya imkan olması, ölçümün tekrarlanabilir olması, hassasiyetinin yüksek olması, hızlı olması gibi avantajlar söz konusudur [19].

Numunenin lazer enerjisi numunenin sıcaklığını artırır (Şekil 5.3). Numunenin arka yüzeyinde meydana gelen sıcaklık artışı cihazdaki InSb (indiyum-antimuan) detektör ile kaydedilir.

Numuneye gönderilen sinyal sonrasında elde edilmesi beklenen ideal bir ham data eğrisi Şekil 5.4’de verilmiştir. Şekil 5.4’de de görüldüğü gibi ölçüm süresine karşılık detektör çıkış sinyali takip edilir. Detektörden yeterli voltaj görülmediğinde, yükselticinin (amplifier) değeri arttırılmış, uygulanan lazer voltajı arttırılmış ve numuneler inceltirilmiştir.

Cihazda mevcut olan yazılım elde edilen verilerin analizini yapmaktadır. İlk olarak Eşitlik 5.3’e göre hesaplama yaparak bir başlangıç ısı difüzivite değeri belirlenmektedir.

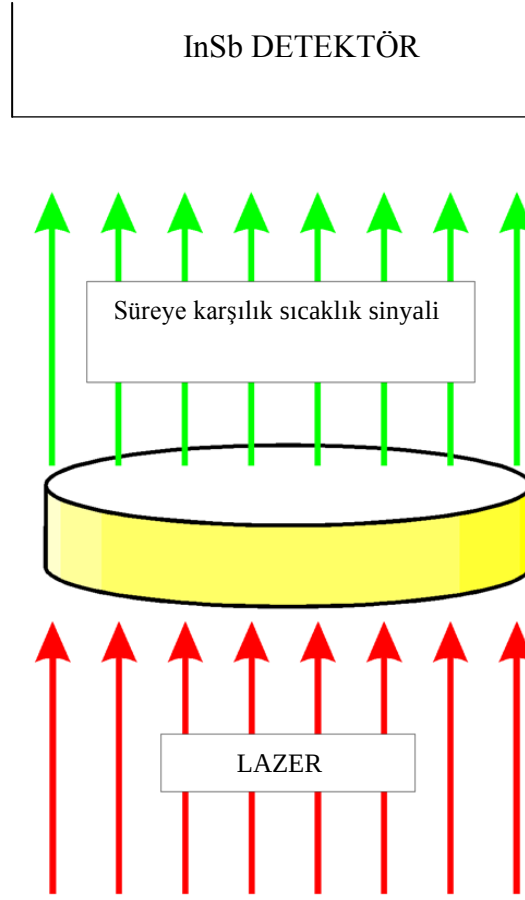
$$\alpha = (1,37 \cdot t h^2) / (\pi^2 \cdot t_{1/2}) \quad (5.3)$$

Eşitlikte α , ısı difüzivite, t_h , numune kalınlığı, $t_{1/2}$ ise ısı transfer yarı süresi olup, toplam ölçüm periyodu, sıcaklık zaman eğrisinin altında kalan alandan okunan ısı transfer yarı süresi değerinin yaklaşık 15 katı olacak biçimde ayarlanmaktadır.

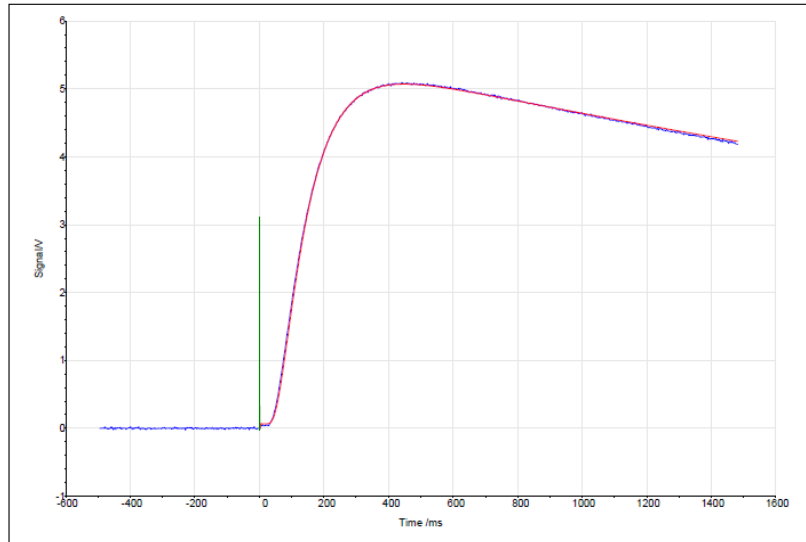
Ölçümler oda sıcaklığı ile 1000°C aralığında yapılmış olup numunelerin benzer kalınlıklara, yakın çaplara ve çok düşük pürüzlülüğe sahip olmasına önemle dikkat edilmiştir. ~13 mm çapında ve numune özelliğine göre de 2-3 mm kalınlıkları arasında silindirik numuneler kullanılmıştır.

Farklı mikroyapıya sahip, tane sınırı faz miktarları farklı olan, ikinci faz ilavesi içeren ve farklı kompozisyonlardaki geniş bir yelpazedeki numuneler incelenmiş olup bu farklı numuneler için ölçümler oda sıcaklığından 1000°C’ye kadar her bir sıcaklıkta en az üç kez yapılarak ortalama değerler alınmıştır. Sonuçların tutarlılıkları tespit edilerek, ortalama ısı difüzivite değerlerinden, sıcaklık-ısı difüzivite grafikleri çizilmiştir.

Isı difüzivite grafiklerinde çizilmiş olan her bir nokta ortalama ısı difüzivite değerlerini göstermektedir ve ölçümlerdeki hata aralığı $\pm \% 0.1$ ’dir.



Şekil 5.3. Lazer flaş metodu ile ölçümün prosedürü



Şekil 5.4. Isıl difüzyivite ölçümünde elde edilen sıcaklık artış eğrisi

Numunelerin her iki yüzeyi de ölçüm öncesinde karbon ile kaplanmıştır. Karbon ön yüzeyde absorpsiyonu, arka yüzeyde ise emissiviteyi arttırmak için kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıklardaki ölçümlerde numunelerin oksitlenmemesi için, ölçümler N₂ atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 100 mbar/sn akış hızında azot gazı geçirilerek yapılmıştır.

Radyal ısı kayıplarını göz önünde bulunduran programlar kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Cape-Lehman modeli, geliştirilmiş olan bütün modelleri kapsar ve özellikle düşük sıcaklıklardaki ölçümlerde en uygun modeldir. Isıl iletkenlik, daha önceki bölümlerde Eşitlik 2.1. ile gösterilmiş aşağıdaki formülle ifade edilmektedir:

$$k = \alpha \rho c_p \quad (2.1)$$

Bu formülde α [mm²/s] ısı difüzivite, ρ [gr/cm³] yoğunluk, C_p [J/g.K] ise sabit basınçtaki ısı kapasitesidir. Si₃N₄ seramiklerinin ısı iletkenliğini hesaplariken C_p değeri daha önceki çalışmalar referans alınıp, bütün numuneler için 0,7 J/g.K olarak alınmıştır [51]. Isıl iletkenlik hesabı yapılmasında cihaza bu veriler girilerek hesaplama yapılmıştır.

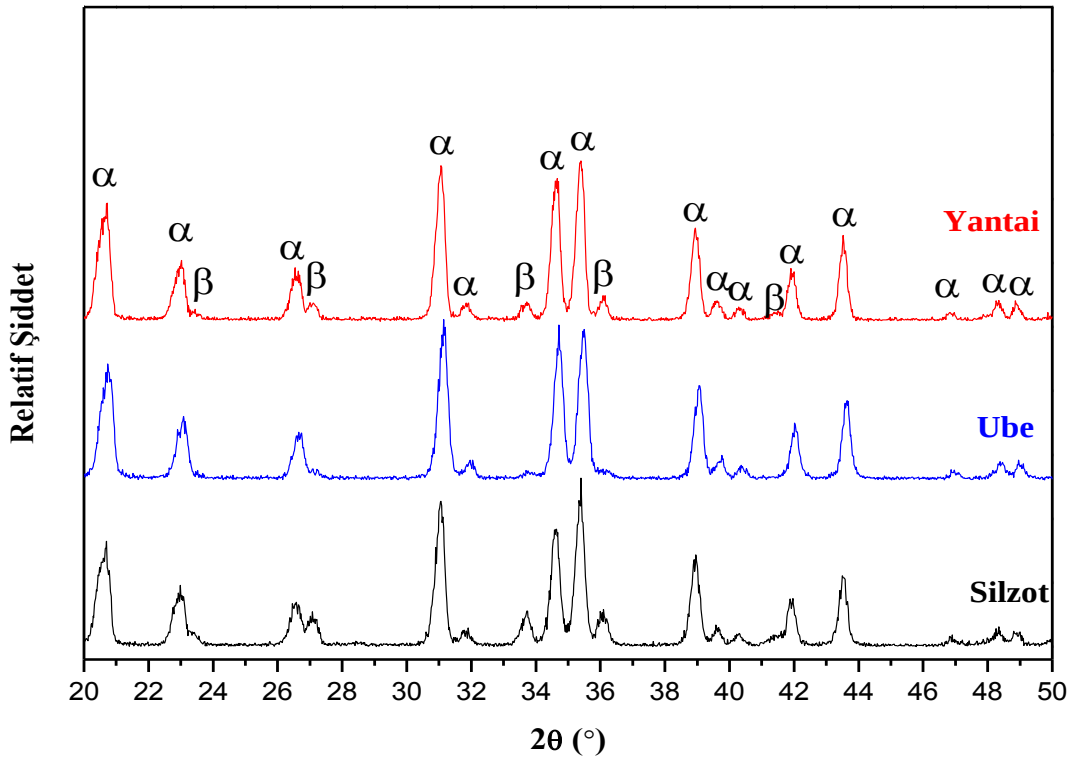
Cihazın soğutulması sıvı azot ile yapılmaktadır. Detektör sisteminin sıcaklığı ise ısı çifti kullanılarak kontrol edilmiştir.

6. BULGULAR ve TARTIŞMA

6.1. Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu

Sinterleme yöntemiyle, yüksek ısı iletkenliğe sahip Si_3N_4 esaslı seramik malzeme üretilmesi için, kullanılan başlangıç tozlarının özelliklerinin bilinmesi çok önemlidir.

Bu amaç için öncelikle XRD tekniği kullanılarak, Si_3N_4 tozlarının faz analizleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 6.1’de verilmiştir. Bölüm 5’de verilen Eşitlik 5.1 kullanılarak, α - β oranları hesaplanmış ve Çizelge 6.1’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre sinterlemeyi zorlaştıran β fazı %10 olarak en çok Silzot tozunda varken en az ise içlerinde en değerli toz olan UBE’de vardır.



Şekil 6.1. Çalışmada kullanılan farklı Si_3N_4 tozlarının XRD paternleri

Daha sonra lazer difraksiyon cihazı ile başlangıç tozlarının tane boyut ölçümleri yapılmıştır. Başlangıç tozlarının tane boyutu sinterlemeyi önemli ölçüde

etkileyen parametredir. İnce taneli toz kullanmak sinterlemeyi kolaylaştırıcı etki yapar. Bu nedenle, tozların belli boyutlara öğütülmesi önemlidir. Bu amaçla çalışmada kullanılan Si_3N_4 tozlar, farklı sürelerde öğütme işlemine tabi tutularak tane boyutu ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Yüksek reaktiviteli olan UBE Si_3N_4 tozunun tane boyutu $\sim 0.5 \mu\text{m}$ olduğundan ve deneylerde kullanılması için istenen tane boyutuna sahip olduğundan dolayı lazer difraksiyon cihazı ile ölçüm alınmamış, tedarikçi firmadan elde edilen bilgi esas alınmıştır.

Çizelge 6.1. Farklı Si_3N_4 başlangıç tozlarının, XRD analizine göre faz oranları

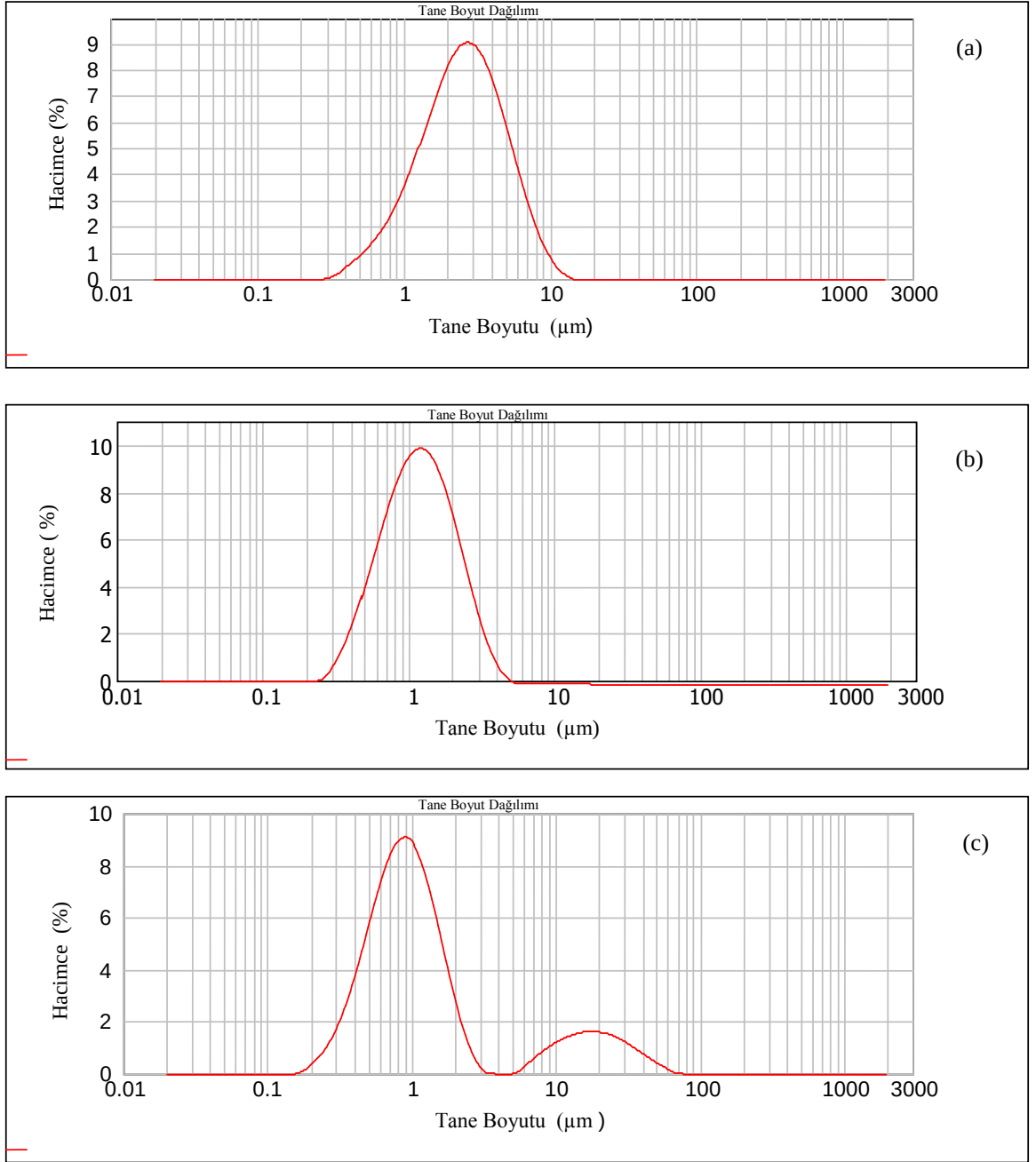
Kod	Ad	$\alpha:\beta$ Oranı
U	UBE	98:2
S	SILZOT	90:10
T	YANTAI	94:6

Öğütülmemiş, 3,5 saat ve 6 saat öğütülmüş Silzot Si_3N_4 tozlarının tane boyutu dağılım grafikleri Şekil 6.2’de, öğütülmemiş ve 6 saat öğütülmüş Yantai Si_3N_4 tozlarının tane boyutu dağılım grafikleri ise, Şekil 6.3’de verilmiştir.

Şekil 6.2 ve 6.3’ün sonuçları değerlendirilerek, önemli olan d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerleri Çizelge 6.2’de verilmiştir.

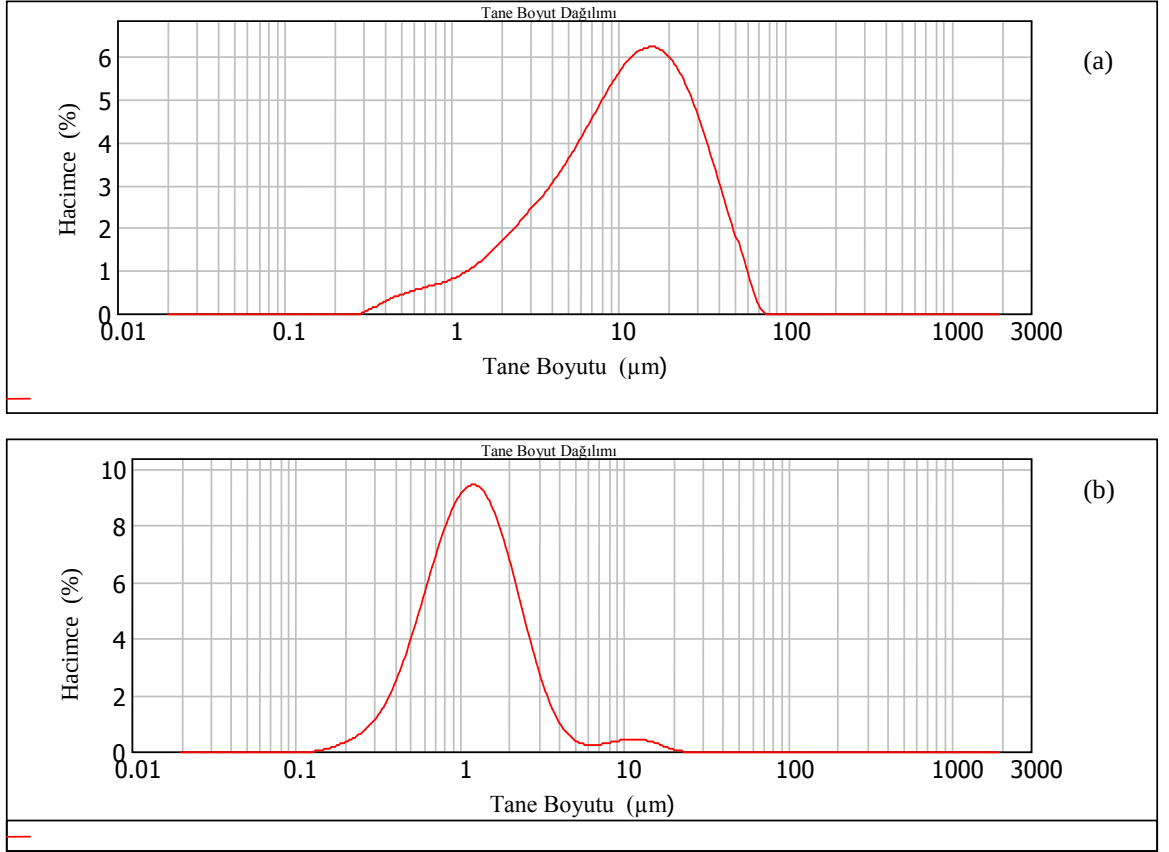
Çizelge 6.2. Öğütülmemiş ve farklı sürelerde öğütülmüş Silzot ve Yantai Si_3N_4 tozlarının tane boyut dağılımları

Başlangıç Tozları	Öğütme Süresi (Saat)	d_{50} (μm)	d_{10} (μm)	d_{90} (μm)
Silzot	-	2.55	1.00	5.72
	3,5	1.16	0.54	2.41
	6	1.11	0.51	11.92
Yantai	-	10.66	2.06	30.48
	6	1.17	0.50	2.65



Şekil 6.2. (a) Öğütülmemiş, (b) 3,5 saat öğütülmüş ve (c) 6 saat öğütülmüş Silzot Si_3N_4 tozlarının tane boyut dağılım grafikleri

Şekil 6.2’de görüldüğü gibi, öğütülmemiş Silzot tozunun ortalama tane boyutu 2,55 μm olup, dar tane boyut dağılımı göstermektedir. Ham Silzot tozunun 6 saat, 300 dev/dak hızla öğütülmesi sonucu elde edilen Si_3N_4 tozunun ortalama tane boyutu ise 1.11 μm olup, geniş tane boyut dağılımı göstermektedir. Öğütme işlemi ile tozun tane boyutu hemen hemen yarı yarıya indirilmiştir.



Şekil 6.3. (a) Öğütülmemiş ve (b) 6 saat öğütülmüş Yantai Si_3N_4 tozlarının tane boyut dağılım grafikleri

Diğer taraftan, Şekil 6.3’de görüldüğü gibi, öğütülmemiş Yantai Si_3N_4 tozunun ortalama tane boyutu 10.66 μm olup geniş tane boyut dağılımına sahiptir. Yantai tozunun 6 saat 300 dev/dak’da öğütülmesi sonucu elde edilen Si_3N_4 tozunun ortalama tane boyutu ise 1.17 μm olarak ölçülmüş ve tane boyut dağılımının daraldığı belirlenmiştir. Sinterlemede genelde 1 μm tane boyutu yeterli olduğu için ve 1 μm ’nin altında öğütme için çok uzun süreler gerekmesi nedeniyle öğütme süresi 6 saat olarak belirlenmiştir.

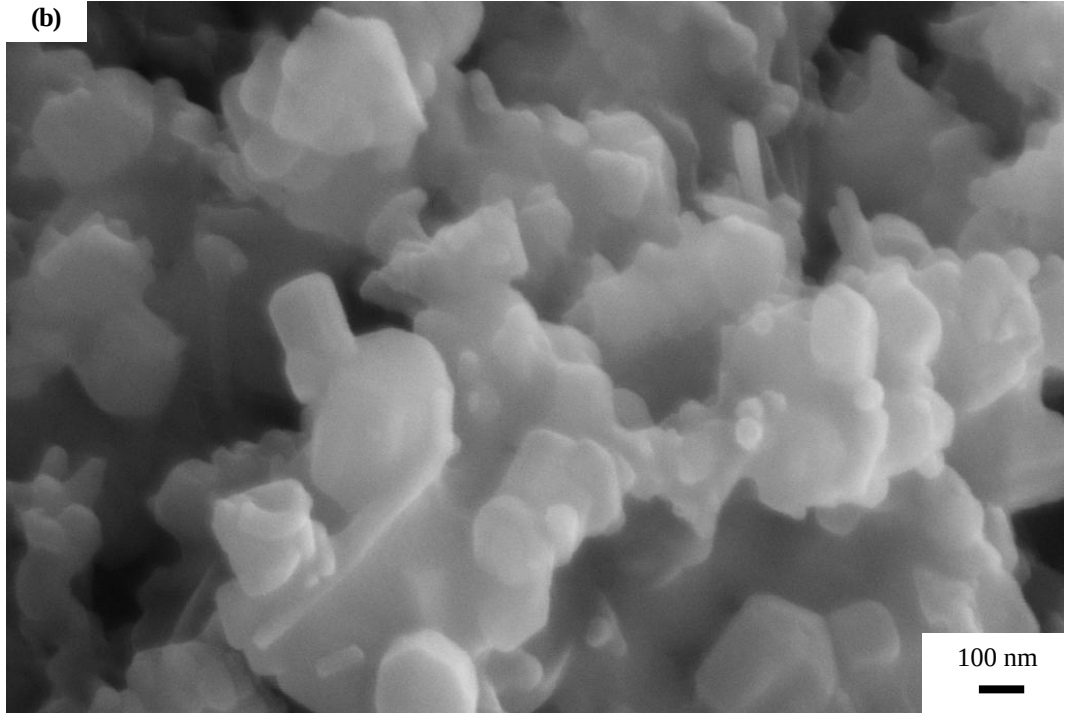
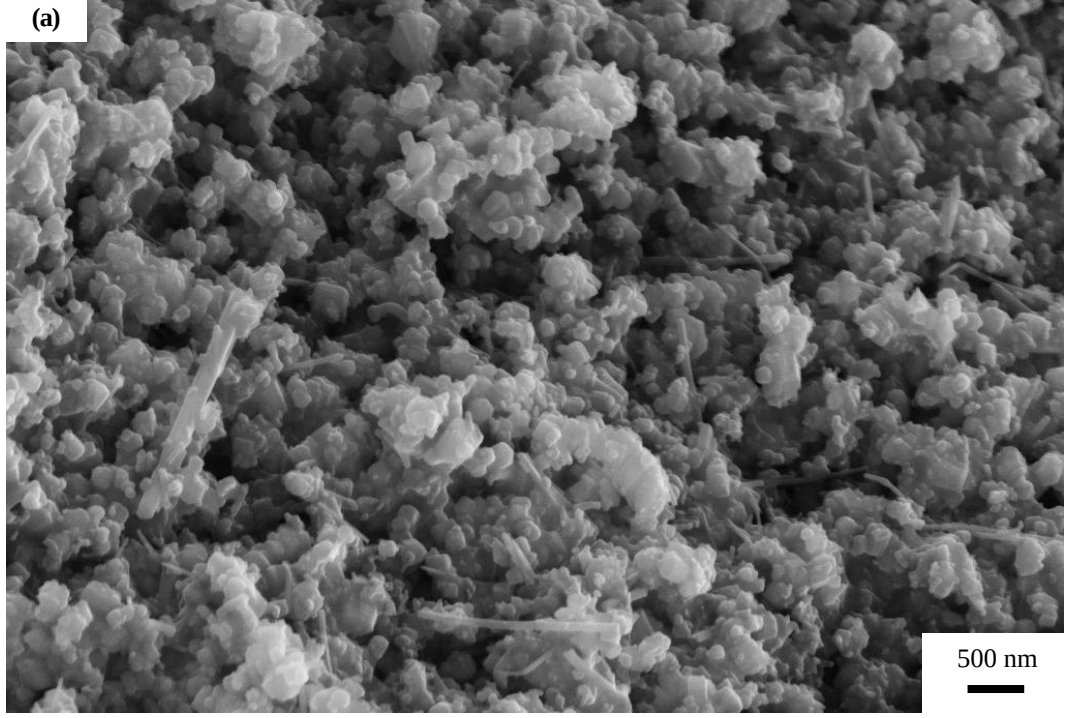
Si_3N_4 tozların morfolojisi hakkında bilgi sahibi olabilmek için elektron mikroskopundan faydalanılmıştır. Si_3N_4 tozlarının ikincil elektron SEM görüntüleri, Şekil 6.4-6.8 arasında verilmiştir.

UBE tozunun SEM görüntüsü Şekil 6.4’de verilmiştir. Tozun birincil tane boyutu çok ince olup nanometre ölçeğindedir ve tane şekli küresele yakındır.

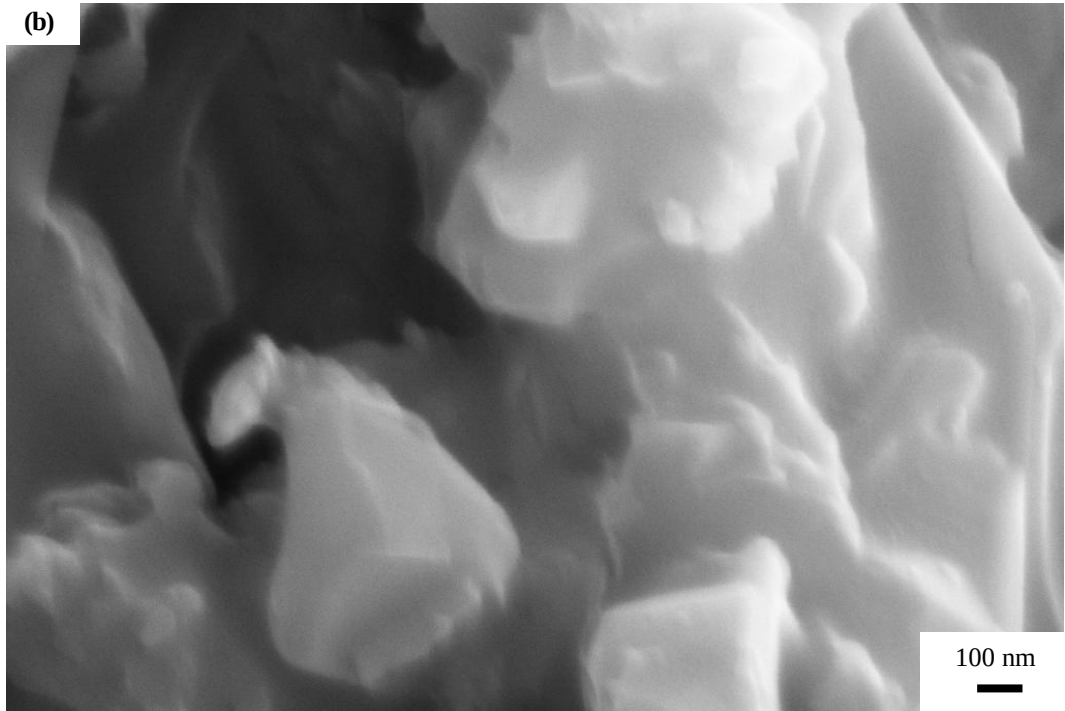
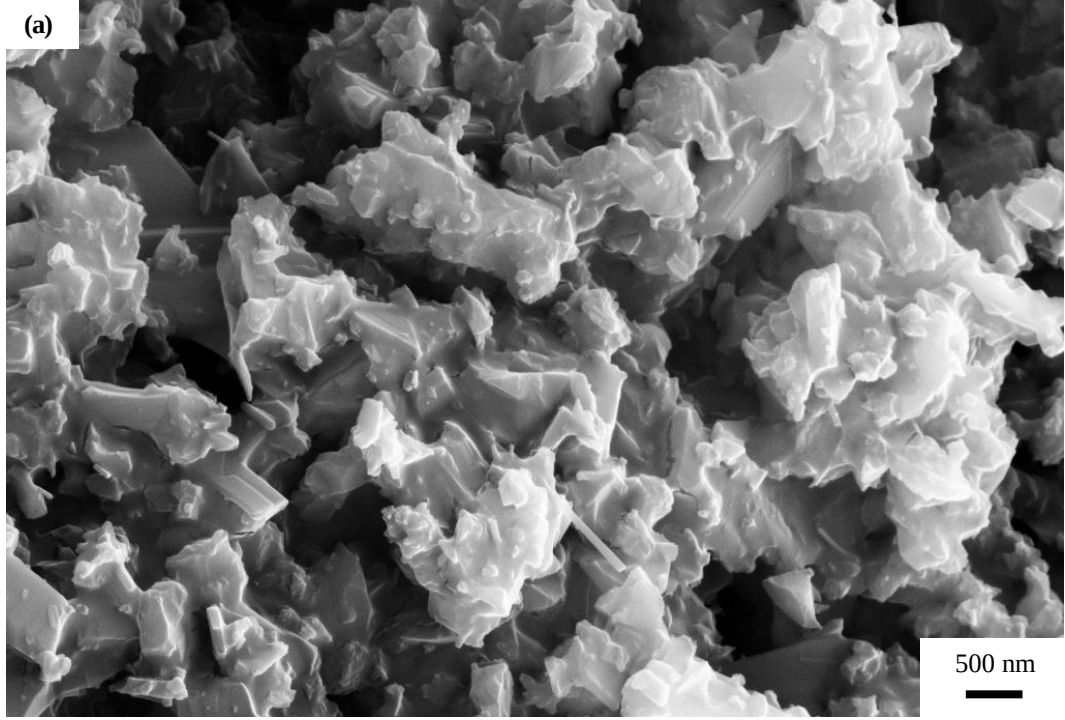
Silzot tozunun köşeli tanelerden (Şekil 6.5), Yantai tozunun ise düzensiz şekilli prizmatik tanelerden oluştuğu görülmektedir (Şekil 6. 6). Yantai tozunun, çok büyük tanelerin yanı sıra yüzeye yapışmış çok ince taneler de içerdiği belirlenmiş olup, bu durum, Şekil 6.3’de verilen tane boyut dağılımı grafiğindeki 1µm altındaki tepeciğin neden kaynaklandığını açıklamaktadır.

6 saat eksenel değirmende öğütülen Silzot tozunun SEM görüntüsü Şekil 6.7’de verilmiştir. Tozun tane boyutunun öğütme sonucu incelendiği görülmektedir. Benzer şekilde Yantai tozunun 6 saat eksenel değirmende öğütülmesi sonrasında da tane boyutunun incelendiği ve bazı tanelerin orjinal prizmatik şekillerini koruduğu görülmektedir (Şekil 6. 8).

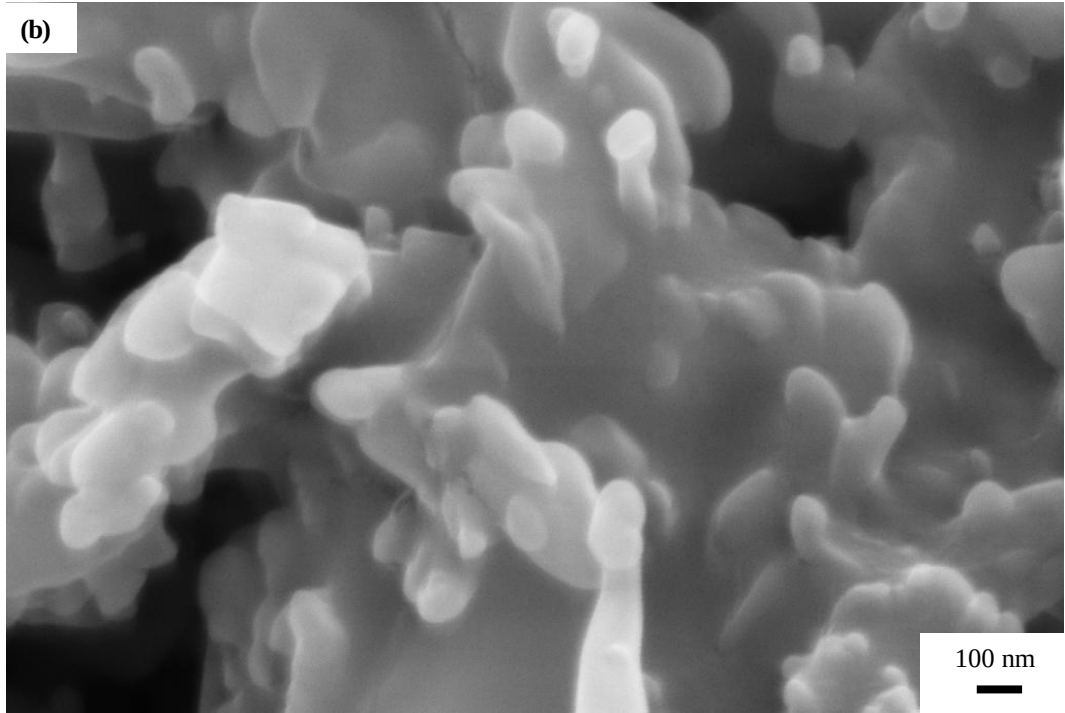
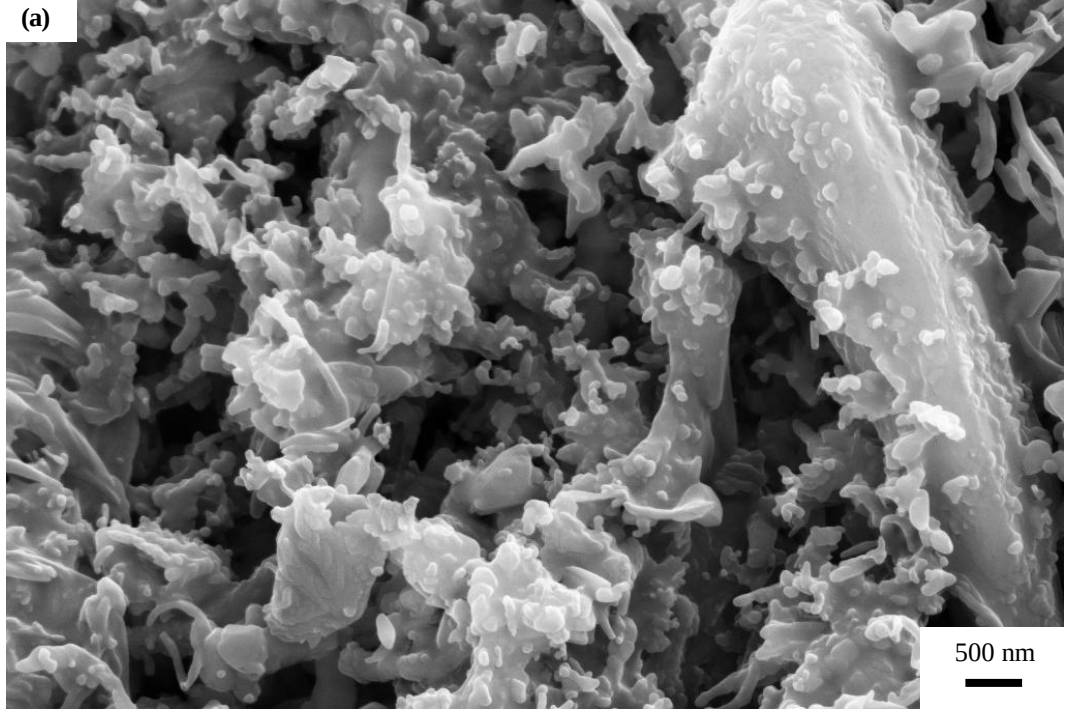
Yantai tozunun başlangıç tane boyutu, Silzot tozuna göre yaklaşık dört kat büyük olmasına rağmen, her iki toz da 6 saat süre öğütme ile yakın tane boyutuna indirilmiştir. Büyük taneleri öğütmek daha kolay olduğundan Yantai tozunun daha kolay öğütüldüğü düşünülebilir.



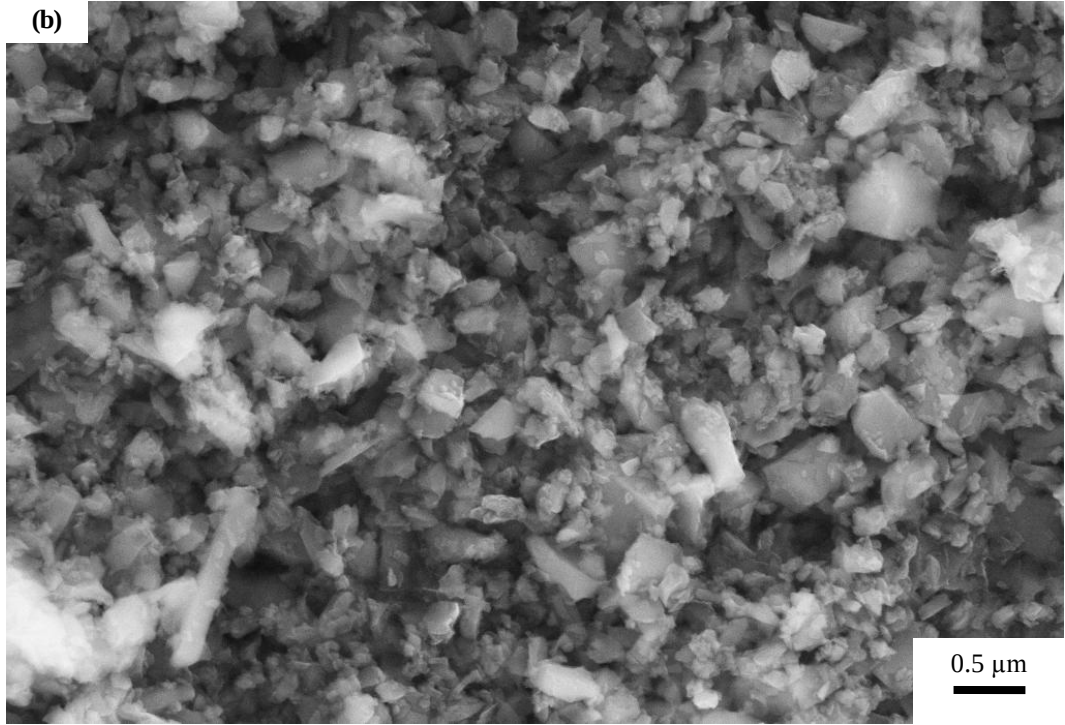
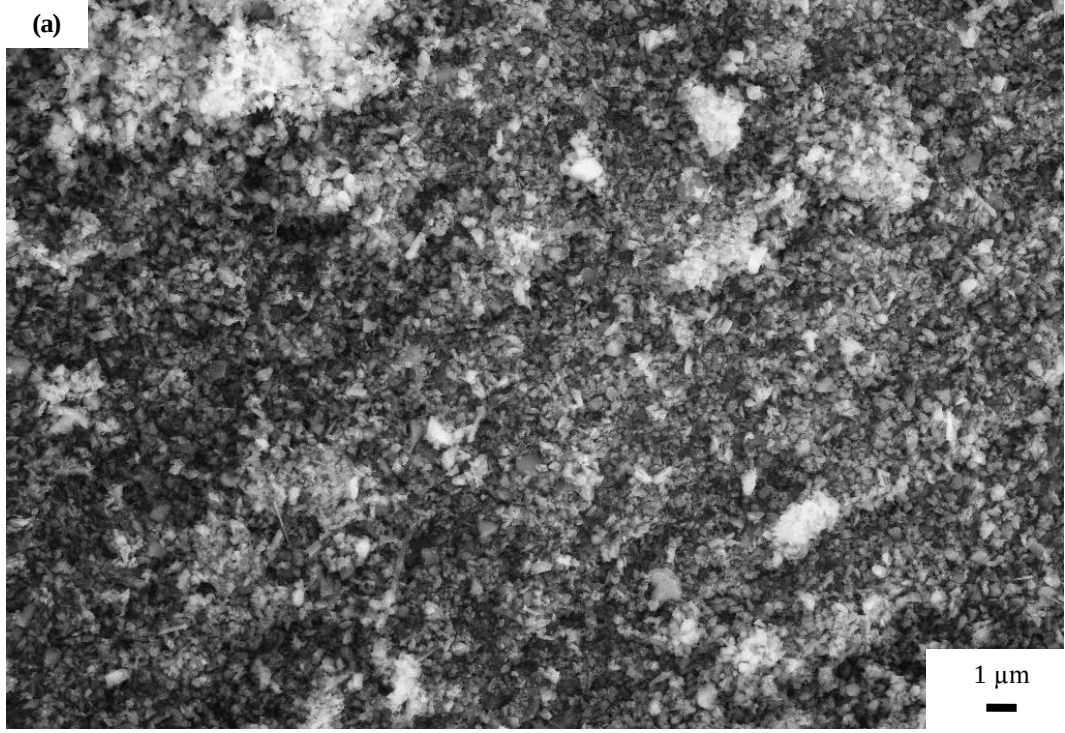
Şekil 6.4. UBE tozunun ikincil elektron SEM görüntüleri : (a) 10 KX ve (b) 50 KX büyütme



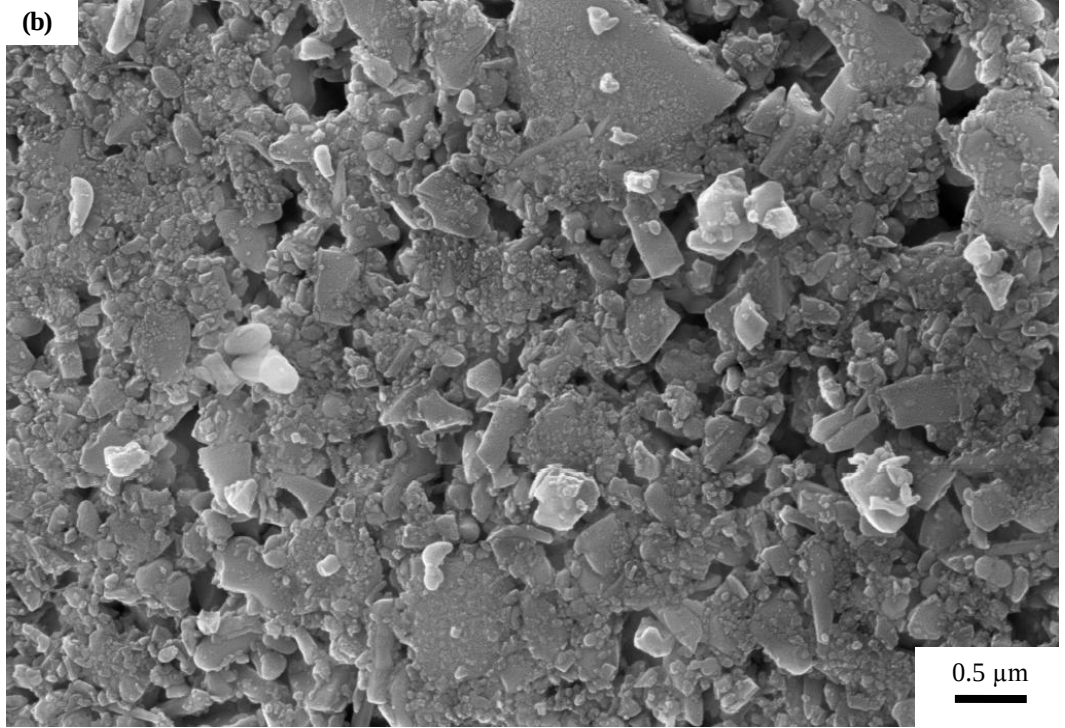
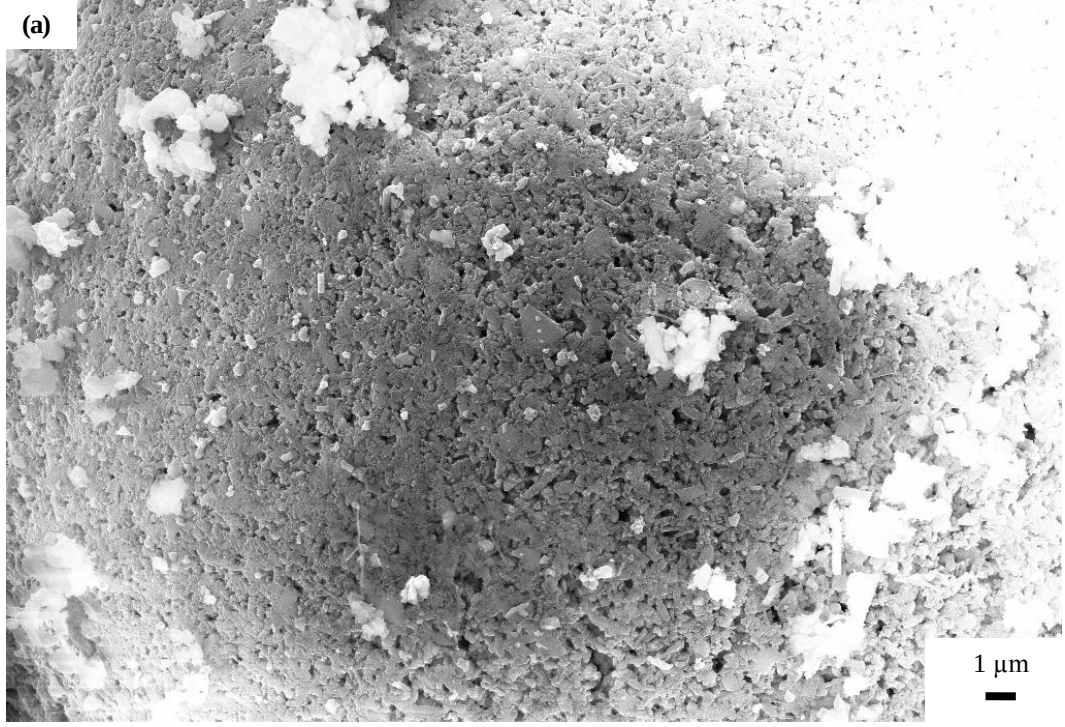
Şekil 6.5. Silzot tozunun ikincil elektron SEM görüntüleri (a) 10 KX ve (b) 50 KX büyütme



Şekil 6.6. Yantai tozunun ikincil elektron SEM görüntüleri (a) 10 KX ve (b) 50 KX büyütme



Şekil 6.7. 6 saat öğütülmüş Silzot tozunun (S6), ikincil elektron SEM görüntüleri: (a) 10 KX ve (b) 50 KX büyütme

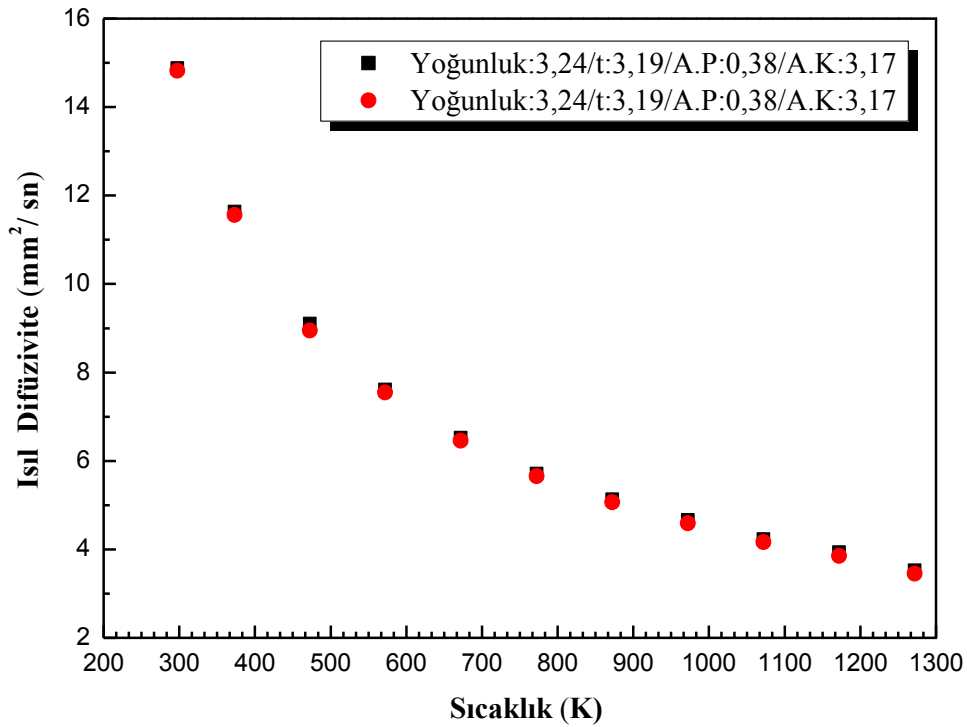


Şekil 6.8. 6 saat öğütülmüş Yantai tozunun (T6), ikincil elektron SEM görüntüleri (a) 10 KX ve (b) 50 KX büyütme

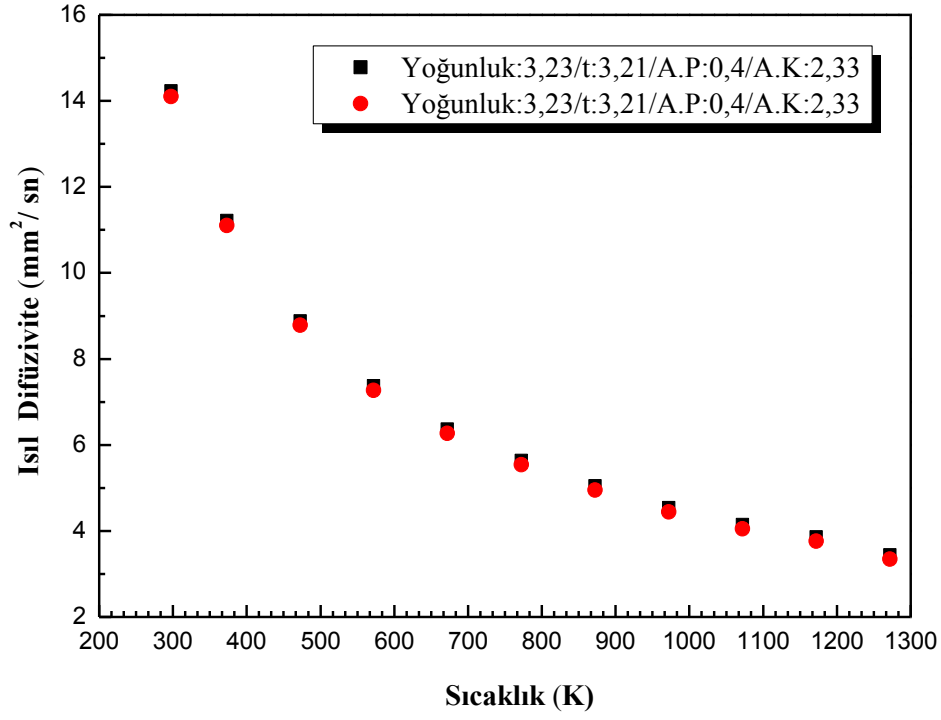
6.2. Isıl Difüzivite Ölçümünde Kullanılan Cihazın Güvenilirlik Testi

Isıl difüzivite ölçümü, Bölüm 5’de detaylı bir şekilde anlatılmış olup, ısı difüzivite ölçümünde kullanılan cihazın güvenilirliğini tespit etmek amacıyla, aynı koşullarda sinterlenmiş, benzer yoğunluk ve çeşitli kalınlıktaki numuneler için ısı difüzivite, hem aynı anda hem de farklı zamanlarda ölçülmüştür (Şekil 6.9-12). Isıl difüzivite-sıcaklık grafiklerinde verilmiş olan her bir nokta ortalama değeri göstermektedir ve hata aralığı $\pm \% 0.1$ ’dir.

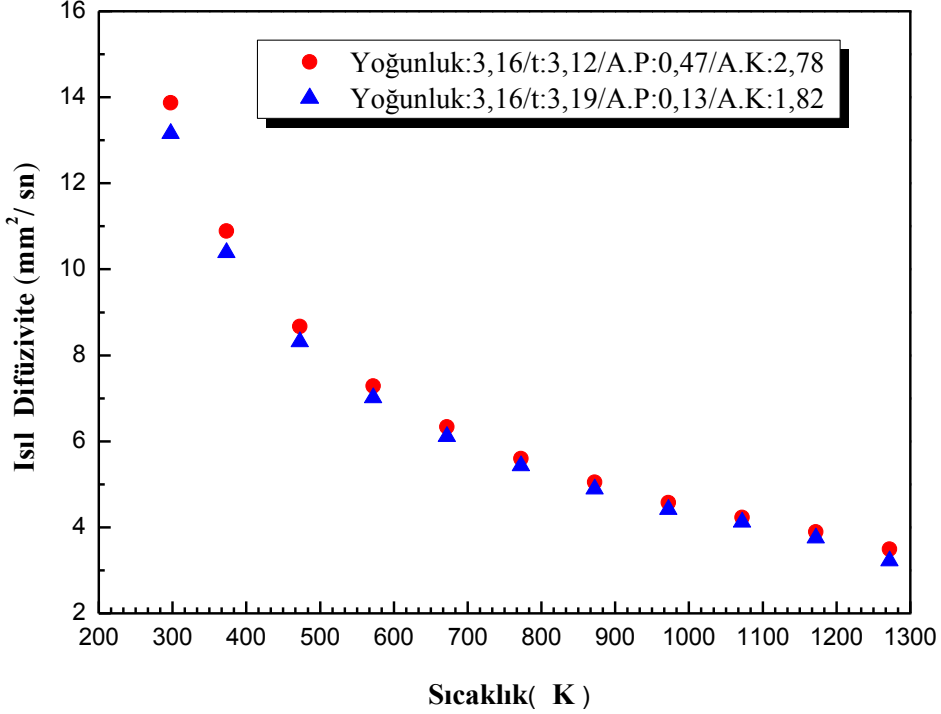
Şekil 6. 9 ve 10’da görüldüğü üzere aynı numunelerin farklı zamanlarda iki defa ölçülmesiyle elde edilen sıcaklık-ısı difüzivite eğrilerinde numune, 0-1000°C sıcaklıkları arasında bir ısı işleminden geçmesine rağmen, ısı difüzivite değerlerinin değişiminin kabul edilebilirlik düzeyinde olduğu ve cihazın ölçümünün güvenilir olduğu sonucuna varılabilir.



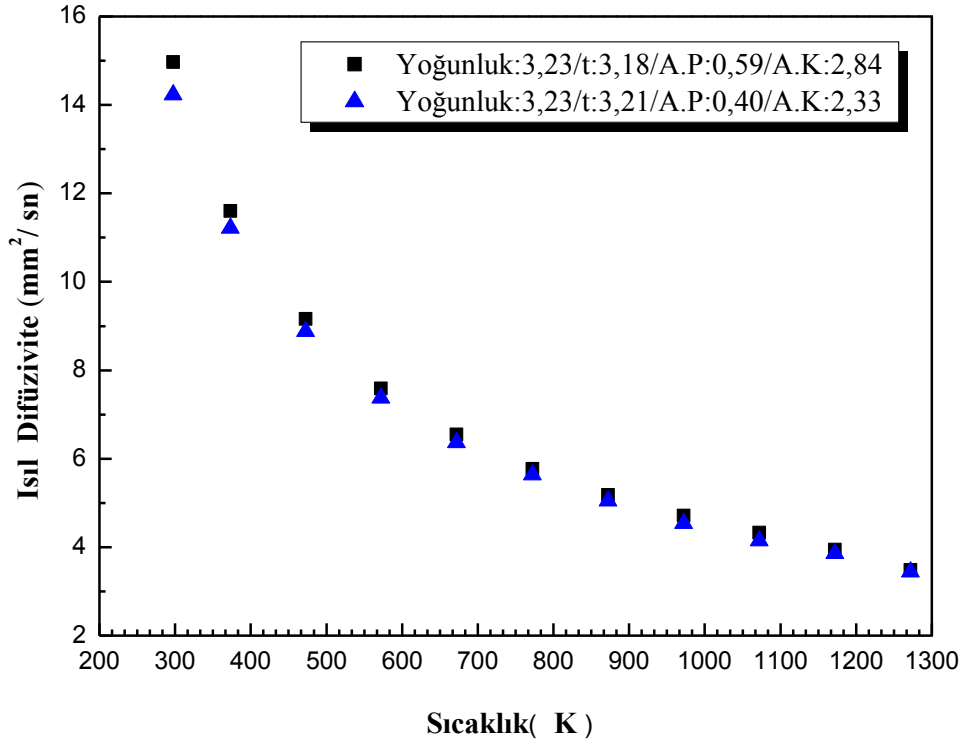
Şekil 6.9. Aynı numunenin arka arkaya iki kez ölçülmesiyle elde edilen, sıcaklık-ısı difüzivite eğrileri (■ 1.ölçüm, ● 2. ölçüm). (t: kalınlık, A.P: açık porozite %'si, A.K.: ağırlık kaybı %'si)



Şekil 6.10. Aynı numunenin (Şekil 6.9'daki numuneden farklı) arka arkaya iki kez ölçülmesiyle elde edilen sıcaklık-ısı difüzyivite eğrileri



Şekil 6.11. Aynı koşullarda sinterlenmiş, aynı yoğunluğa sahip, farklı kalınlığa, ağırlık kaybına ve açık poroziteye sahip numunelerin sıcaklık-ısı difüzyivite eğrileri



Şekil 6.12. Aynı koşullarda sinterlenmiş, aynı ancak Şekil 6.11'deki örneğe göre daha yüksek yoğunluğa sahip, farklı kalınlığa, ağırlık kaybına ve açık poroziteye sahip numunelerin sıcaklık-ısıl difüzivite eğrileri

Şekil 6.11 ve 12'de görüldüğü üzere, aynı koşullarda sinterlenmiş aynı yoğunluğa sahip ancak, farklı kalınlıktaki numunelerin ısıl difüzivite değerlerinin farklı olduğu ve daha ince olan numunenin ısıl difüzivitesinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca bu numune daha fazla açık porozite içermekte olup, ağırlık kaybı da daha yüksektir. Malzemelerdeki mevcut gözeneklerin ısıl iletkenliği düşürdüğü bilinmektedir. Tüm bu verilerden ağırlık kaybı daha yüksek olan numunelerin daha yüksek ısıl difüziviteye sahip olma nedenlerinin, malzeme yüzeyinden buharlaşma olduğu düşünülebilir.

6.3. Başlangıç Si₃N₄ Tozunun Tane Boyutunun Isıl Difüziviteye Etkisi

Bu çalışmada, farklı öğütme süreleri uygulanarak hazırlanmış Si₃N₄ başlangıç tozlarının tane boyutlarının, ısı difüziviteye etkisi araştırılmıştır. Tane boyutunun dolayısıyla öğütme maliyetinin mikroyapı gelişimi ve ısı özelliklere etkisini incelemek amacıyla, kaba Si₃N₄ başlangıç tozlarının öğütme çalışmaları yapılmıştır. Öğütme çalışmalarının nasıl yapıldığı Bölüm 5’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Kullanılan başlangıç tozlarını istenen tane boyutuna getirebilmek için 3,5-6 saat arasında öğütme çalışmaları yapılmıştır.

Bu çalışma için 3,5 ve 6 saat öğütülmüş Silzot tozlar kullanılarak hazırlanan Y₂O₃ ilaveli numuneler, 1775°C ve 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmişlerdir. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümü, faz analizi, mikroyapı karakterizasyonu ve ısı difüzivite ölçümleri Bölüm 5’de anlatıldığı şekilde yapılmıştır.

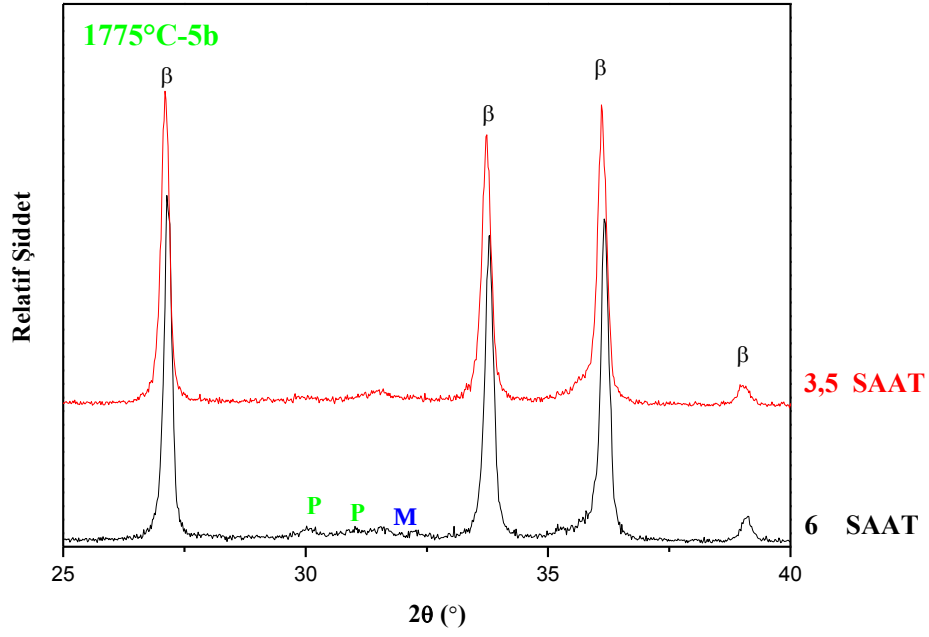
6.3.1. Yoğunluk ve faz karakterizasyonu sonuçları

Farklı tane boyutlarındaki başlangıç tozları kullanılarak hazırlanan numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları Çizelge 6.3’de, XRD paternleri ise, Şekil 6.13 ve 6.14’de verilmiştir.

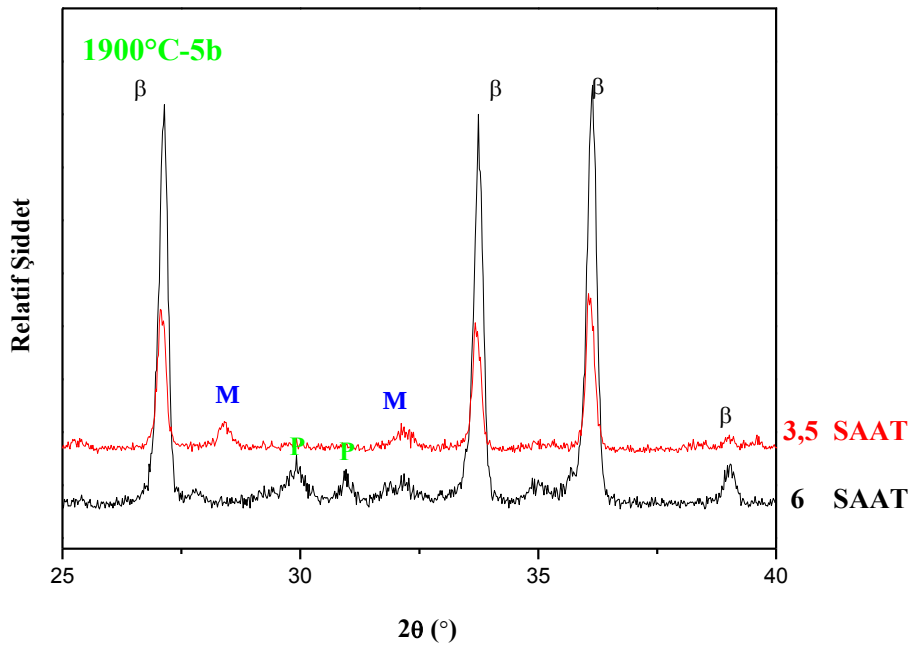
Çizelge 6. 3. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları

Numune Kodu *	Ort. Tane Boyutu (d50) (µm)	Sinterleme Koşulları	Yoğunluk (gr/cm ³)	%A.P.	%A.K.	XRD
SY77-3,5	1,16	1775°C-5b-2s	3,23	0,50	3,38	M (az)
SY77-6	1,11		3,24	0,58	3,20	P,M
SY77-3,5	1,16	1900°C-5b-2s	3,26	0,41	7,66	M
SY77-6	1,11		3,27	0,21	5,68	P,M

* SY77-3,5 ve SY77-6 kodları, sırasıyla, 3,5 ve 6 saat öğütülmüş Silzot tozları kullanılarak sinterlenmiş Y₂O₃ ilaveli numuneleri belirtmektedir.



Şekil 6.13. 1775°C-5b-2s sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri (P: Piroksen ($\text{MgYSi}_2\text{O}_5\text{N}$), M:Melilit ($\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$))



Şekil 6.14. 1900°C-5b-2s sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri (P: Piroksen ($\text{MgYSi}_2\text{O}_5\text{N}$), M:Melilit ($\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$))

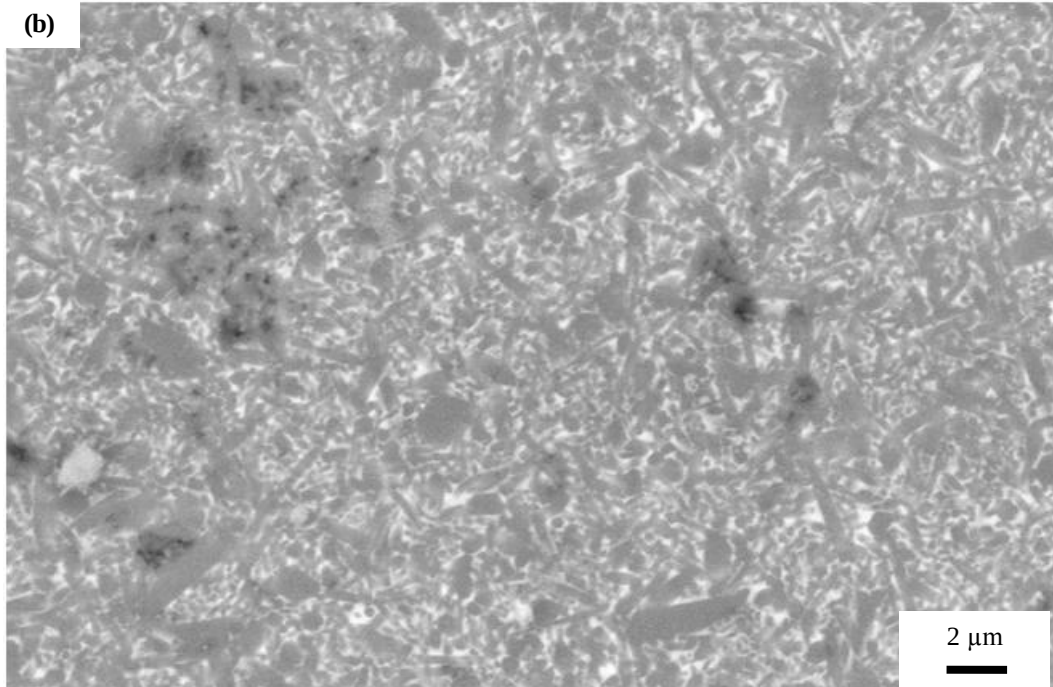
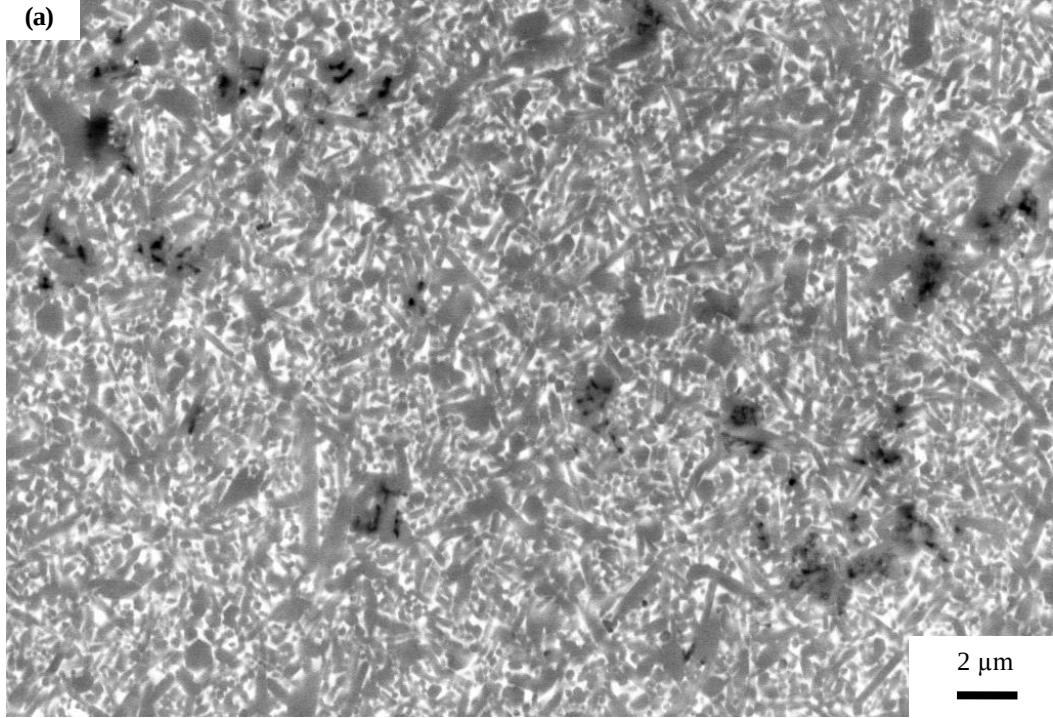
XRD sonuçları incelendiğinde, 6 saat ve 3,5 saat öğütülmüş başlangıç tozları kullanılarak hazırlanmış 1775°C’de 5 bar azot gaz basıncında 2 saat sinterlenmiş numuneler kıyaslandığında, 6 saat öğütülmüş silzot tozları kullanılarak hazırlanmış numunede, daha fazla kristalin faz oluşumu görülmektedir. 6 saat öğütülmüş Silzot tozları kullanılarak hazırlanarak 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncında 2 saat sinterlenmiş numunede ise belirgin piroksen ve melilit kristalin faz oluşumu görülmektedir.

6.3.2. Mikroyapısal karakterizasyon sonuçları

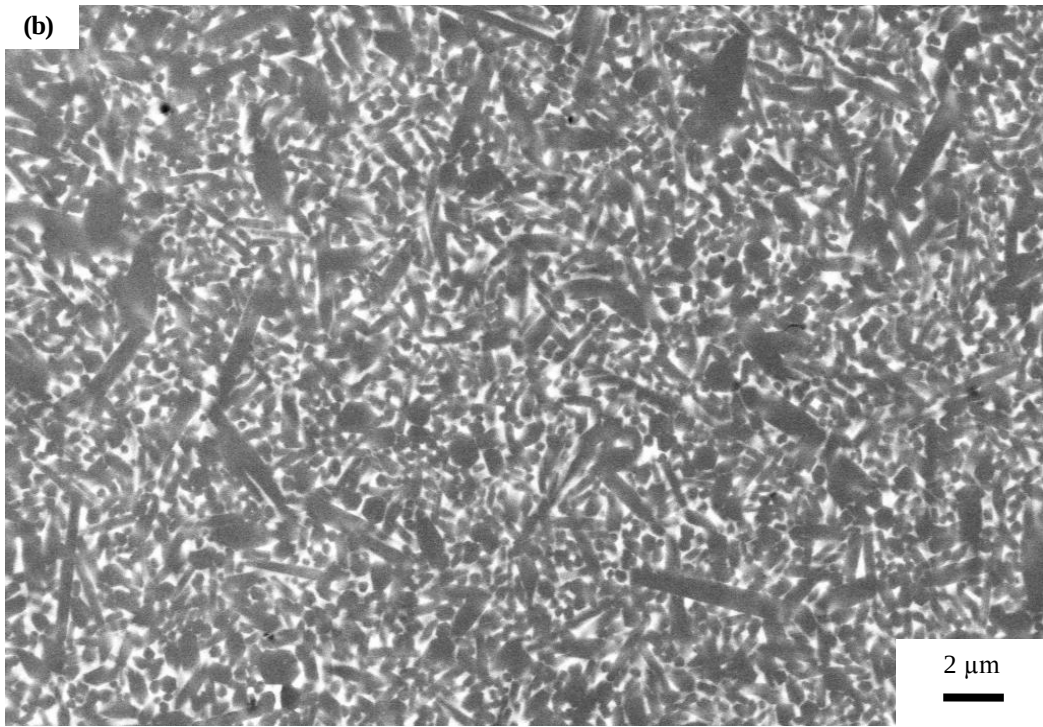
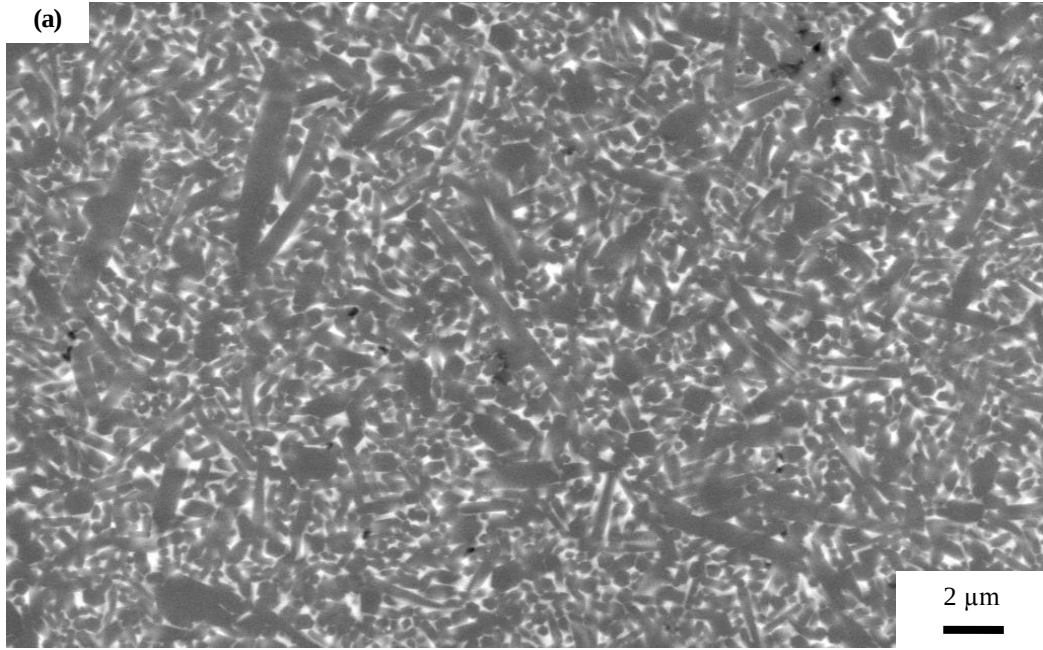
Numunelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 6.15 ve 6.16’da verilmiştir. 6 saat ve 3,5 saat öğütülmüş başlangıç tozları kullanılarak 1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin geri yansıyan elektron mikroyapı görüntüleri Şekil 6.15’de, 6 saat ve 3,5 saat öğütülmüş başlangıç tozları kullanılarak, 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin geri yansıyan elektron mikroyapı görüntüleri ise, Şekil 6.16’da verilmiştir.

Numunelerin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, 6 saat öğütülmüş başlangıç Silzot tozlarıyla hazırlanarak, 1775°C’de 2 saat süre ile 5 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş numunelerin tane boyutunun, 3,5 saat öğütülmüş başlangıç Silzot tozlarıyla hazırlanarak, aynı koşullarda sinterlenmiş numunelerin tane boyutundan biraz daha büyük olduğu ve biraz daha az gözenek içerdiği görülmektedir. Hem 6 hem de 3,5 saat öğütülmüş başlangıç Silzot tozlarıyla hazırlanarak sinterlenmiş numunelerin bu sıcaklıkta tam yoğunlaşmadığı da görülmektedir.

6 saat öğütülmüş başlangıç Silzot tozlarıyla hazırlanarak, 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş numunelerin tane boyutunun ise, 3,5 saat öğütülerek hazırlanarak sinterlenmiş numunelerin tane boyutu ile hemen hemen yakın olduğu görülmektedir (Şekil 6.16). Ayrıca, 3,5 saat öğütülmüş başlangıç Silzot tozlarıyla hazırlanarak sinterlenmiş numuneler biraz daha fazla gözenek içermekte olup, her iki numunenin hemen hemen tam yoğunlaştığı da görülmektedir.



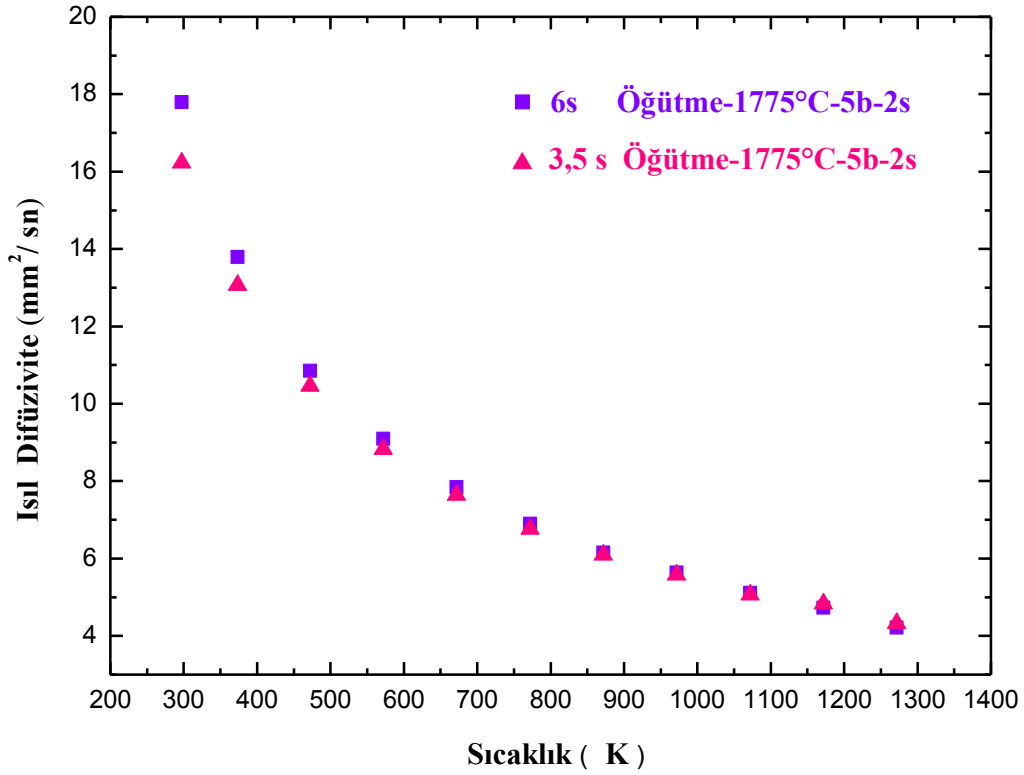
Şekil 6.15. (a) 3,5saat ve (b) 6 saat öğütülmüş başlangıç tozları kullanılarak, 1775°C’de 5 bar azot basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri



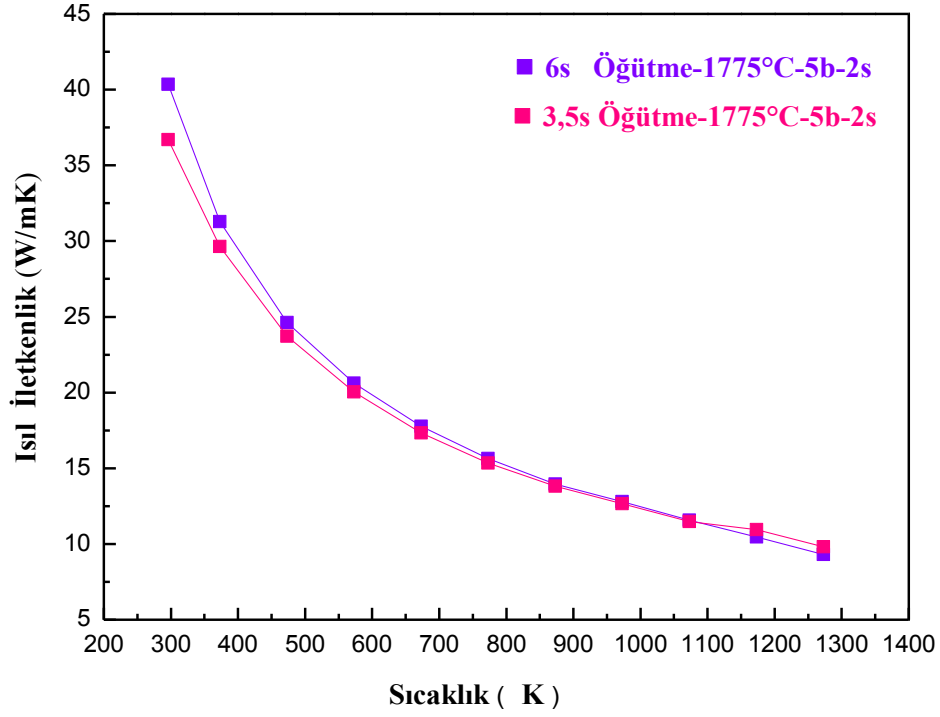
Şekil 6.16. (a) 3,5 saat ve (b) 6 saat öğütülmüş başlangıç tozları kullanılarak, 1900°C’de 5 bar azot basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri

6.3.3. Isıl difüzivite sonuçları

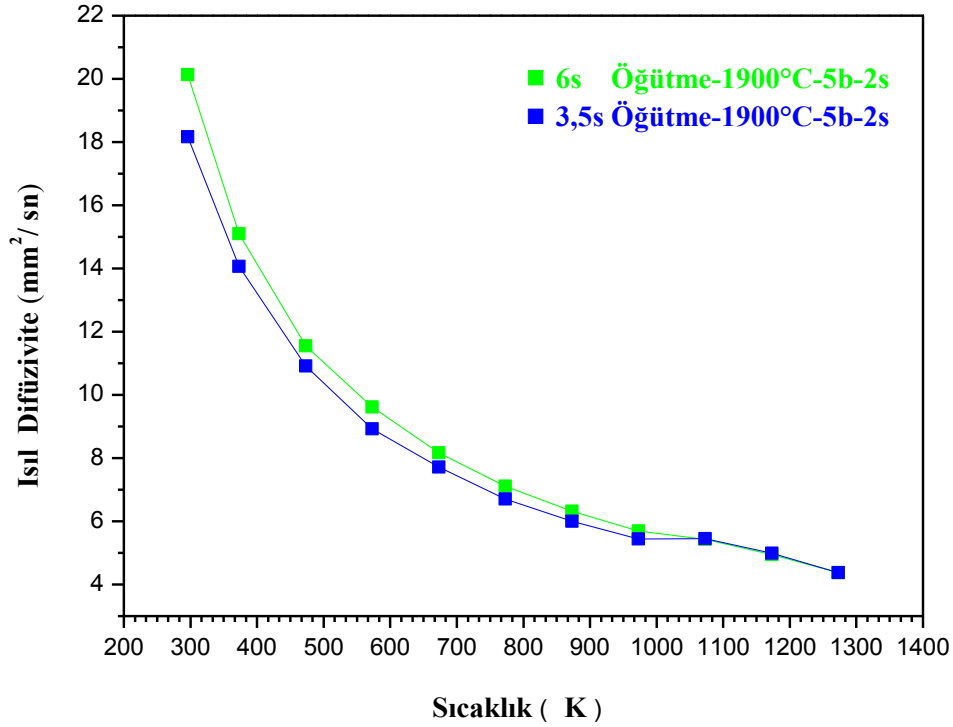
3,5 ve 6 saat öğütülmüş Silzot tozuyla hazırlanarak, 1775°C ve 1900°C’de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin ısı difüzivite ve ısı iletkenliklerinin sıcaklıkla değişim grafikleri Şekil 6.17-20’de verilmiş olup, tüm numunelerin karşılaştırmalı ısı iletkenlik-sıcaklık grafikleri ise Şekil 6.21’de verilmiştir. Isıl difüzivite ve ısı iletkenlik sonuçları Çizelge 6.4’de özetlenmiştir. Farklı sürelerde öğütme sonucu elde edilen toz tane boyutuyla ısı difüzivite ve yoğunluğun değişim grafiği ise Şekil 6.22’de verilmiştir.



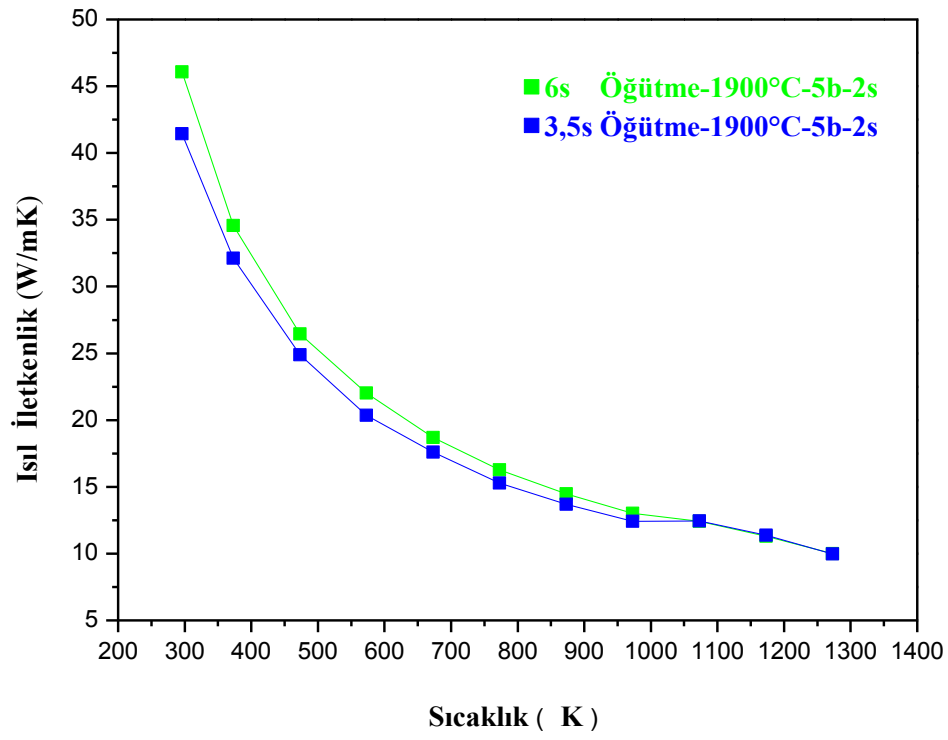
Şekil 6.17. 1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin ısı difüzivite-sıcaklık eğrileri



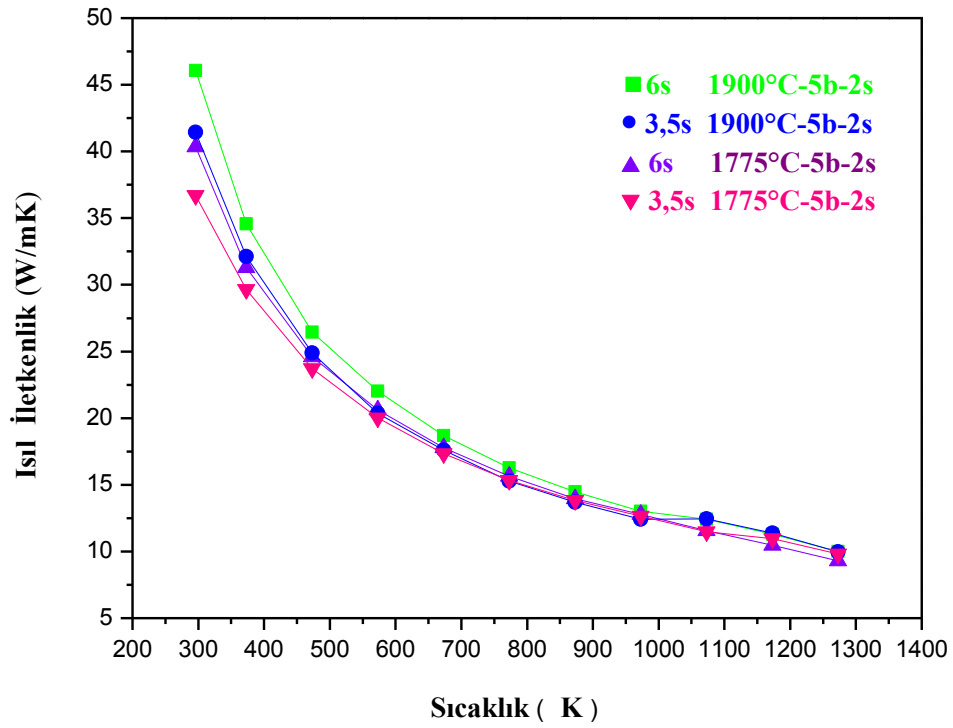
Şekil 6.18. 1775°C’de 5 bar azotgaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin ısı iletkenlik-sıcaklık eğrileri



Şekil 6.19. 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin ısı iletkenlik-sıcaklık eğrileri



Şekil 6.20. 1900°C’de 5 bar azot basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin ısı iletkenlik-sıcaklık eğrileri



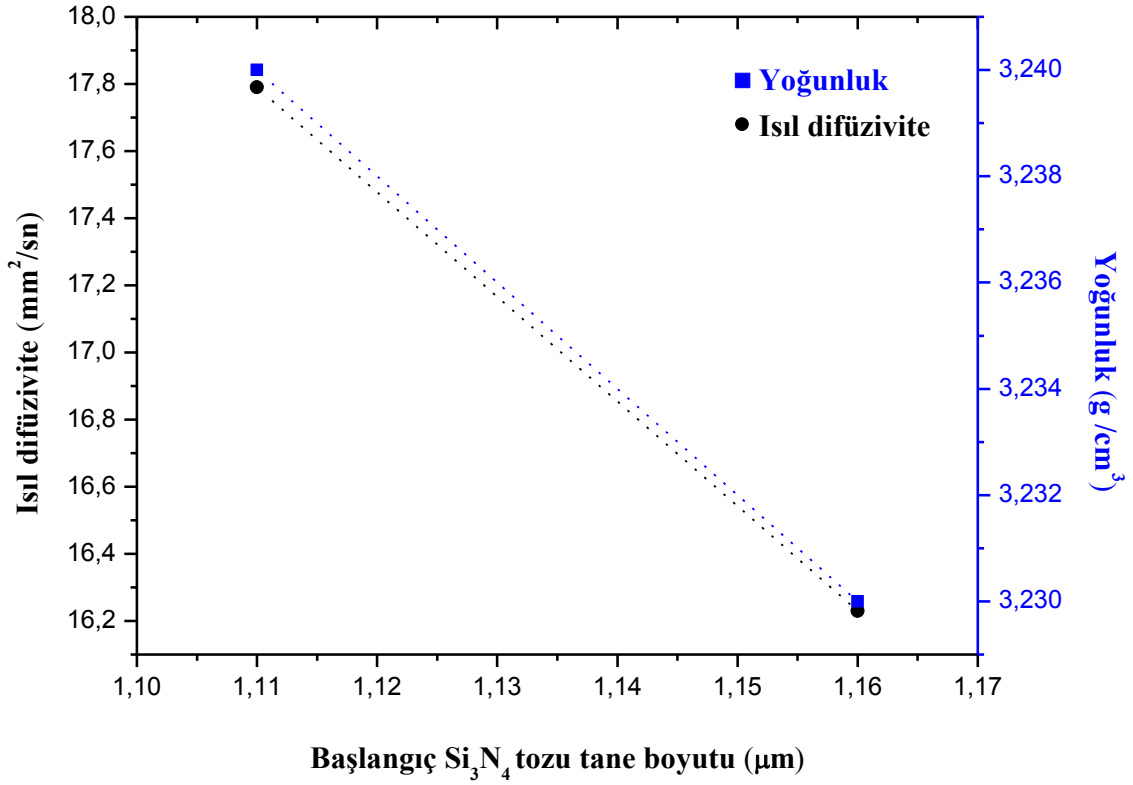
Şekil 6.21. Tüm sinterlenmiş numunelerin ısı iletkenlik-sıcaklık eğrileri

Deney sonuçları incelendiğinde, 6 saat öğütülmüş Silzot tozuyla hazırlanarak, 1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ve ısı difüzivite değerlerinin 3,5 saat öğütülmüş Silzot tozuyla hazırlanarak, aynı koşullarda sinterlenmiş numunelerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan 3,5 saat öğütmenin yüksek yoğunluk ve yüksek ısı difüziviteye sahip malzeme elde edilmesi açısından yetersiz bir süre olduğu sonucuna varılabilir.

Aynı şekilde, 6saat öğütülmüş Silzot tozuyla hazırlanarak 1900°C’de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ve ısı difüzivite değerleri de 3,5 saat öğütülmüş Silzot tozuyla hazırlanarak aynı koşullarda sinterlenmiş numunelerden daha yüksektir. Her iki sıcaklıkta sinterleme sonucu elde edilen değerlerden, 6 saat öğütülmüş başlangıç tozu kullanılmasının daha iyi sonuçlar elde edilmesine neden olduğu sonucuna varılabilir.

Çizelge 6.4. Farklı sürelerde öğütülmüş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin ısı difüzivite ve ısı iletkenlik sonuçları (A.P.: Açık porozite, A.K.: Ağırlık kaybı)

Numune Kodu	Ort. Tane Boyutu (µm)	Sinterleme Koşulu	Yoğunluk (gr/cm ³)	%A.P.	%A.K.	Isıl Difüzivite (mm ² /sn)	Isıl iletkenlik (W/mK)
SY77-3,5	1,16	1775°C-5b-2s	3,23	0,50	3,38	16,23	36,70
SY77-6	1,11		3,24	0,58	3,20	17,79	40,35
SY77-3,5	1,16	1900°C-5b-2s	3,26	0,41	7,66	18,16	41,44
SY77-6	1,11		3,27	0,21	5,68	20,13	46,08



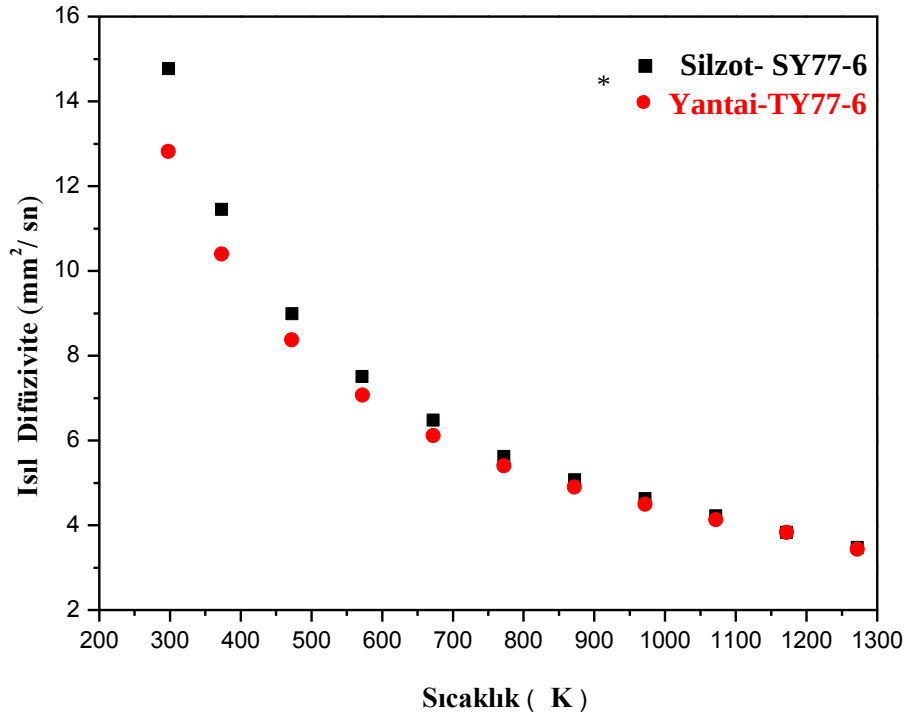
Şekil 6.22. Başlangıç Si_3N_4 tozu tane boyutuna bağlı olarak, yoğunluk ve ısı difüzyivitenin değişim grafikleri

Ayrıca, 3,5 saat öğütülmüş Silzot tozuyla hazırlanarak 1900°C 'de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ve ısı difüzyivite değerlerinin, 6 saat öğütülmüş Silzot tozuyla hazırlanan 1775°C 'de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ve ısı difüzyivite değerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar sinterleme sıcaklığının da önemli bir parametre olduğunu göstermektedir. Yüksek sinterleme sıcaklığı seçilmesi durumunda daha düşük süre öğütme uygulanmış başlangıç tozları kullanılabilir.

Tane boyutunun azalması nedeniyle sinterleme kinetikleri hızlandığından dolayı sinterleme sıcaklığı, ortalama tane boyutu daha ince olan tozlar için daha düşük seçilmelidir.

Kullanılan başlangıç tozu türünün ısı difüzyiviteye etkisini incelemek amacıyla, Yantai tozu kullanılarak da deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Silzot ve Yantai tozu kullanılarak, 1775°C 'de, 5 bar azot gaz basıncı altında

2 saat, sinterlenmiş numunelerin ısı difüzyon sonuçları Şekil 6.23’de verilmiştir.



Şekil 6.23. Silzot ve Yantai tozu kullanılarak hazırlanmış, 1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin ısı difüzyon-ısı eylemleri (*SY77-6 ve TY77-6 kodları, sırasıyla, 6 saat öğütölmüş Silzot ve Yantai tozları kullanılarak sinterlenmiş Y₂O₃ ilaveli numuneleri belirtmektedir)

6 saat öğütölmüş Silzot tozuyla hazırlanan 1775°C’de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin ısı difüzyon değeri, 6 saat öğütölmüş Yantai tozuyla hazırlananlardan daha yüksek çıkmıştır. Bu nedenle yüksek ısı iletkenlik eldesi amaçlanan çalışmada, Yantai tozunun kullanılması tercih edilmemiştir.

İki farklı $\alpha:\beta$ faz oranına sahip başlangıç tozları kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda, yoğunluk ve ısı difüzyon sonuçlarının farklı çıkması literatürle paralellik göstermekte olup, literatürde de kullanılan başlangıç tozunun $\alpha:\beta$ faz oranının yoğunlaşmayı ve tane büyümesini etkilediği, proses değişkenlerinin de mikroyapıyı önemli derecede etkilediği ifade edilmiş ve buna ek olarak, öğütme şeklinin de uygun tane boyutu ve tane boyut dağılımını sağlaması gerektiği söylenmiştir [82].

Yapılan birçok çalışmada da, farklı başlangıç tozlarının, β - Si_3N_4 seramiklerinin mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkisi araştırılmış ve farklı fazlı tozlar kullanılarak üretilmiş Si_3N_4 seramiklerinin farklı mikroyapı ve mekanik özelliklere sahip olduğu söylenmiştir [83-85].

Kullanılan farklı türdeki başlangıç tozlarının, tane şekli, tane boyutu, tane boyut dağılımı, yüzey alanı, yaş yoğunluğu, aglomerasyon derecesi, toz akışkanlığı ve reaktiviteleri gibi farklılıklar göz önüne alınarak üretim yapılmalıdır.

Bu kısımda gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda başlangıç tozunun tane boyutunun, yoğunluğu ve oluşan fazların miktarını etkilediği açıkça görülmektedir. Ayrıca mikroyapılarda da farklılık gözlenmiş olup, ısı difüzyonunu etkileyen bu parametrelerdeki değişim ısı difüzyon sonuçlarını da etkilemiştir.

Bilindiği üzere, başlangıç tozların tane boyutu sinterlemeyi etkileyen önemli bir parametredir. Başlangıç tozların özellikleri, malzemenin bileşimi ve proses şartları mikroyapıyı etkiler. Yüksek yüzey alanına sahip olan tozların reaktivitesi yüksektir ve daha kolay yoğunlaşırlar. Bu nedenle ince taneli toz kullanmak sinterlemeyi kolaylaştırıcı etki yapar. Bundan dolayı eğer tozlar kaba ise tozların öğütülmesi önemlidir.

Deneysel çalışmalarda, her iki sıcaklıkta da sinterleme sonucu elde edilen değerlerden, 6 saat öğütülmüş başlangıç tozu kullanılmasının yani daha ince taneli ($1.11 \mu\text{m}$) toz kullanılmasının daha iyi sonuçlar elde edilmesine neden olduğu görülmüştür. Rhee ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada [86], $1 \mu\text{m}$ boyutlu kaba α - Si_3N_4 toz kullanılarak, % 97.5 teorik yoğunluğa ve ince toz ($0.5 \mu\text{m}$) kullanılarak ise % 98.7 teorik yoğunluğa erişildiği bildirilmiştir. Lee ve arkadaşları [87], başlangıç Si_3N_4 toz tane boyutunun mikroyapı ve mekanik özellikler üzerine etkisini incelemişler, 0.66 , 0.44 ve $0.26 \mu\text{m}$ olmak üzere farklı tane boyutuna sahip tozlarla sinterleme yapılmıştır. $0.66 \mu\text{m}$ toz kullanıldığında eşeksenli, 0.44 ve $0.26 \mu\text{m}$ toz kullanıldığında ise ince matris içinde iğnemi tanelerden oluşmuş mikroyapı gözlenmiştir. Ayrıca, başlangıç tane boyutunun azalmasıyla abartılı tane büyümesinin hızlandığı görülmüştür.

Her ne kadar bu toz tane boyutu, literatürde yapılmış bazı çalışmalarda kaba olarak düşünülse de, tez çalışmasında, maliyetin düşük tutulması amacı ön

planda tutularak öğütme süreleri belirlenmiş ve deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Sinterlemenin, mikroyapıya önemli etkisi vardır. Mikroyapı da ısı difüziviteyi etkileyen önemli bir faktördür. İnce taneli toz kullanımın sinterleme üzerindeki etkisi literatürde açıklanmıştır. Bu olay Laplace denklemi ile açıklanmıştır.

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \cdot \cos\theta \quad (\text{Laplace Denklemi})$$

Burada, ΔP ; taneler arasındaki sıvının oluşturduğu kapilar basınç, γ ; yüzey enerjisi, r ; eğimlilik yarıçapı, $\cos\theta$ ise ıslatma açısıdır.

Öyle ki, sıvı faz sinterlenmenin çözünme çökelme kademesinde basınç farkından dolayı itici güç meydana gelir. Sinterlemede tane büyümesi için itici güç, tanelerin sıvı faz içindeki çözünürlük farklarıdır. Si_3N_4 seramiklerde sıvı fazdaki çözünürlüğü etkileyen parametreler başlangıç tozunun tane boyutu, türü ve ara yüzey enerjisidir. Tane boyutu azaldıkça çözünme çökelme kademesindeki basınç farkından dolayı itici güç oluşur. Tane boyutu ne kadar küçükse eğimlilik yarıçapı o kadar küçük olur ve bunun sonucunda sinterleme hızlanır. Çözünürlük farkı belli değeri aştığında (ΔC_{kritik}) abartılı tane büyümesine neden olur. Yüksek çözünürlüğü olan taneler hızlı çözünür ve aşırı doymun sıvı faz oluşur. Çözünürlük dengeye ulaşmaya kadar malzeme taşınımı gerçekleşmesiyle tane büyümesi gözlenir [83].

Yapılan deneysel çalışmalar ve literatür bilgileri bir arada tartışıldığında, tez çalışması sonucunda, sinterlemede kullanılan başlangıç tozu türü ve tane boyutunun ısı difüziviteyi etkileyen yoğunluk, tane boyutu, oluşan fazların miktarı gibi ısı iletkenliği etkileyen parametreleri değiştirdiği ve bunun sonucunda ısı iletkenlik sonuçlarının da değiştiği ortaya konmuştur.

6.4. Sinterleme İlave Türlerinin Isıl Difüzyon Etkisi

Çalışmada 6 saat öğütölmüş Silzot başlangıç tozlarıyla, MgO ve SiO₂ gibi ilaveleri sabit tutarak iki farklı ilave oksit (Y₂O₃ ve Yb₂O₃) kullanılarak MgO:Y₂O₃/Yb₂O₃:SiO₂, 2:1:2 olacak şekilde hesaplanarak kompozisyonlar tasarlanmış. ve kullanılan Y₂O₃ ve Yb₂O₃ ilavelerinin yoğunlaşma ve ısı difüzyon etkisi araştırılmıştır. Bu çalışma için hazırlanan kompozisyonların kodları ve içerdikleri oksitlerin yüzdeleri Çizelge 6.5’de verilmiştir.

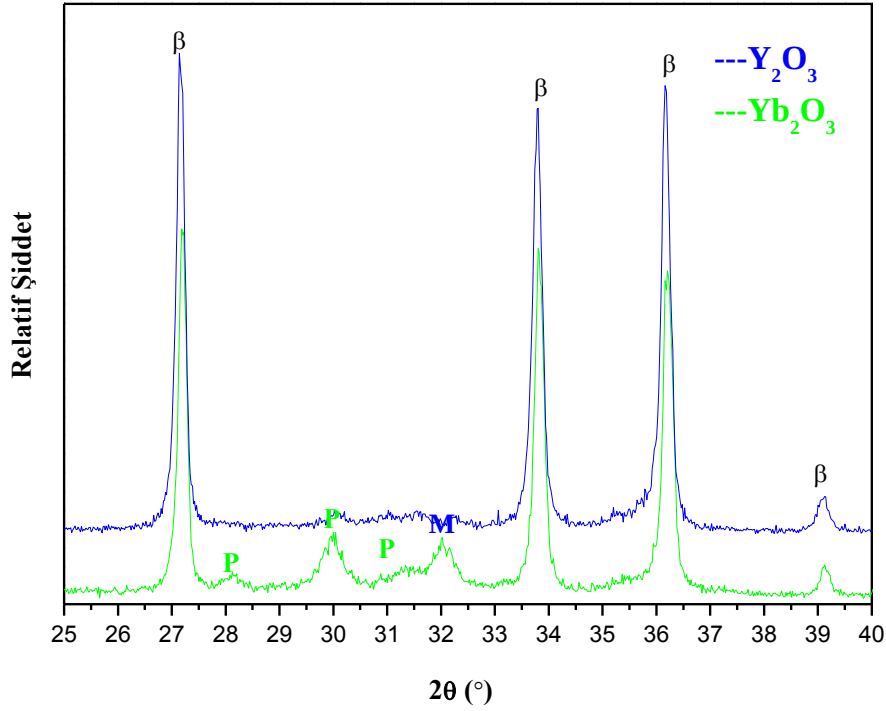
Çizelge 6.5. Farklı sinterleme ilavesinin etkisini belirlemek için hazırlanan kompozisyonlar ve kodları

Numune Kodu*	Toz	Kompozisyon	İlave Katyon Türü
SY7.7	Silzot	%86,7 Si ₃ N ₄ -%7,74 Y ₂ O ₃ -%2,74 MgO-%2,87 SiO ₂	Y, Mg, Si
SYb77	Silzot	%80,23 Si ₃ N ₄ -%13,38 Yb ₂ O ₃ -%2,56 MgO-%2,68 SiO ₂	Yb, Mg, Si

*Y₂O₃ ilave edilmiş numune, SY7.7, Yb₂O₃ ilave edilmiş numune ise SYb77 olarak kodlanmıştır.

6.4.1. Yoğunluk ve faz karakterizasyonu sonuçları

Aynı sinterleme koşulunda sinterlenmiş (1775°C-5b-2s), Y₂O₃ ve Yb₂O₃ ilaveli numunelerin XRD paternleri Şekil 6.24’de, yoğunlaşma ve oluşan fazlar ise Çizelge 6.6’da verilmiştir.



Şekil 6.24. Aynı koşullarda sinterlenmiş, Y_2O_3 ve Yb_2O_3 ilaveli numunelerin XRD paternleri (P: Piroksen ($Mg(Y/Yb)Si_2O_5N$), M: Melilit ($(Y/Yb)_2Si_3O_3N_4$))

Çizelge 6.6. Aynı koşullarda sinterlenmiş, farklı ilaveler içeren (Y_2O_3 ve Yb_2O_3) numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları

Numune Kodu	Sinterleme Koşulları	Yoğunluk (gr/cm^3)	%A.P.	%A.K.	XRD
SY77	1775°C-5b-2 s	3,24	0,58	3,20	P, M
SYb77		3,48	0,47	5,45	P (çok), M (çok),

Çizelge 6.6'daki yoğunluk sonuçlarından görüldüğü gibi, Y_2O_3 ve Yb_2O_3 ilave edilmiş numunelerin, sinterleme sonrasında elde edilmiş yoğunlukları sırasıyla, 3,24 ve 3,48 gr/cm^3 olup, Yb_2O_3 ilave edilmiş numunelerin yoğunlukları, Yb, daha ağır bir element olduğundan dolayı yüksektir. Her iki numunedeki açık porozite yüzdeleri kıyaslandığında, Yb_2O_3 ilave edilmiş numunenin açık porozite değeri, Y_2O_3 ilave edilmiş numuneden biraz daha düşüktür.

Ayrıca faz analizi sonucunda numunelerde değişen oranlarda kristalin piroksen fazı (P: $\text{MgLnSi}_2\text{O}_5\text{N}$) ve kristalin melilit fazı (M: $\text{Ln}_2\text{Si}_{(3-x)}\text{Al}_x\text{O}_{(3+x)}\text{N}_{(4-x)}$) oluşumu tespit edilmiştir. Yb_2O_3 ilaveli numunelerde daha fazla piroksen ve melilit kristal fazı gözlenmiştir. Yb katyonunun Y katyonundan daha fazla kristalizasyona eğilimli olduğu açıkça görülmekte olup, literatürde, Guo ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada da Yb_2O_3 miktarının arttırılmasının kristalizasyonun arttırdığı ifade edilmiştir [52].

Si_3N_4 'ün sinterlenmesi esnasında sinterlemeye yardımcı olan oksit ilaveler Si_3N_4 tanelerinin yüzeyinde bulunan SiO_2 tabakası ile reaksiyona girerek ötektik sıvı faz oluşturmaktadır. Fazla sıvı faz miktarı nedeniyle daha hızlı yoğunlaşma ve yüksek ağırlık kayıpları meydana gelir. Sıvı fazın viskozitesinin azalmasıyla sinterleme kinetikleri artar, sinterleme kolaylaşır.

Y_2O_3 ve Yb_2O_3 ilavelerinin sıvı oluşum sıcaklıkları sırasıyla 1500°C ve 1460°C olup, Yb_2O_3 'ün sıvı faz oluşum sıcaklığı daha düşüktür [88]. Yb_2O_3 ilaveli numune, daha düşük ötektik sıcaklığı ile tozların daha kolay yoğunlaşmasını sağlar ve iyon boyutu nedeniyle oluşacak kristalin fazlarının kristalleşme davranışını arttırır.

Sinterlemede kullanılan ilave türlerinin, sinterleme sonrasında Si_3N_4 'ün ağırlık kaybı üzerinde önemli etkiye sahip olduğu görülmüştür. Yb_2O_3 ilaveli numunenin ağırlık kaybı daha yüksektir. Bu sonuç, literatürle paralellik göstermektedir [89]. Ayrıca tüm bunlara ilave olarak ağırlık kaybındaki artışın önemli bir nedeni de, sinterleme sıcaklığının yüksek olmasıdır.

Yapıdaki MgO , Yb_2O_3 ve Y_2O_3 sistemden buharlaşarak ağırlık kayıplarına sebep olur. Yb_2O_3 bilinen en kolay buharlaşan oksit ilavedir. Yb_2O_3 'ün buhar basıncı Y_2O_3 ilavesine kıyasla daha düşük olduğundan kolay buharlaşmaktadır [90].

Yb_2O_3 ve Y_2O_3 ilavesinin mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisi üzerine araştırma yapılmış bir çalışmada [42], 1600°C 'nin altındaki sıcaklıklarda Y_2O_3 ile sinterlenmiş numunelerin teorik yoğunluğunun, Yb_2O_3 ile sinterlenen numunelerden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ancak, 1700°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda iki numune arasında belirgin bir fark gözlenememiştir. Her iki numune de 1800°C 'de sinterlendikten sonra %99'dan fazla relatif yoğunluğa

ulaşmışlardır. 1750-1800°C aralığında ise, Yb_2O_3 ile sinterlenen numunenin, Y_2O_3 ile sinterlenen numuneden az da olsa daha yüksek teorik yoğunluğa sahip olduğu görülmüştür. Tez çalışmasının bu kısmında uygulanmış sinterleme sıcaklığı, 1775°C olup, Yb_2O_3 ile sinterlenen numunenin daha az porozite içermesinden de görüldüğü üzere teorik yoğunluğun az da olsa Y_2O_3 ile sinterlenen numuneninkinden yüksek çıkmış olması sözü edilen bu çalışmayla da tutarlıdır.

Sıvı fazın bileşimine ve viskozitesine bağlı olarak mikroyapı ve faz oluşumu değişmektedir. Sıvı oluşum sıcaklığı ve tane sınır fazının akışkanlığı, yoğunlaşmada önemli bir rol oynar [91]. Örneğin, Si_3N_4 'ü yoğunlaştırmak için kullanılan oksit ilaveleri (M_xO_y) ve sıvı oluşum sıcaklıklarına bakıldığında, Y_2O_3 ilavesinin, silikat ($\text{M}_x\text{O}_y\text{-SiO}_2$) ve oksinitrür ($\text{M}_x\text{O}_y\text{-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$) sıvı oluşum sıcaklıkları sırasıyla 1650°C ve 1480°C'dir [92].

Gerçekleştirilmiş bir çalışmada [93], Sm içeren SiALON sisteminin düşük ötektik sıcaklığı ve sistemdeki yüksek azot çözünürlüğünden dolayı çok fazla melilit kristal faz oluşumunun gerçekleştiği belirtilmiştir.

Ayrıca faz analizi sonucunda oluşumu tespit edilmiş, $\text{Mg}(\text{Ln})\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}$ piroksen tipi fazların ergime sıcaklıkları da katyon türüne bağlı olarak değişir. Y katyonu kullanıldığında ergime sıcaklığı 1442°C, Yb katyonu kullanıldığında ise 1455°C'dir [94].

İyonik çap arttıkça, sisteme katılan oksitin ergime sıcaklığı artar ve sistemin sinterleme sıcaklığı artar. Tez çalışmasının bu kısmında kullanılan iki katyonun iyonik çapları sırasıyla, $\text{Yb}^{+3}=0,858 \text{ Å}$, $\text{Y}^{+3}=0.893 \text{ Å}$ 'dır [95].

Yapılan bazı çalışmalarda da, Y, Er gibi daha küçük çaplı katyonlar kullanıldığında silkatlar daha stabilken, katyon çapı arttığında melilit fazı gözlenmiştir [96, 97].

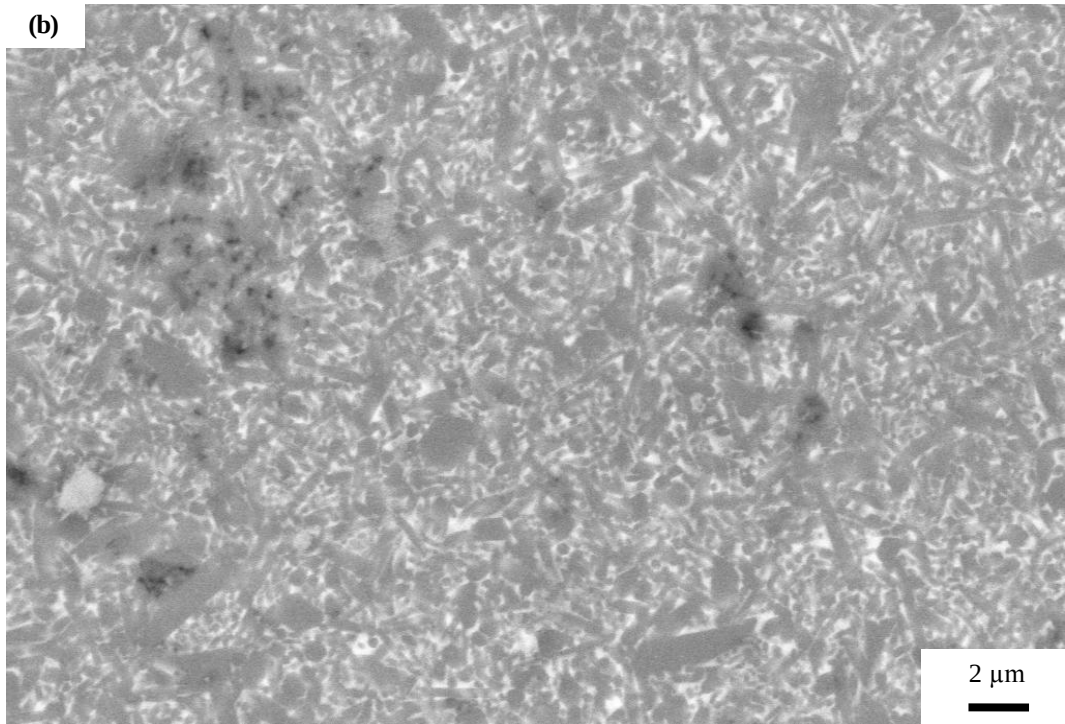
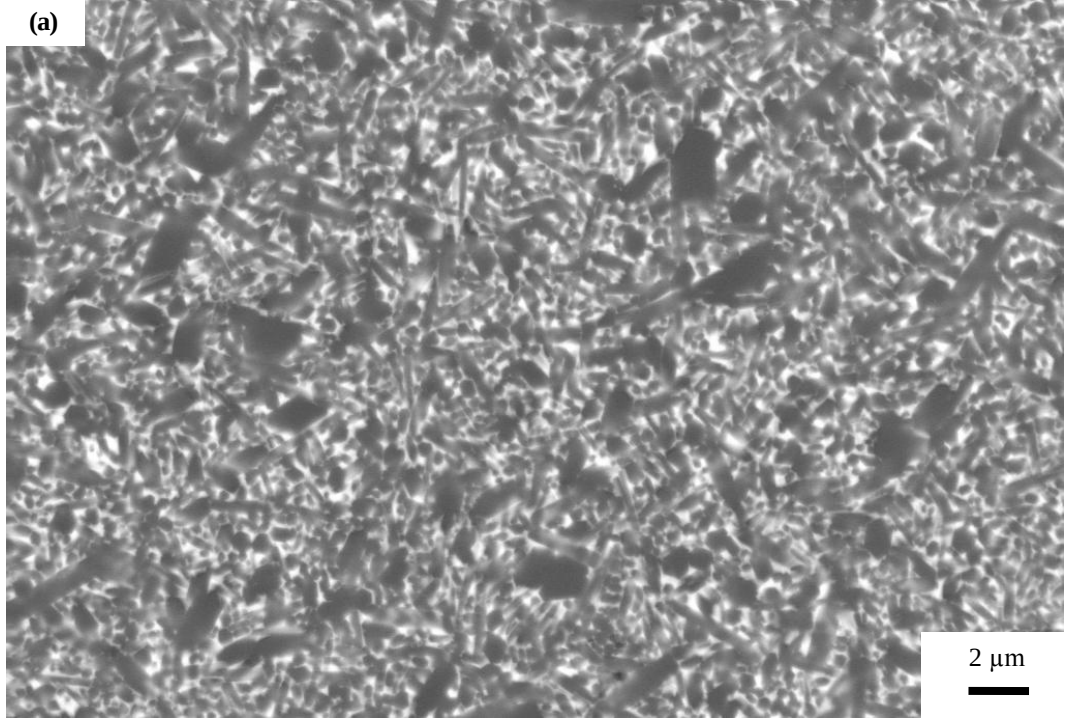
Lantanitlerin atom numarası arttıkça katyonik alan mukavemeti artar. Bu nedenle cam geçiş sıcaklığı, viskozite ve sertlik değerleri artar. [98-100].

Y'ye göre daha büyük iyon yarıçapına sahip olan katyonların bulunduğu sıvı viskoziteleri, Y-Si-Al-O-N sıvı viskozitesinden daha düşük olacaktır. Fakat bu özellik Si_3N_4 seramiklerinde sinterleme kolaylığı sağlarken, yüksek sıcaklık özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Y'dan daha küçük iyon yarıçapına sahip Lu,

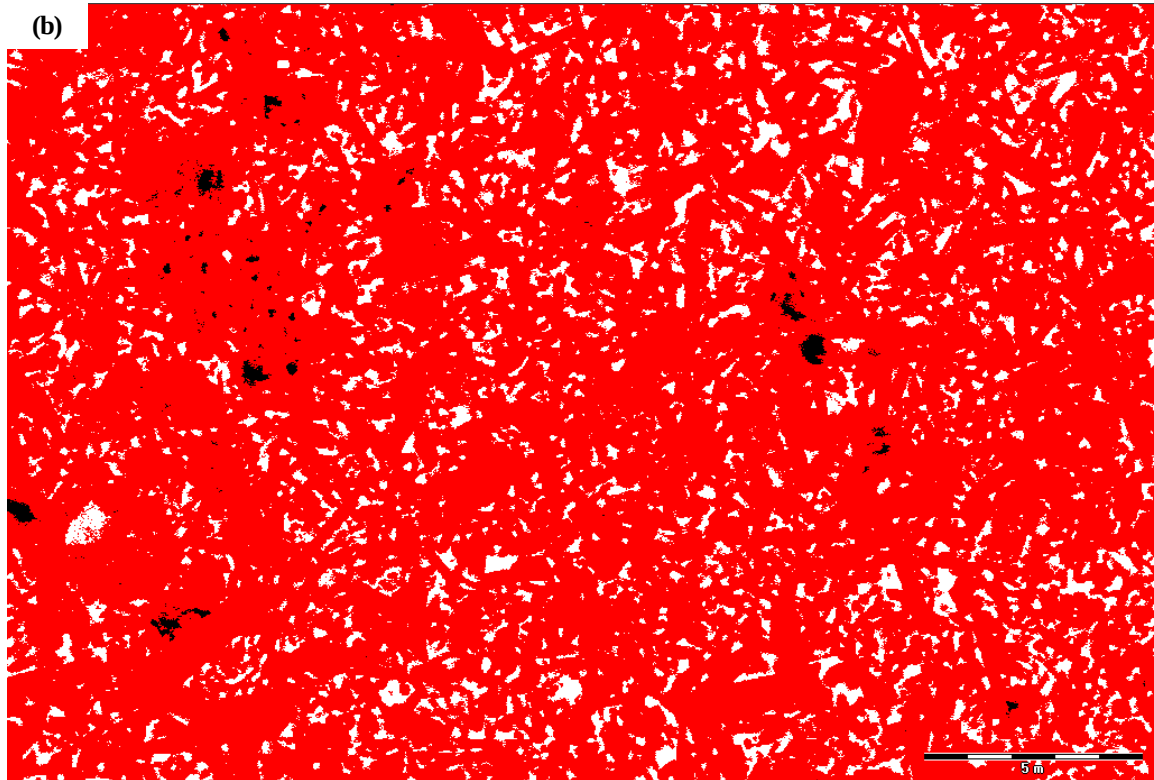
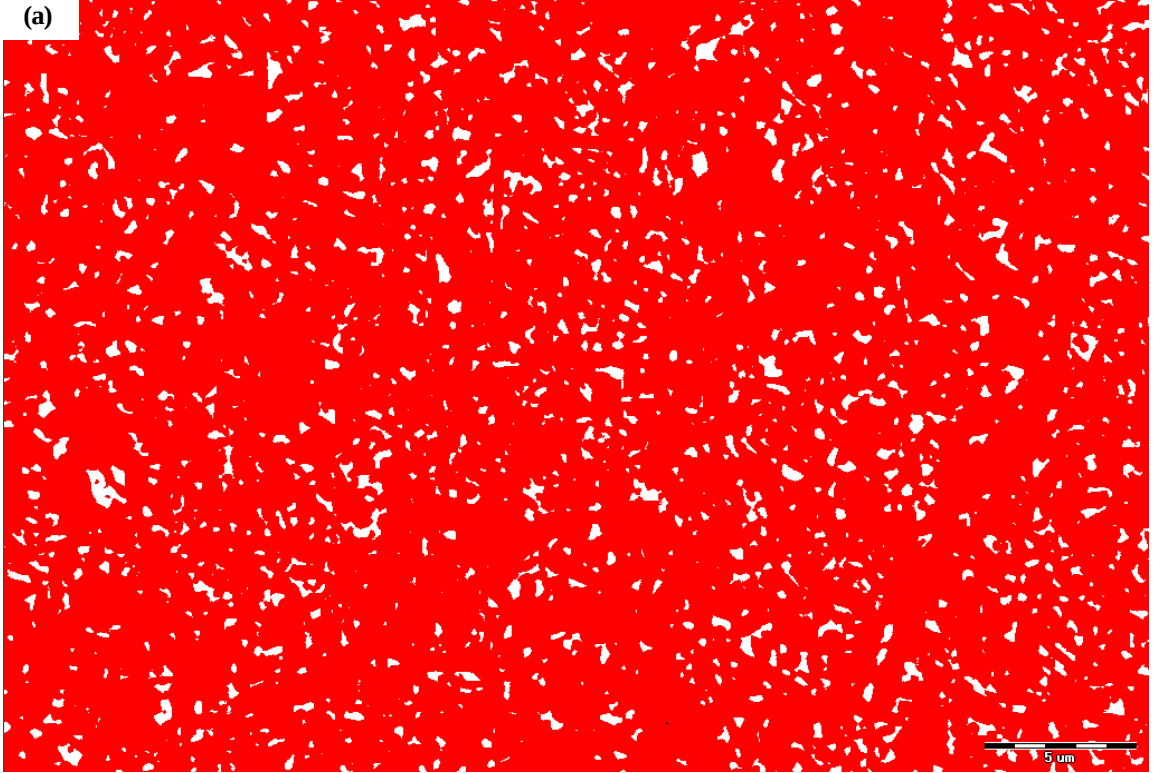
Er, Yb gibi katyonları içeren sıvı ve camların viskoziteleri Y–Si–Al–O–N sıvı viskozitesinden daha yüksek olacağından daha yüksek yumuşama sıcaklığına sahip tane sınır fazları oluşacaktır.

6.4.2. Mikroyapısal karakterizasyon sonuçları

6 saat öğütülmüş Silzot başlangıç tozları kullanılarak hazırlanan, Yb_2O_3 ve Y_2O_3 ilaveli numunelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 6.25’de ve bu görüntülerin iki ya da üç farklı renge dönüştürülmesiyle elde edilen görüntüleri ise, Şekil 6. 26’da verilmiştir. Sıvı fazın miktarsallaştırılması amacıyla yapılan görüntü analizlerinin sonuçları ise, Çizelge 6.7’de verilmiştir.



Şekil 6.25. (a) Yb_2O_3 ve (b) Y_2O_3 ilaveli numunelerin geri yansıyan elektron mikroyapı görüntüleri



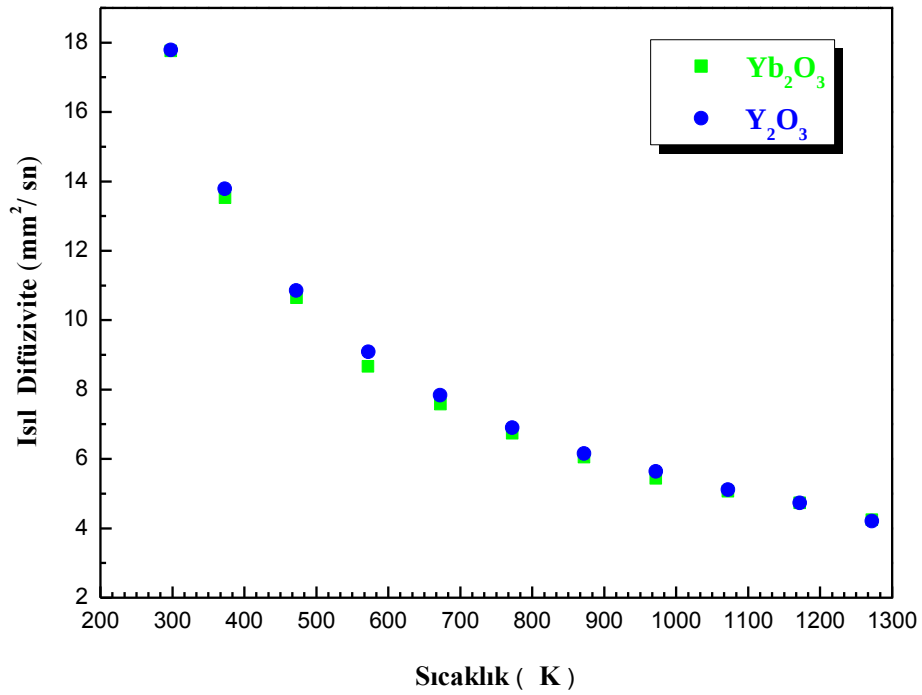
Şekil 6.26. (a) Yb_2O_3 ve (b) Y_2O_3 ilaveli numunelerin, Şekil 6.25'deki görüntülerinin iki veya üç farklı renge dönüştürülmüş görüntüleri

Çizelge 6.7. Yb_2O_3 ve Y_2O_3 ilaveli numunelerin görüntü analizi sonuçları

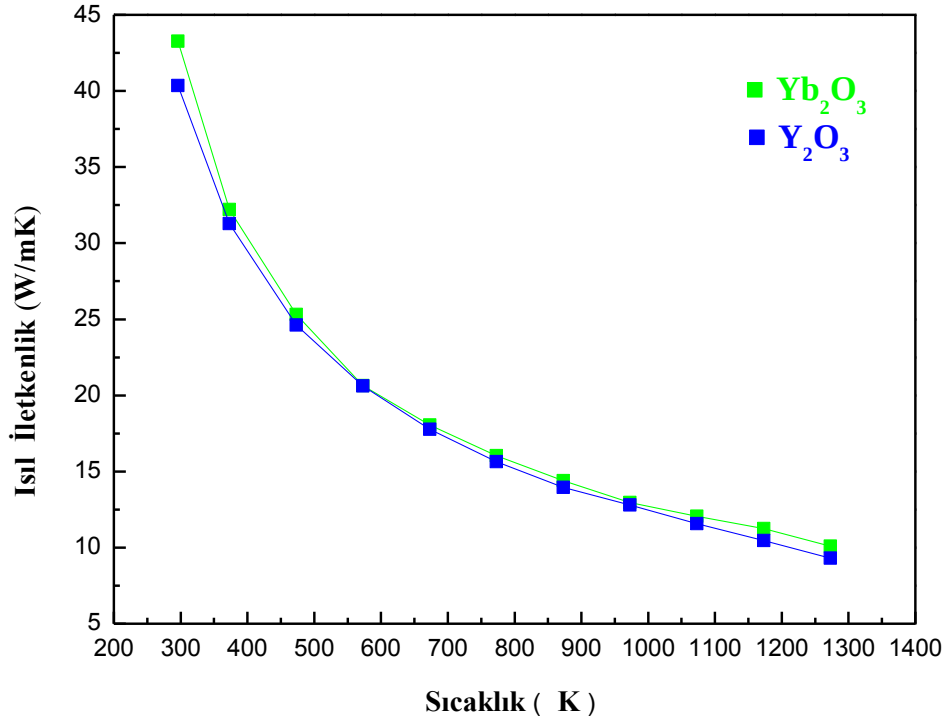
Numune Kodu	Sinterleme Koşulları	Yoğunluk (gr/cm^3)	A.P. %	A.K. %	Por %	Sıvı faz %	Si_3N_4 %
SY77	1775°C-5b-2s	3,24	0,58	3,20	0,45	11,19	88,36
SYb77		3,48	0,47	5,45	0	7,46	92,54

6.4.3. Isıl difüzivite sonuçları

Sinterlenmiş numunelerin ısı difüzivite değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.27’de, ısı iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimi ise Şekil 6.28’de verilmiştir. Bu ölçümlerin sonuçları değerlendirilerek Çizelge 6.8’de verilmiştir.



Şekil 6.27 Aynı sinterleme koşulunda, farklı ilaveler içeren (Y_2O_3 ve Yb_2O_3) numunelerin ısı difüzivite değerlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.28. Aynı sinterleme koşulunda, farklı ilaveler içeren (Y₂O₃ ve Yb₂O₃) numunelerin ısı iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Çizelge 6.8. Aynı koşullarda sinterlenmiş ancak farklı ilaveler içeren (Y₂O₃ ve Yb₂O₃) numunelerin ısı difüzyivite ve ısı iletkenlik sonuçları

Numune Kodu	Sinterleme Koşulu	Yoğunluk (gr/cm ³)	%A.P.	%A.K.	Isıl Difüzyivite (mm ² /sn)	Isıl iletkenlik (W/mK)
SY77	1775°C-5b-2s	3,24	0,58	3,20	17,79	40,35
SYb77		3,48	0,47	5,45	17,76	43,26

Yb₂O₃ ilaveli numunelerin ısı difüzyivite değerleri, Y₂O₃ ilaveli numunelere oranla az da olsa düşüktür. Ancak, ısı iletkenlik yoğunluğun bir fonksiyonu olduğu ve Yb₂O₃, Y₂O₃'den daha yoğun bir malzeme olduğundan dolayı Yb₂O₃ ilaveli numunelerin ısı iletkenlik değerleri daha yüksektir. Yapılan çalışmada, her iki kompozisyonda farklı olan Yb₂O₃ ve Y₂O₃ ilaveleridir.

Y_2O_3 ve Yb_2O_3 ilavelerinin sıvı oluşum sıcaklıkları sırasıyla $1500^{\circ}C$ ve $1460^{\circ}C$ olup, Yb_2O_3 'ün sıvı faz oluşum sıcaklığı daha düşüktür [88]. Bu nedenle Yb_2O_3 içeren sistemde daha erken sıvı faz oluşumu gerçekleştiği ve tane büyümesinin daha fazla olduğu söylenebilir. Her iki sistemin sıvı faz oluşum sıcaklıkları birbirine yakındır. Ancak yapılan görüntü analizleri sonucunda sıvı faz miktarlarında önemli fark görülmüştür.

Çizelge 6.7'deki görüntü analizlerinden, Yb_2O_3 ilaveli numunelerde sıvı fazın $\sim\% 7.46$ olduğu, porozitenin olmadığı, Y_2O_3 ilaveli numunelerde ise, sıvı fazın $\sim\% 11.19$ olduğu ve $\% 0,45$ porozite olduğu görülmüştür. Y_2O_3 ilaveli numunedeki sıvı fazın, Yb_2O_3 ilaveli numunedekinden daha yüksek olduğu ve yapısında biraz gözenek olduğu (Şekil 6.25), ayrıca, tanelerin daha küçük olduğu görülmektedir.

Sıvı fazın bileşimine ve viskozitesine bağlı olarak mikroyapı ve faz oluşumu değişmektedir [91]. Yb_2O_3 ilaveli numunedeki porozite miktarının düşük olması, Yb_2O_3 ilaveli numunenin daha iyi yoğunlaşma davranışına sahip olduğunun kanıtıdır. Ayrıca bu numunede, tane sınır fazının miktarı diğer numuneden az olsa da mevcuttur.

Tane sınır fazları, taneler arasındaki fonon transferini engeller ve fonon saçılmasına neden olurlar [14]. Bu nedenle ısı iletkenliği azaltır. Y_2O_3 ilave edilmiş numunenin ısı iletkenlik sonuçlarının, Yb_2O_3 ilave edilmiş numuneden daha düşük olmasının nedeni, tane sınır faz miktarının daha fazla olması sonucudur denebilir.

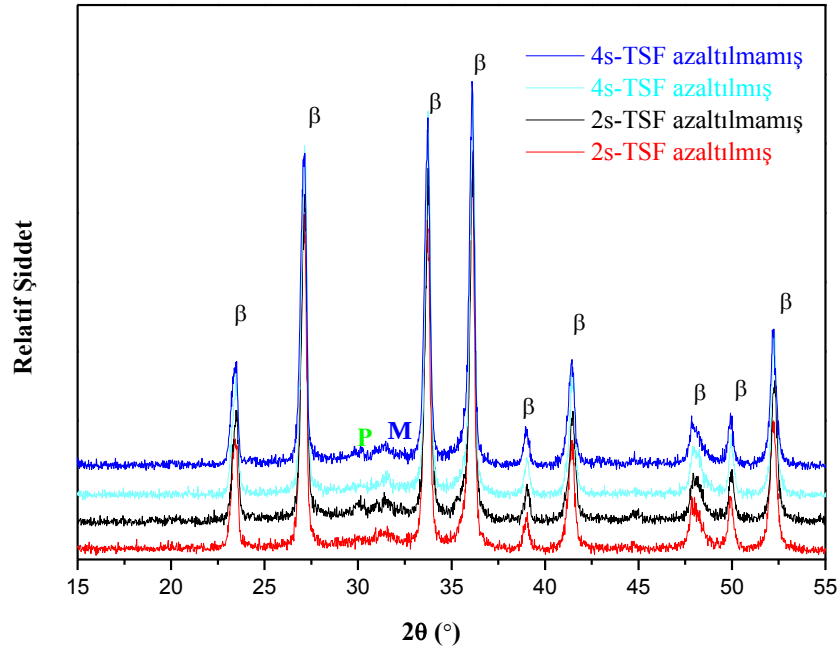
Yb_2O_3 ilave edilmiş numunedeki porozite ve sıvı faz miktarının, Y_2O_3 ilave edilmiş numunedekinden daha düşük olmasına rağmen, ısı difüzivitenin az da olsa düşük olması, Yb_2O_3 ilaveli numunedeki kristalizasyonun daha fazla olmasına bağlanabilir.

6.5. Tane Sınır Fazının Miktarının Isıl Difüziviteye Etkisi

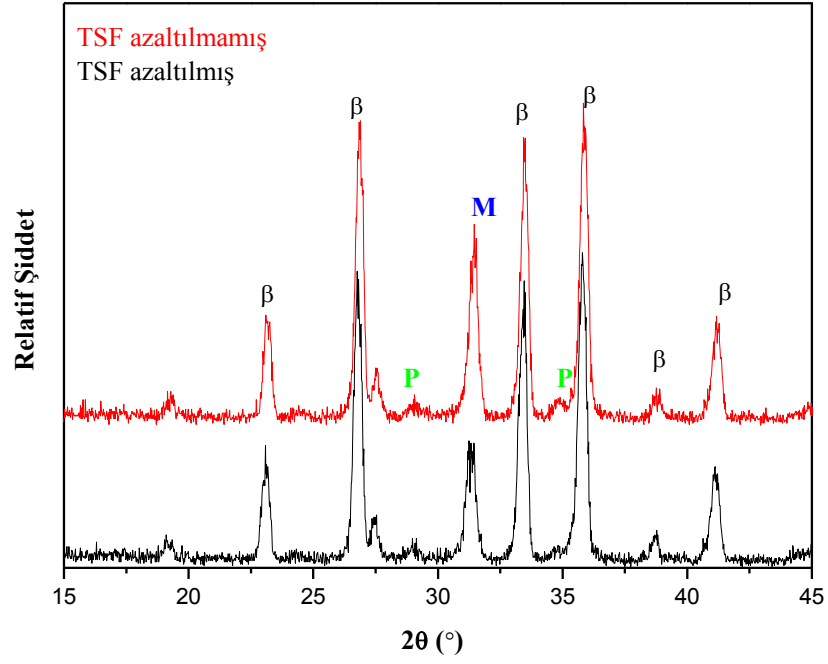
Tane sınırı fazı miktarının azaltılmasıyla ısı difüzivitedeki değişimi incelemek için tane sınır fazı miktarındaki azalma %10 olacak şekilde kompozisyonlar hazırlanmıştır. Sinterleme koşulları, hem tane sınır faz miktarları azaltılmış hem de azaltılmamış numuneler için 1775°C-5 bar-2 saat olarak deneyler gerçekleştirilmiş, tane sınırı fazının azalması ile birlikte yoğunlaşmanın güçleştiğinin farkedilmesi nedeniyle, daha sonra sinterleme sıcaklığı artırılarak 1850°C yapılmıştır.

6.5.1. Yoğunluk ve faz karakterizasyonu sonuçları

Silzot tozuyla hazırlanan tane sınır fazı azaltılmış ve azaltılmamış numunelerin sinterleme davranışını gösteren sonuçlar Çizelge 6.9'da, 1775°C'de, 5 bar azot gaz basıncı altında, 2 saat ve 4 saat sinterlenmiş ve 1850°C'de 10bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri ise sırasıyla Şekil 6.29 ve 6.30'da verilmiştir.



Şekil 6.29. Tane sınır fazı azaltılmış ve azaltılmamış 1775°C'de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri



Şekil 6.30. Tane sınır fazı azaltılmış ve azaltılmamış 1850°C’de 10 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri

Çizelge 6.9. Tane sınır fazı azaltılmış ve azaltılmamış numunelerin yoğunluk sonuçları

Numune *		Sinterleme Koşulu			Yoğunluk (g/cm ³)	%A.P.	%A.K.
		Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Süre (saat)			
SY77	Normal	1775	5	2	3,22	0,43	4,53
	Tsf azaltılmış	1775	5	2	3,11	0,47	5,45
SY77	Normal	1775	5	4	3,24	0,46	6,37
	Tsf azaltılmış	1775	5	4	3,24	0,30	5,12
SY77	Normal	1850	10	2	3,29	0	7,84
	Tsf azaltılmış	1850	10	2	3,25	0,33	7,08

*SY77 kodu, Silzot tozları kullanıldığını ifade etmektedir

1775°C’de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterleme sonrasında, tane sınırı fazının azalması ile birlikte yoğunluk düşmüştür. Aynı sinterleme sıcaklığı ve basıncında (1775°C-5bar), sinterleme süresi arttırılarak 4 saat

yapıldığında ise, yoğunlukta artış gözlenmiştir.

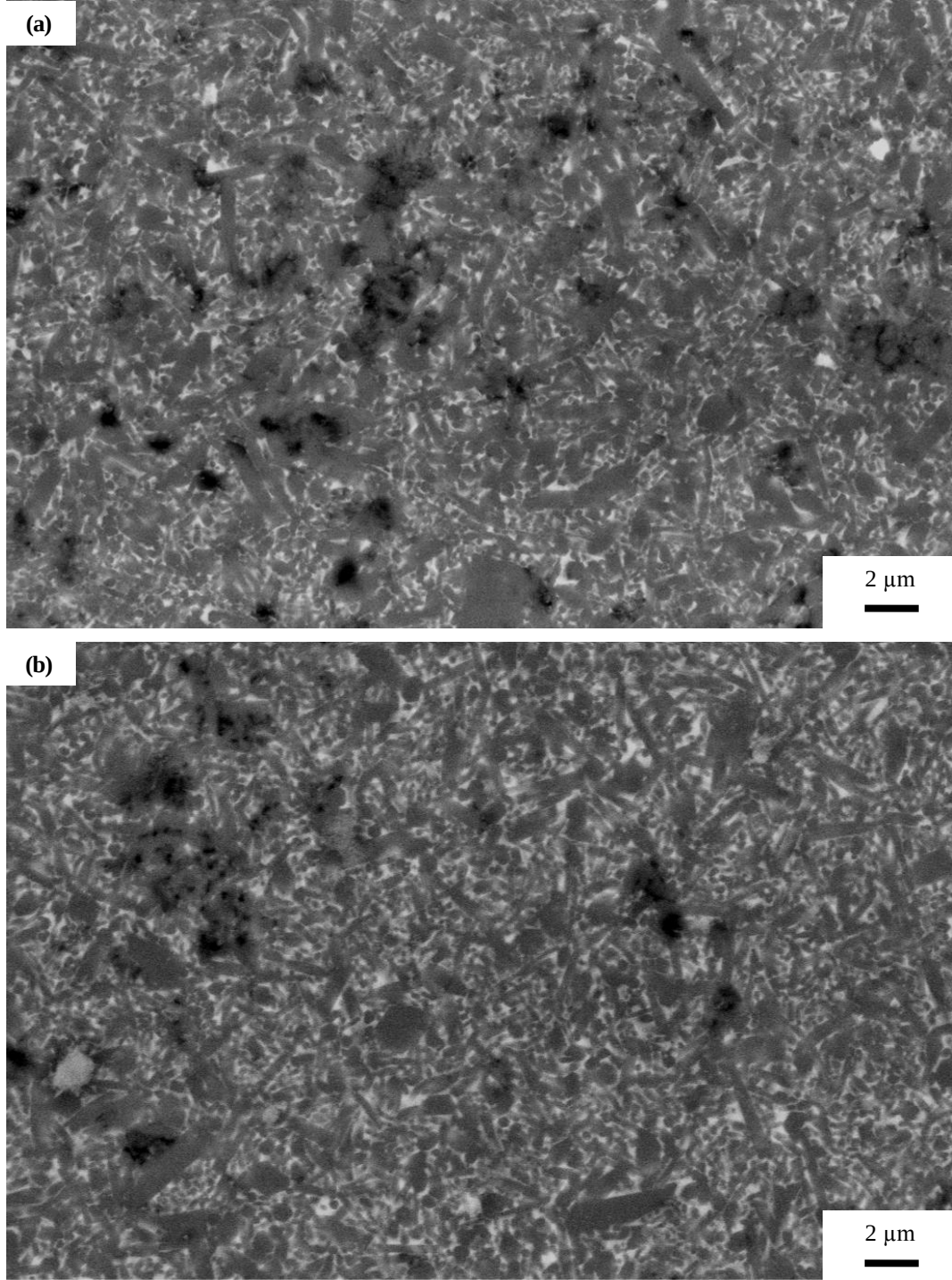
Tane sınır fazı azaltıldığında, 1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterleme sonucu yoğunluk düşmüş, açık porozite ve ağırlık kaybı artmıştır. 4 saat sinterleme sonrası ise yoğunluklar aynı olup, açık porozite ve ağırlık kaybı azalmıştır.

Buna karşılık sinterleme sıcaklığı ve basıncı artırılarak sinterlenmiş, (1850°C-10b-2s) tane sınır fazı azaltılmış ve azaltılmamış numunelerin 1775°C’de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerden daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu belirlenmiş ve tane sınır fazı azaltıldığında yoğunluğun 3.29 g/cm³’den 3.25 g/cm³’e düştüğü görülmüştür.

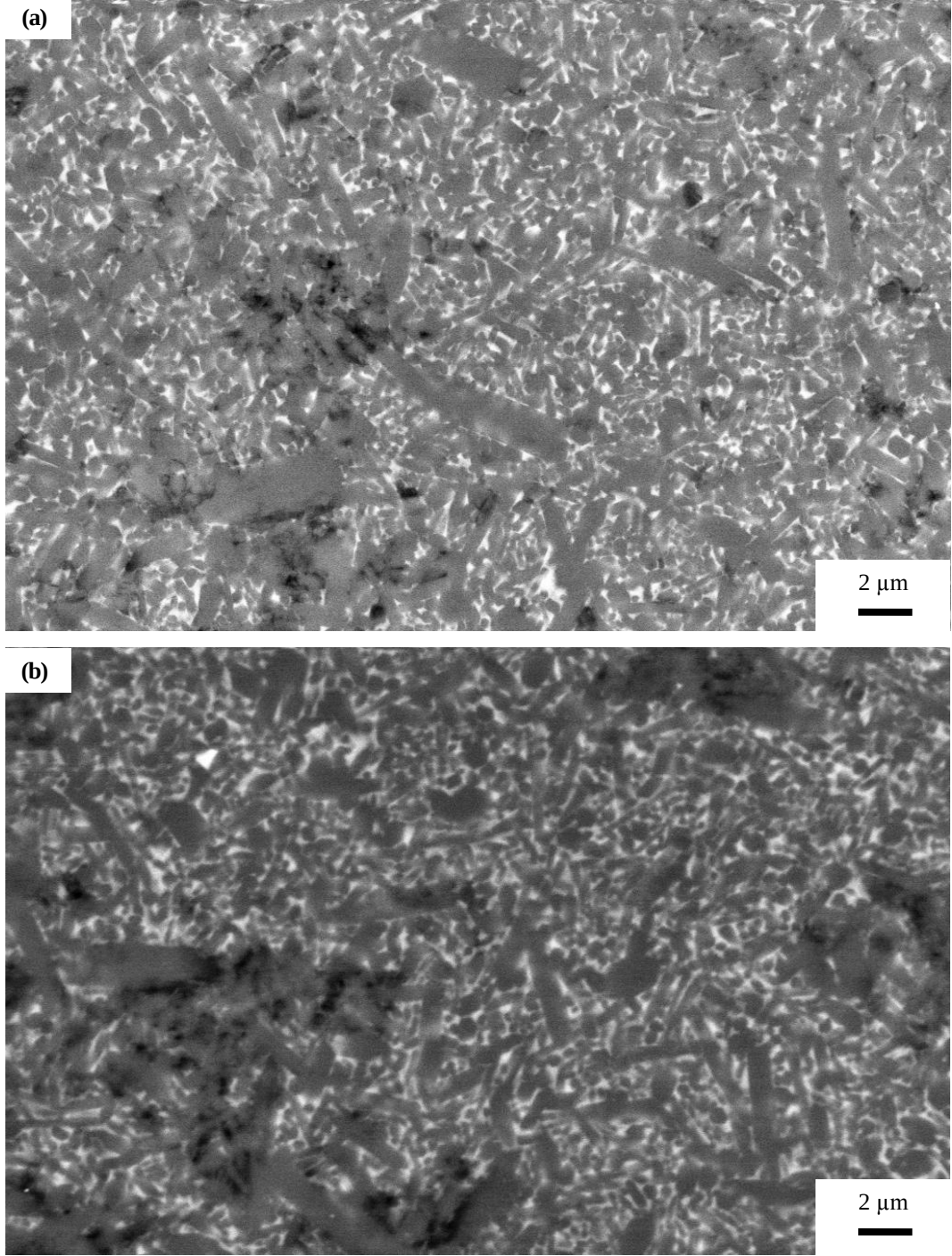
Sinterlenmiş numunelerin XRD paternlerinde β -Si₃N₄’dan başka piroksen ve melilit fazları görülmüştür. Özellikle 1850°C-10b-2s sinterlenmiş numunelerde pik şiddetinin daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 6.30).

6.5.2. Mikroyapısal karakterizasyon sonuçları

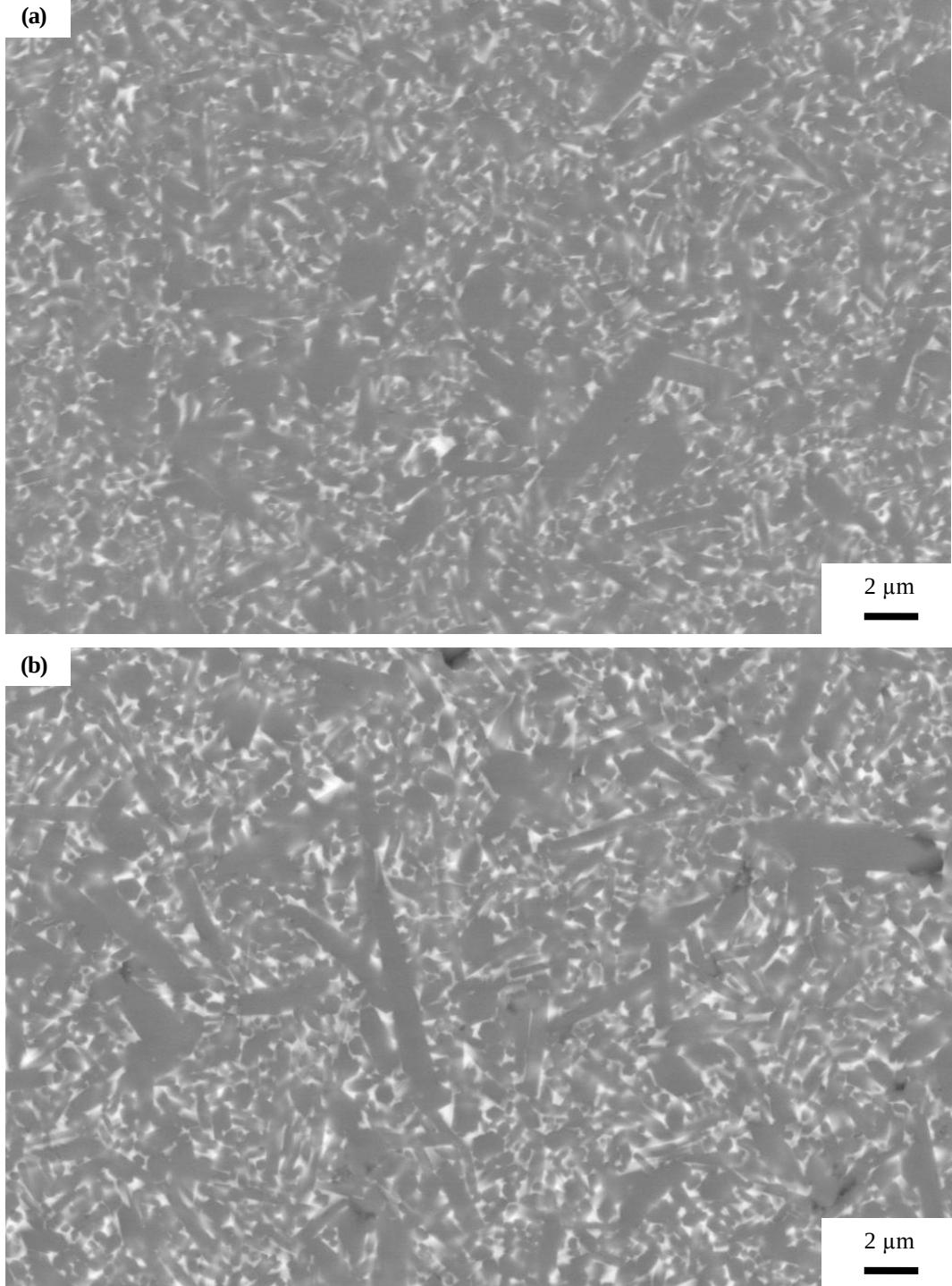
Tane sınır fazı azaltılmış ve azaltılmamış 2-4 saat sinterlenmiş numunelerin geri yansıyan elektron mikroyapı görüntüleri Şekil 6.31-33’de ve bu görüntülerin iki ya da üç farklı renge dönüştürülmesiyle elde edilen görüntüleri ise Şekil 6.34-36’da verilmiştir. Sıvı fazın miktarsallaştırılması amacıyla yapılan görüntü analizlerinin sonuçları ise, Çizelge 6.10’da verilmiştir.



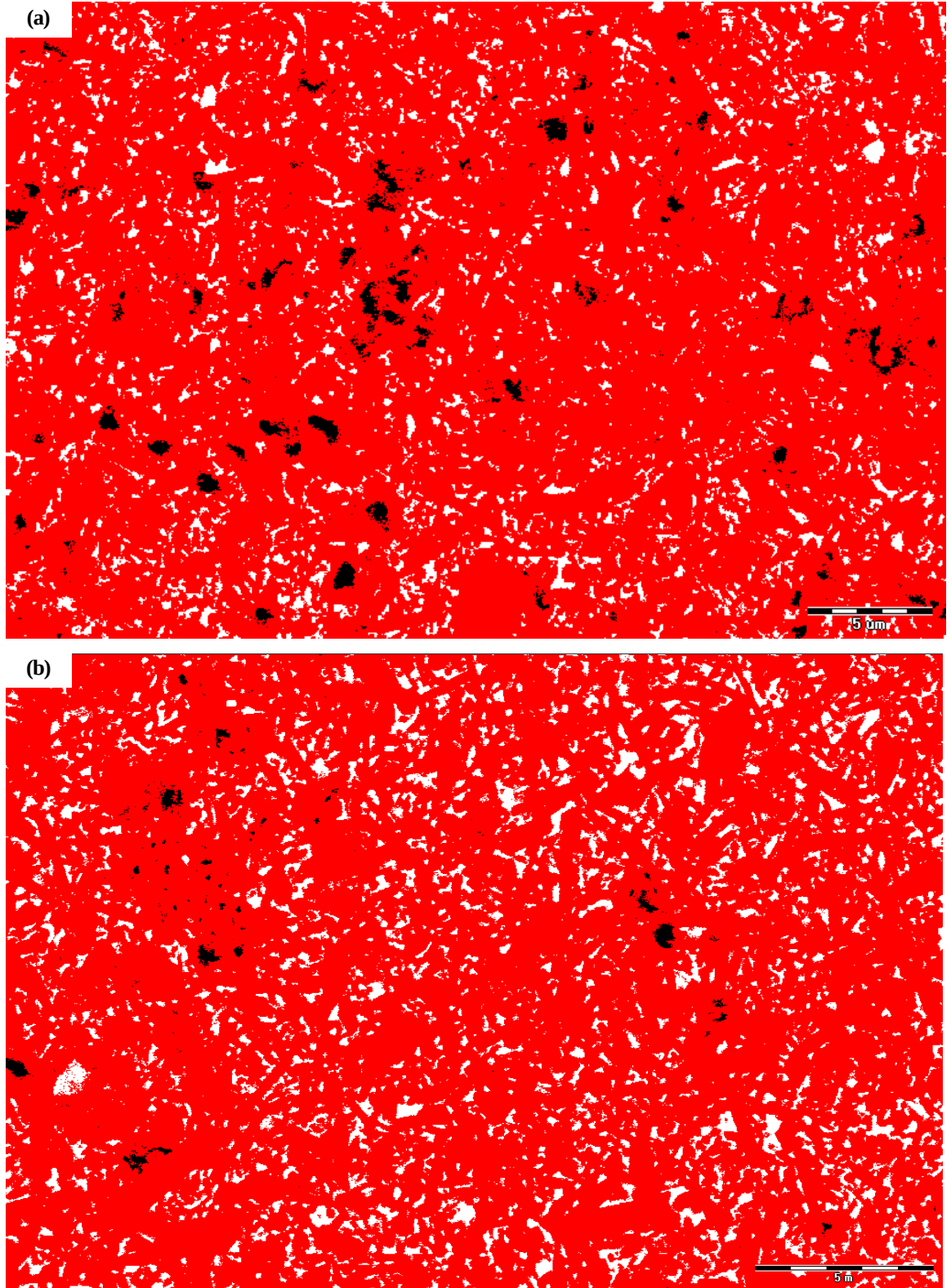
Şekil 6.31. (a) Tane sınır fazı azaltılmış ve (b) azaltılmamış, 1775°C-5b-2s sinterlenmiş numunelerin geri yansıyan elektron mikroyapı görüntüleri



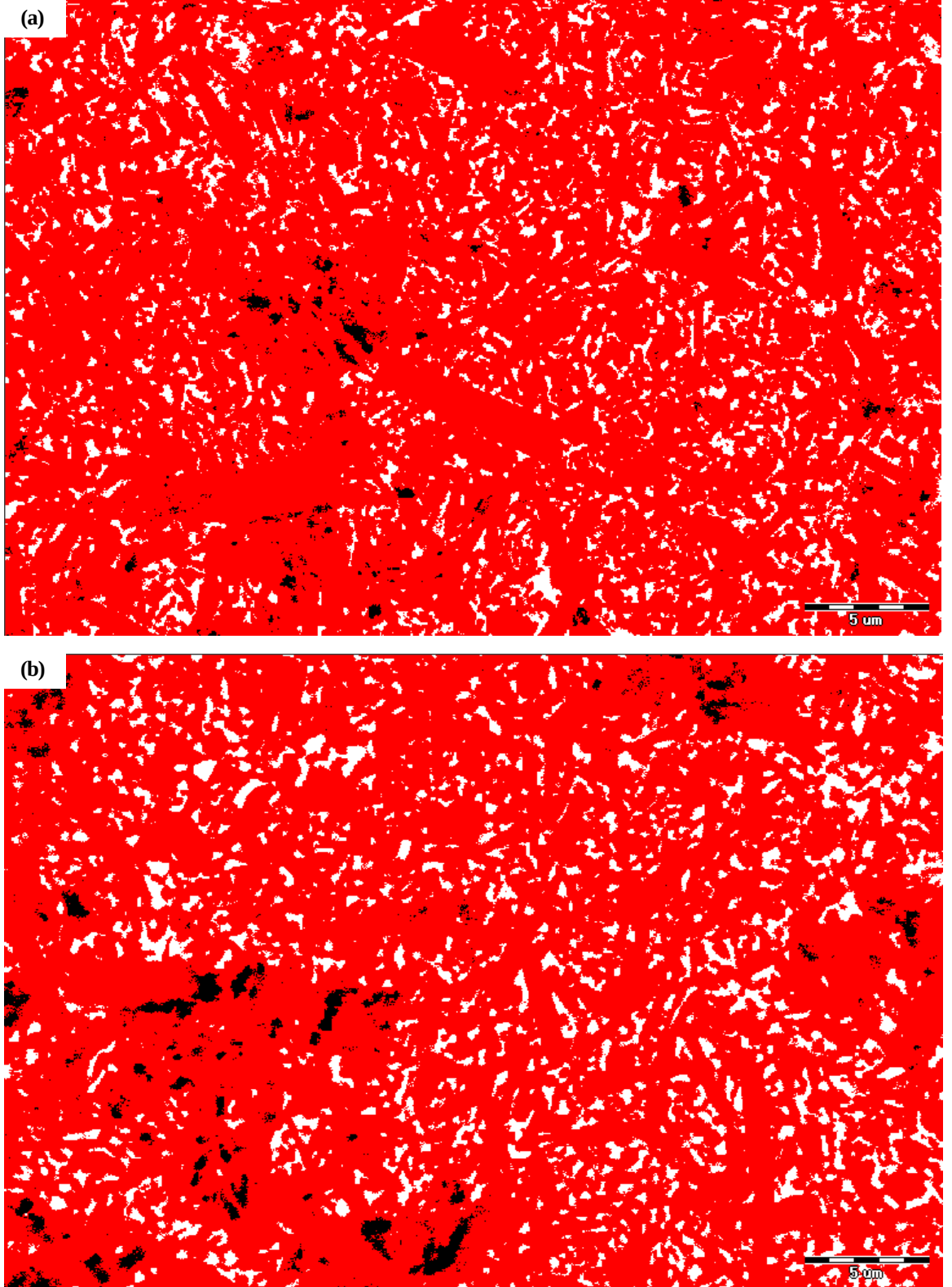
Şekil 6.32. (a) Tane sınır fazı azaltılmış ve (b) azaltılmamış 1775°C-5b-4s sinterlenmiş numunelerin geri yansıyan elektron mikroyapı görüntüleri



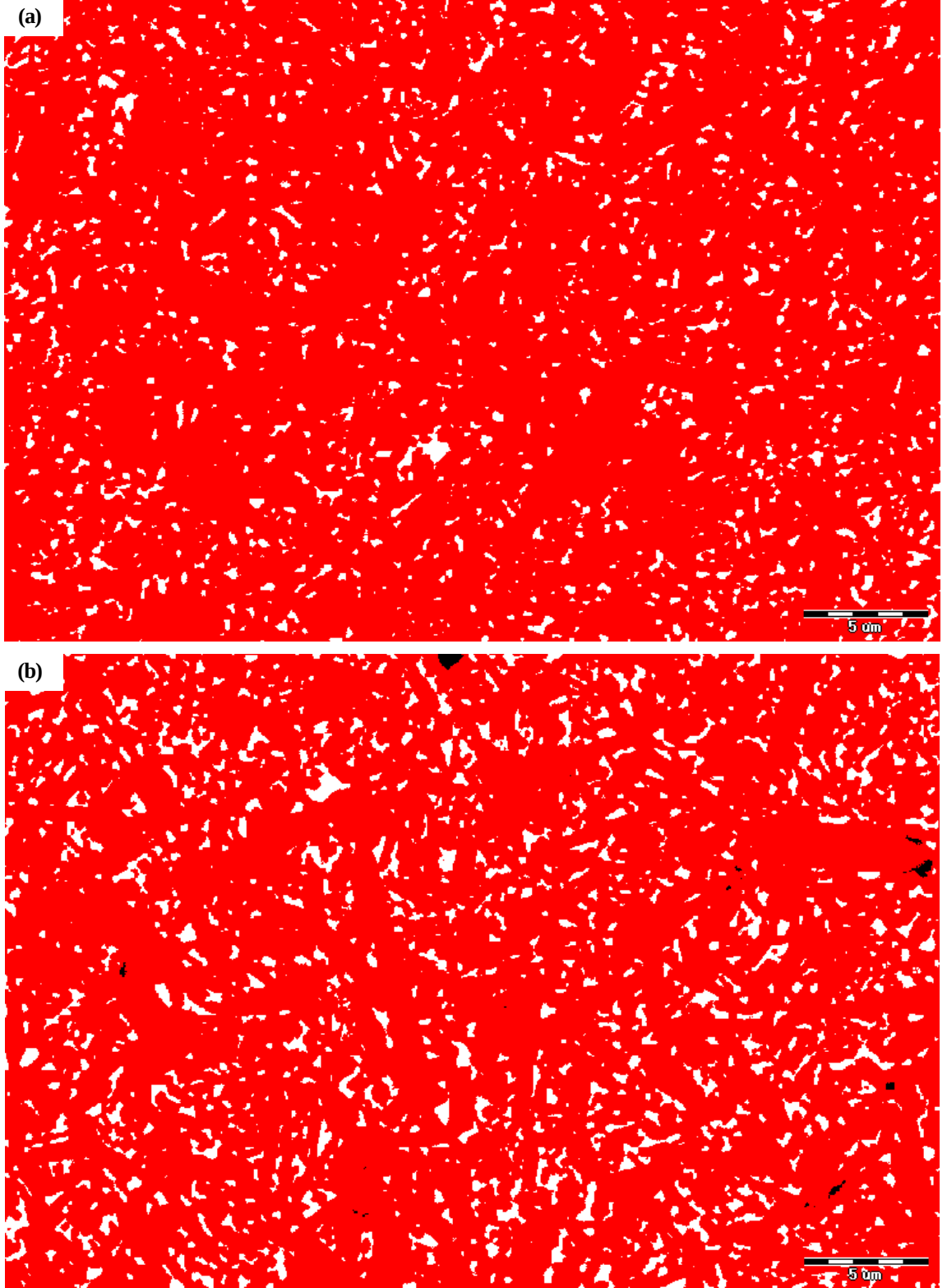
Şekil 6.33. (a) Tane sınır fazı azaltılmış ve (b) azaltılmamış 1850°C-10b-2s sinterlenmiş numunelerin geri yansıyan elektron mikroyapı görüntüleri



Şekil 6.34. (a) Tane sınır fazı azaltılmış ve (b) azaltılmamış 1775°C-5b-2s sinterlenmiş numunelerin, Şekil 6.31'deki görüntülerinin iki veya üç farklı renge dönüştürülmüş görüntüleri



Şekil 6.35. (a) Tane sınır fazı azaltılmış ve (b) azaltılmamış 1775°C-5b-4s sinterlenmiş numunelerin, Şekil 6.32'deki görüntülerinin iki veya üç farklı renge dönüştürülmüş görüntüleri



Şekil 6.36. (a) Tane sınır fazı azaltılmış ve (b) azaltılmamış 1850°C-10b-2saat sinterlenmiş numunelerin, Şekil 6.33'deki görüntülerinin iki veya üç farklı renge dönüştürülmüş görüntüleri

Çizelge 6.10. Numunelerin görüntü analizi sonuçları

Numune	Sinterleme Koşulu	Yoğunluk (gr/cm ³)	A.P. %	A.K. %	Por %	Sıvı Faz %	Si ₃ N ₄ %
Normal	1775°C-5b-2s	3,22	0,43	4,53	0,45	11,19	88,36
Tsf azaltılmış		3,11	0,47	5,45	1,83	7,76	90,41
Normal	1775°C-5b-4s	3,24	0,46	6,37	2,2	11,83	85,98
Tsf azaltılmış		3,24	0,30	5,12	0,87	10,6	88,53
Normal	1850°C10b-2s	3,29	0	7,84	0,15	10,72	89,13
Tsf azaltılmış		3,25	0,33	7,08	0	6,6	93,4

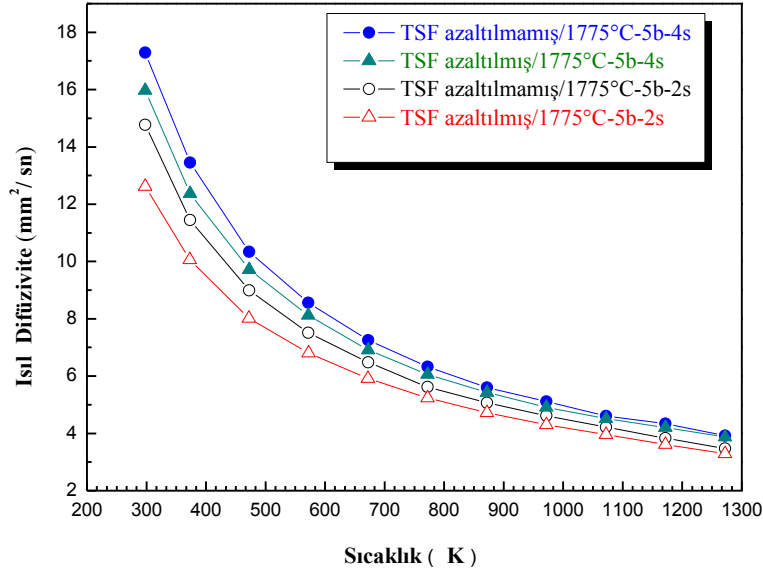
Tane sınır fazı azaltılmış ve azaltılmamış 1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin geri yansıyan elektron mikroyapı görüntüleri incelendiğinde (Şekil 6.31), tane sınır fazı azaltılmış numunedeki gözenek miktarının, tane sınır fazı azaltılmamış numuneden fazla olduğu görülmektedir. Tane sınır fazı azaltılmış ve azaltılmamış, 1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 4 saat sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde ise (Şekil 6.32), tane sınır fazı azaltılmış numunedeki gözenek miktarının, tane sınır fazı azaltılmamış numuneden biraz daha düşük olduğu görülmektedir. Hem tane sınır fazı azaltılmış ve hem de azaltılmamış 1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin tane boyutlarının sinterleme süresi 2 saatten 4 saate çıkarıldığında arttığı görülmektedir.

Tane sınır fazı azaltılmış ve azaltılmamış 1850°C’de, 10 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde (Şekil 6.33), tane sınır fazı azaltılmış numunede hemen hemen hiç gözenek görülmemekte olup tane sınır fazı azaltılmamış numunede de çok düşük miktarda gözenek olduğu görülmektedir. Tane sınır fazı azaltılmış, 1850°C’de 10 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin tane boyutunun (Şekil 6.33), tane sınır fazı azaltılmamış numunelere yakın olduğu söylenebilir.

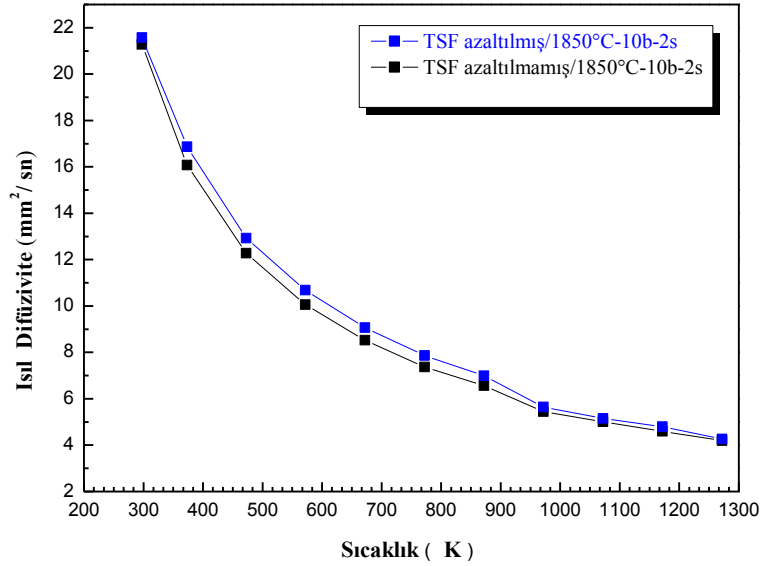
6.5.3. Isıl difüzivite sonuçları

Silzot tozuyla hazırlanarak, 1775°C’de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat ve 1850°C’de, 10 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş, tane sınır fazı azaltılmış ve azaltılmamış numunelerin sıcaklığa bağlı ısı difüzivite

grafikleri sırasıyla Şekil 6.37 ve 6.38’de verilmiştir. Tane sınır fazı azaltılmış ve azaltılmamış numunelerden elde edilen sonuçlar ise, Çizelge 6.11’de özetlenmiştir.



Şekil 6.37. 1775°C-5b-2s sinterlenmiş numunelerde, tane sınır fazındaki azalma ve süre ile birlikte ısı difüzyonunun sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.38. 1850°C-10b-2s sinterlenmiş numunelerde tane sınır fazındaki azalma ile birlikte ısı difüzyonunun sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 6.11. Tane sınır fazı azaltılmış ve azaltılmamış numunelerin ısı difüzivite ve ısı iletkenlik sonuçları (*Tsf -:Tane sınır fazı azaltılmış, T: Sıcaklık, P: Basınç, t: Süre)

Numune SY77	Sinterleme Koşulu*			Yoğunluk (g/cm ³)	A.P. %	A.K. %	Isıl difüzivite (mm ² /sn)	Isıl iletkenlik (W/mK)
	T (°C)	P (bar)	t (saat)					
Normal	1775	5	2	3,22	0,43	4,53	14,77	33,29
*Tsf -	1775	5	2	3,11	0,47	5,45	12,62	27,48
Normal	1775	5	4	3,24	0,46	6,37	17,29	39,10
*Tsf -	1775	5	4	3,24	0,30	5,12	15,97	36,23
Normal	1850	10	2	3,29	0	7,84	21,28	48,99
*Tsf -	1850	10	2	3,25	0,33	7,08	21,57	49,08

Tane sınırı fazının azalmasıyla, 1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında, 2 saat sinterlemedeki, yoğunluk ve mikroyapı sonuçlarından da görüldüğü üzere, gözenek kapanma ve yoğunlaşma güçleşmiştir. Sinterleme sıcaklığı ve basıncı artırılarak (1850°C-10b-2s) sinterlenmiş numuneler ise, daha yüksek yoğunluğa sahiptir. 1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında, sinterleme süresi artırılarak 4 saat yapıldığında yoğunluk ve ısı difüzivite değerlerinde artış gözlenmiştir. Özellikle 1850°C-10b-2s sinterlenmiş numunelerde fazların pik şiddeti daha yüksektir.

1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında, 2 ve 4 saat sinterlenmiş numunelerde, oda sıcaklığında ısı difüzivitenin, tane sınırı fazının azalmasıyla birlikte azaldığı görülmüştür. Bu sonuç tahmin edilen bir sonuç değildir çünkü tane sınır fazı, düzensiz yapıda olmasından dolayı daha düşük ısı difüziviteye sahiptir. Bu nedenle ısı difüzivitenin artması beklenirdi. Ancak daha yüksek sıcaklık ve basınçlar uygulandığında ise, tane sınır fazının azalmasıyla ısı difüzivite artmıştır.

Tane sınır fazının amorf değil de kristalin olması, düzenli yapının oluşumundan dolayı, fonon ortalama serbest yolunu artırır ve ısı difüziviteyi iyileştirir. 1850°C’de 10 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerde melilit fazının pik şiddeti daha yüksektir. Kristalin faz miktarının fazla olması ve yoğunluğun yüksek olmasından dolayı ısı iletkenlik yüksektir. Ayrıca bu numunelerin görüntü analizleri sonucunda sıvı faz miktarlarının da

diğer numunelerden daha düşük olduğu görülmüştür. 1850°C-10b-2s sinterlenmiş numunelerde tane sınır fazının azaltılmasıyla ısı difüzivite 21,28 mm²/sn'den 21,57 mm²/sn'ye az miktarda da olsa artmıştır.

Yoğunlaşmaya yardımcı olan taneler arası sıvı faz, minimum oranda kullanılmaz ya da sonradan bir ısı işlem ya da uzaklaştırma çalışması yapılmazsa amorf olarak yapıda kalır ve yüksek sıcaklık mekanik özelliklerinin ve ısı iletkenliğinin azalmasına neden olur. Bu nedenler göz önüne alınarak deneysel çalışmalarda, tane sınır fazının yoğunlaşma ve ısı iletkenliğe etkisini incelemek için sabit faz oranında, tane sınır faz miktarının %10 azaltılmasıyla yoğunluk ve ısı iletkenlikteki değişimin incelenmiştir.

Sinterlenmiş oksit olmayan seramiklerde tane sınır fazının ısı iletkenliği düşüktür [14, 15]. Tane sınır fazının azaltılmasıyla, bazı değişimlerin aynı anda gerçekleşmesi ihtimalinden dolayı ısı difüzivite tahmin edildiği oranda artmamış olabilir. Buna ilişkin olarak daha öce yapılmış bir çalışmada yürütülen bir hipotezde, tane sınır fazının azaltılmasıyla bazı değişimlerin aynı anda gerçekleşmesinden dolayı ısı difüzivitenin beklenen oranda artmamış olduğu ifade edilmiştir [101].

Buna ilave olarak, tane sınır fazının azaltılması sonucu, düşük yoğunluk elde edilmesi de sonuçları etkilemiştir. Bu nedenle tane sınır fazının, yoğunlaşmaya engel olmayacak şekilde azaltılmasına da dikkat edilmelidir.

Sistemdeki gözenek miktarı da sonuçları etkilemiştir. Gözenek hava boşlukları kötü iletkenlerdir. Bu yüzden gözenek ısı iletkenliği düşürmek için kullanılır. Gözenek arttıkça ısı kapasite düşer, gözenek, tane tane temasını azaltır ve iletkenliği düşürür. Gözenekler saçılma merkezi olarak davranırlar. Por-bünye arasındaki kırılma indisi farkından dolayı iletim azalır, etkin ortalama serbest yol uzunluğu azalır. Pekçok seramik % birkaç porozite içerir [14].

Si₃N₄ seramiklerinde yapı, Bölüm 3'de anlatılmış ve Şekil 3.5'de verilmiş olan III nolu duruma benzerdir [24]. Bu nedenle tane sınır fazı ısı difüziviteyi kontrol eden baskın bir mekanizma değildir.

Si₃N₄ seramiklerde ısı difüzivite ve ısı iletkenlik büyük oranda bileşime, yoğunluğa ve tane yönelmesine bağlıdır [102].

Kristal yapı, bir malzemenin ısı iletkenliğini etkileyen önemli bir faktördür. Diğer faktörler eşit olduğu kabul edildiğinde, karmaşık yapı düşük ısı iletkenlik elde edilmesine sebep olur [103].

Isı iletkenlik seramik sistemlerde fonon hareketiyle sağlanmaktadır. Tanenin kristal yapısındaki karmaşıklığa, hatalara ve tane sınırlarının miktarına bağlı olarak fononlar saçınma uğrayarak ısı taşınımının azalmasına neden olmaktadır [14].

Si_3N_4 seramiklerde ısı iletkenlik üzerinde tane sınır fazın miktarı ve dağılımı, tane boyutu ve latis oksijen miktarı gibi mikroyapısal parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Tane boyutları $<1\mu\text{m}$ olduğunda ısı iletkenliğin, hem tane sınırı camsı fazdan hem de latis oksijenden etkilendiği, tane boyutları $>1\mu\text{m}$ olduğunda ise ısı iletkenliğin, camsı fazdan fazla etkilenmediği ancak latis oksijenden çok etkilendiği belirtilmiştir [29].

Sinterlenmiş seramiklerin ısı iletkenliğinde tane sınır fazının bileşiminin ve dihedral açının ve önemli rol oynadığı bilinmektedir. Tane sınır film kalınlığı, tane sınır fazı ve ikincil fazların türü ve miktarı ısı iletkenliği etkiler [38]. Tane sınır filmler tane boyutu $1\mu\text{m}$ gibi kritik bir değeri aştığında ısı iletkenlik üzerinde düşük etkiye sahiptir.

Isı iletkenliği etkileyen sözü edilen birçok parametrenin etki derecelerini kesin bir şekilde söylemek güçtür. Tane sınır fazı azaltıldığında 4 saat gibi uzun bir sinterleme süresi hariç, 2 saat sinterleme için uygulanan her iki deney sıcaklığında da yoğunluk azalmıştır ve 1850°C 'de sinterleme hariç, ısı iletkenlik düşmüştür. Bu numunede yoğunluk azalışına rağmen ısı iletkenliğin artması yapıda gözenek olmaması ve büyük tanelerin olmasıyla açıklanabilir. Ayrıca bu numunedeki kristalin fazın yüksek olması sonuçları kesin bir şekilde yorumlamayı güçleştirmekle beraber, amorf yerinine kristalin fazların varlığının ısı iletkenliği artırdığı bilgisiyle paralellik arz edebilir. Tüm numunelerde tane sınır fazını azaltma işlemi sonucu sıvı faz miktarının azaldığı görülmüştür.

Mikroyapı görüntülerinden de görüldüğü gibi 1850°C 'de 10 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin gözenek miktarlarının diğerlerinden daha düşük olması, yüksek yoğunluk sonucunu desteklemektedir. Diğer numunelerin mikroyapı görüntülerindeki gözeneklerden, numunelerin tam

yoğunlaşmadığı görülmektedir. Bu durumda tane boyut farklarının ısı iletkenlik üzerindeki etkisini burada tartışmak anlamsız olacağından, yoğunluğun, ısı iletkenlik üzerinde, çalışmanın bu kısmı için etkin parametre olduğunu söylemek yanlış olmaz.

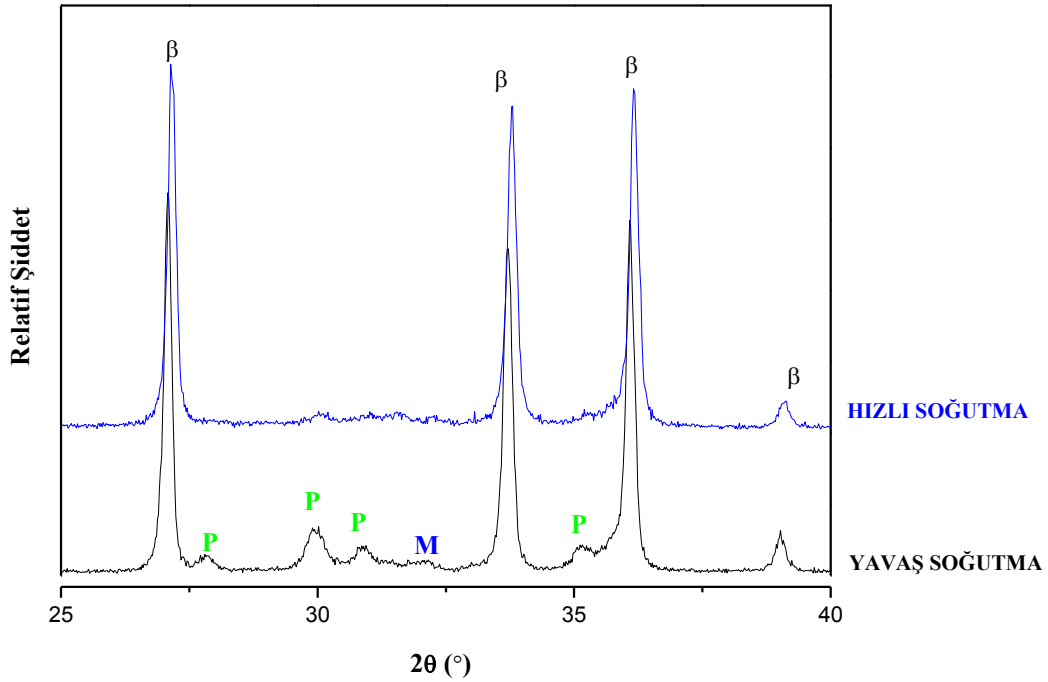
Kristalizasyonun ısı difüziviteye etkisini kesinleştirebilmek için kristalizasyon etkisi hakkında daha detaylı çalışmalar gerçekleştirilmiş ve tez çalışmasının ilerleyen kısımlarında anlatılmıştır.

6.6. Soğutma Hızının Isıl Difüziviteye Etkisi

Bu kısımda, Y_2O_3 ilave edilmiş numuneler, $1775^\circ C$ 'de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş, yavaş soğutma uygulanmış ve tane sınır fazının yavaş soğuma sonucu kristalin hale getirilmesiyle tane sınır fazının amorf ya da kristalin olmasının ısı difüziviteye etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Toz hazırlama ve şekillendirme süreçleri Bölüm 5'de belirtildiği şekilde gerçekleşmiştir.

6.6.1. Yoğunluk ve faz karakterizasyonu sonuçları

$1775^\circ C$ 'de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş, hızlı ve yavaş soğutulmuş numunelerin XRD paternleri Şekil 6.39'da, yoğunluk ve faz analizi sonuçları ise Çizelge 6.12'de verilmiştir.



Şekil 6.39. $1775^\circ C$ -5b-2s sinterlenmiş, yavaş ve hızlı soğutulmuş numunelerin XRD paternleri
(P: Piroksen ($MgYSi_2O_5N$), M: Melilit ($Y_2Si_3O_3N_4$))

Çizelge 6.12. Hızlı ve yavaş soğutulmuş numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları

Numune	Soğutma	Sinterleme Koşulu	Yoğunluk (g/cm ³)	%A.P.	%A.K.	Oluşan ikincil fazlar *
SY77	Hızlı	1775°C-5b-2s	3,24	0,58	3,20	P, M
SY77	Yavaş	1775°C-5b-2s	3,21	0,75	4,08	P (çok), M

*(P: Piroksen ($MgYSi_2O_5N$), M:Melilit ($Y_2Si_3O_3N_4$))

1775°C’de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş, yavaş ve hızlı soğutulmuş numunelerin XRD paternleri incelendiğinde, numunelerde farklı şiddetlerde piroksen ve melilit fazları olduğu gözlenmiştir. Yavaş soğutulmuş numunelerde piroksen kristalin fazı pik şiddetleri yüksek ve pikler belirgindir. Bu sonuçlardan yavaş soğutmanın piroksen fazı kristalizasyonunu arttırdığı söylenebilir. Ayrıca yavaş soğutulmuş numunelerde yoğunluk daha düşük çıkmıştır ve açık porozite miktarı biraz daha yüksektir. Bu sonuçlardan, yavaş soğutmanın yoğunluğu düşürücü etkisi açıkça görülmektedir.

6.6.2. Mikroyapı sonuçları

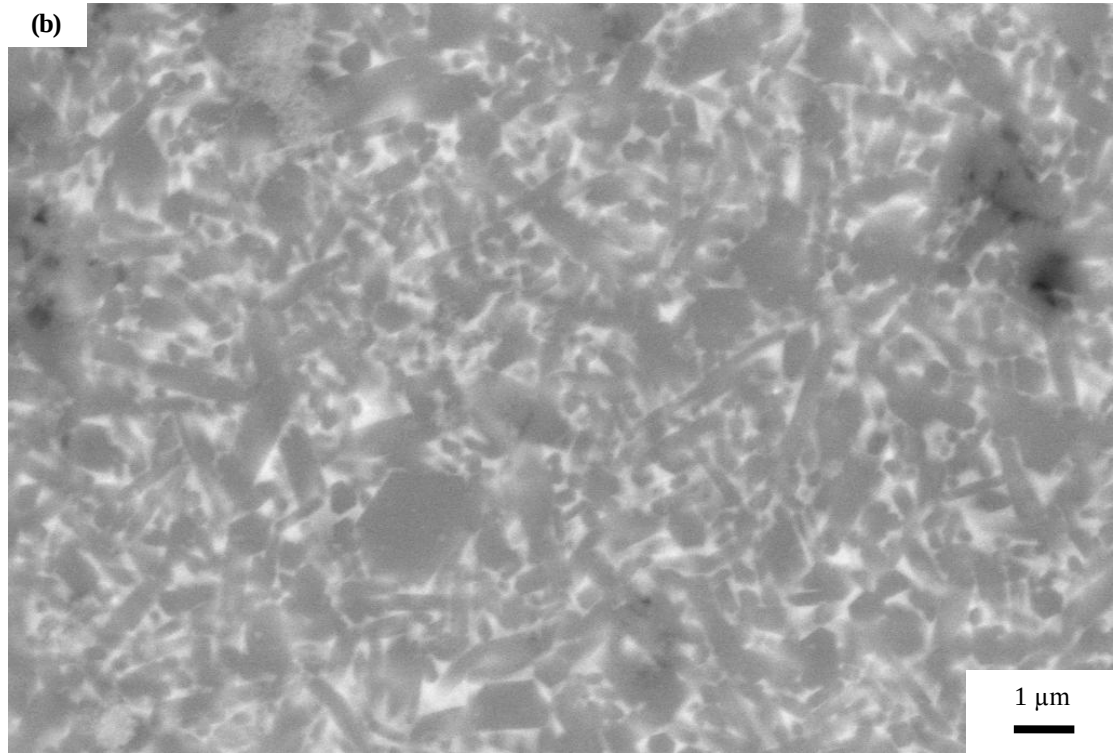
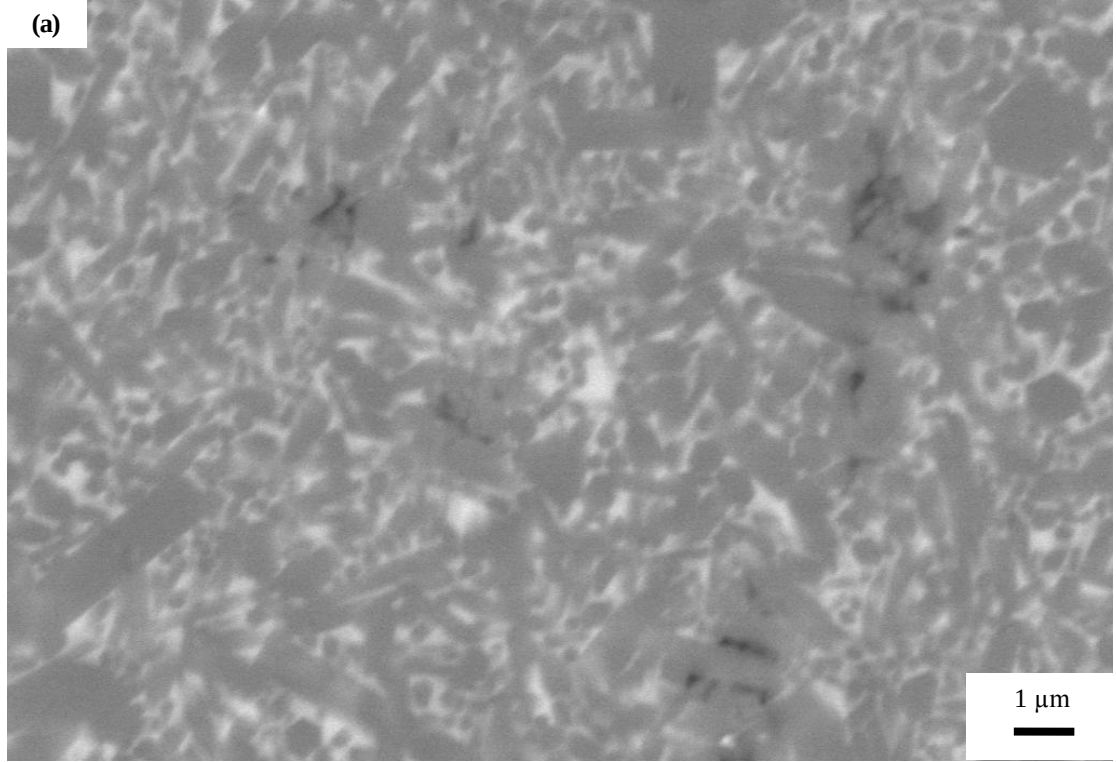
1775°C’de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş, yavaş ve hızlı soğutulmuş numunelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 6.40’da verilmiştir.

6.6.3. Isıl difüzivite sonuçları

Hızlı ve yavaş soğutulmuş numunelere ait ısı iletkenlik sonuçları Çizelge 6.13’de, ısı difüzivitelerinin sıcaklıkla değişim eğrileri ise Şekil 6.41’de verilmiştir.

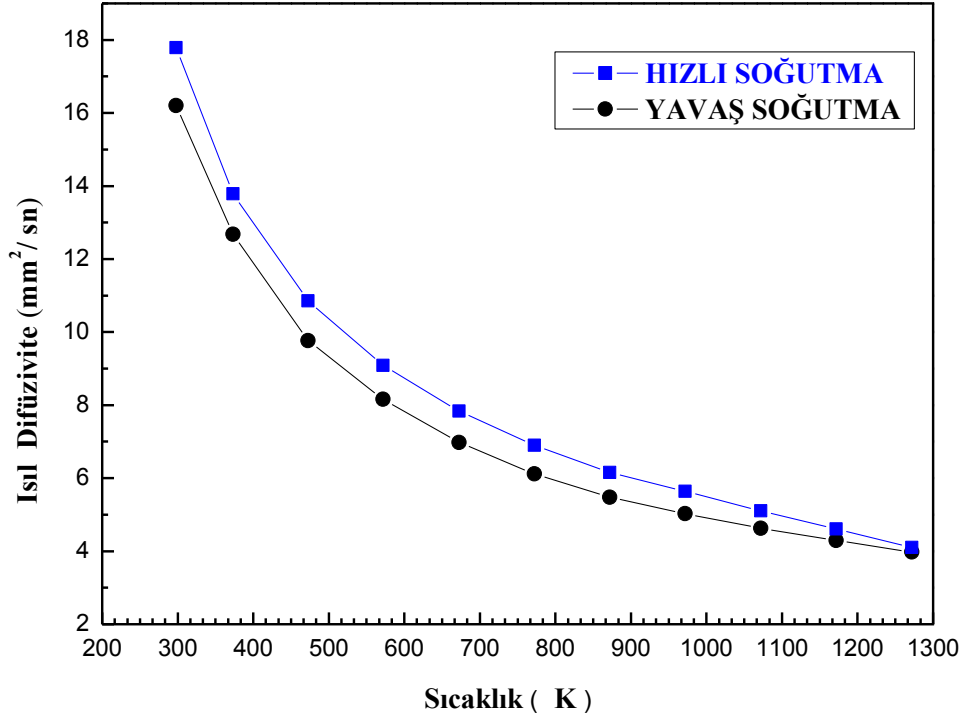
Çizelge 6.13. Hızlı ve yavaş soğutulmuş numunelerin ısı difüzivite ve ısı iletkenlik sonuçları

Soğutma	Sinterleme Koşulu	Yoğunluk (g/cm ³)	%A.P.	%A.K.	Isıl Difüzivite (mm ² /sn)	Isıl iletkenlik (W/mK)
Hızlı	1775°C-5b-2s	3,24	0,58	3,20	17,79	40,35
Yavaş	1775°C-5b-2s	3,21	0,75	4,08	16,2	36,40



Şekil 6.40. 1775°C-5b-2s sinterlenmiş (a) Yavaş ve (b) hızlı soğutulmuş numunelerin mikroyapı görüntüleri (20KX büyütme)

Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde yavaş soğutulmuş numunelerde biraz daha fazla gözenek olduğu görülmektedir.



Şekil 6.41. Yavaş ve hızlı soğutulmuş numunelerin ısı difüzivitelerinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.41’deki, hızlı ve yavaş soğutulmuş numunelere ait ısı difüzivite eğrilerinde görüldüğü gibi yavaş soğutma sonucu elde edilen ısı difüzivite daha düşüktür.

Deneysel sonuçlar incelendiğinde yavaş soğutma ile ısı difüzivitenin az da olsa olumsuz etkilendiği görülmüştür. Yavaş soğutulmuş numunelerin yoğunluğu daha düşük olup, ısı iletkenlik değerleri de daha düşüktür. Mikroyapı görüntülerinden de görüldüğü gibi yavaş soğutulmuş numunelerdeki gözenek miktarı biraz daha fazladır. Gözenek miktarı ve yoğunluk sonuçları etkilemiştir.

Literatürde de gözeneklerin ısı iletkenliği düşürdüğü, gözenek arttıkça ısı kapasitenin düştüğü buna ek olarak gözenegin tane tane temasını azaltarak ısı iletkenliği düşürdüğü belirtilmiştir. Porların saçılma merkezi olarak davrandıkları, por-bünye arasındaki kırılma indisi farkından dolayı iletimin azaldığı, etkin ortalama serbest yol uzunluğunun azaldığı ifade edilmiştir [14].

Yavaş soğutma uygulanan numunelerin XRD paternlerinde daha yüksek şiddette piroksen kristalin fazı gözlenmiştir. Kristalizasyon ısı difüziviteyi olumsuz etkilemiştir. Ayrıca mikroyapı görüntülerinden de görüldüğü gibi ikincil fazların boyutları ve dağılımları farklıdır. Sinterlenmiş seramiklerin ısı iletkenliğinde tane sınır film kalınlığı, tane sınır fazı ve ikincil fazların türü ve miktarının ısı iletkenliği etkilediği bilinmektedir [38].

Sinterlenmiş numunelerde ikincil fazların dağılımı homojen değildir. Bu durumda kompozit temelli bir yaklaşım düşünülebilir. Kompozitlerde ısı iletkenlik, faz miktarına, düzenlenmeye ve her bir fazın ısı iletkenliğine bağlıdır. Kompozit malzemelerde, ikinci faz 1.faza paralel yerleştirilmişse, ısı iletimi daha iyi olur. 2. faz etkisi paralelse yüksek, dikse düşüktür. İkinci faz 1.faza dik yerleştirilmişse, ısı iletimi daha düşük olur. Çok fazlı malzemelerde ise durum daha da karmaşıktır [14].

6.7. Sinterleme Sıcaklığının Isıl Difüzyon Etkisi

Bu kısımda, sinterleme sıcaklığının mikroyapı ve ısı difüzyon etkisi incelenmiştir. Çalışmada kullanılan Si_3N_4 tozunun özellikleri Çizelge 5.1’de, diğer hammaddelerin özellikleri ise Çizelge 5.2’de verilmiştir. Kompozisyonlar Bölüm 5’de anlatıldığı şekilde hazırlanmıştır.

Maliyeti azaltmak amacıyla daha ucuz olan Silzot tozu kullanılmadan önce, uygun sinterleme koşullarını belirlemek amacıyla, UBE tozu kullanılarak hazırlanan numunelere (UY77), 1650°C, 1700°C ve 1750°C’de, 1 bar azot gaz basıncı altında 2 saat süreyle basınçsız sinterleme uygulanarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca, 6 saat öğütülmüş Silzot tozu ile hazırlanan Y_2O_3 ve Yb_2O_3 ilaveli numuneler, 1775°C ve 1900°C’de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat basınçlı sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu ile hazırlanan Y_2O_3 ilaveli numuneler ise ilaveten 2000°C’de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır.

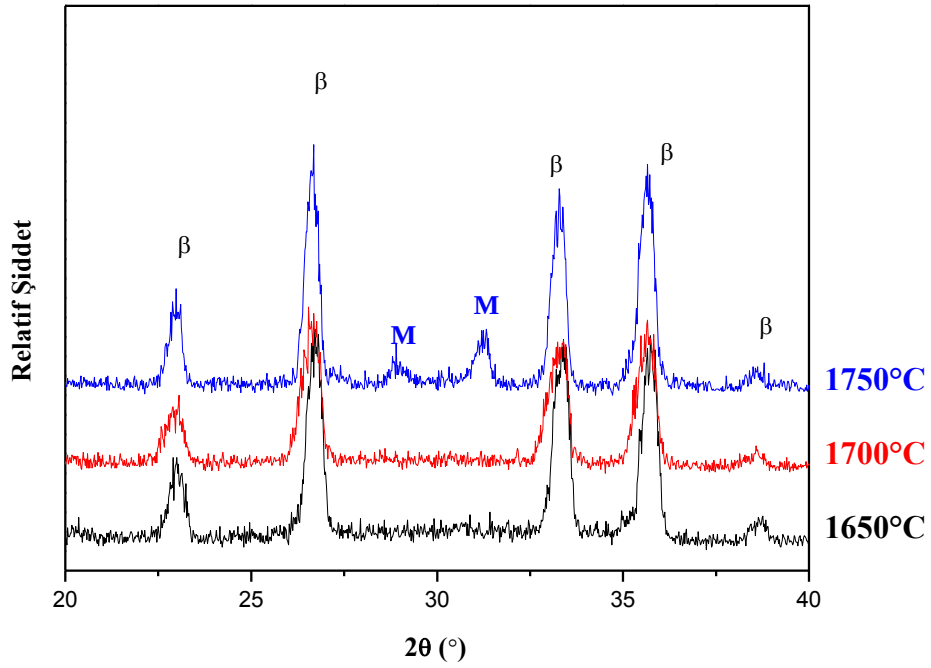
6.7.1. Yoğunluk ve faz karakterizasyonu sonuçları

UBE tozu ile hazırlanarak, 1650°C, 1700°C ve 1750°C’de, 1 bar azot gaz basıncı altında 2 saat basınçsız sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları Çizelge 6.14’de, XRD paternleri ise Şekil 6.42’de verilmiştir.

Çizelge 6.14. UBE tozu ile hazırlanarak, 1650°C, 1700°C ve 1750°C’de, 1 bar azot gaz basıncı altında 2 saat basınçsız sinterlenmiş Y_2O_3 ilaveli numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları

Numune Kodu *	Sinterleme Koşulları	Yoğunluk (g/cm^3)	%A.P.	%A.K.	Oluşan İkincil Fazlar
UY77	1650°C-1b-2s	3,06	0,22	7,9	-
UY77	1700°C-1b-2s	3,07	0,22	8,3	-
UY77	1750°C-1b-2s	3,10	2,19	10,2	M

* UY77 kodu, UBE tozuyla hazırlanarak sinterlenmiş Y_2O_3 ilaveli numuneleri belirtmektedir.



Şekil 6.42. UBE tozu ile hazırlanarak, 1650°C, 1700°C ve 1750°C’de 1 bar azot gaz basıncı altında 2 saat basınçsız sinterlenmiş Y_2O_3 ilaveli numunelerin XRD paternleri (M: Melilit ($Y_2Si_3O_3N_4$))

XRD sonuçlarından (Şekil 6.42) anlaşılabacağı üzere, 1700°C’nin üzerindeki sinterleme sıcaklıklarında melilit kristal fazı oluşmaktayken, düşük sıcaklıklarda kristal faz oluşumuna rastlanmamıştır.

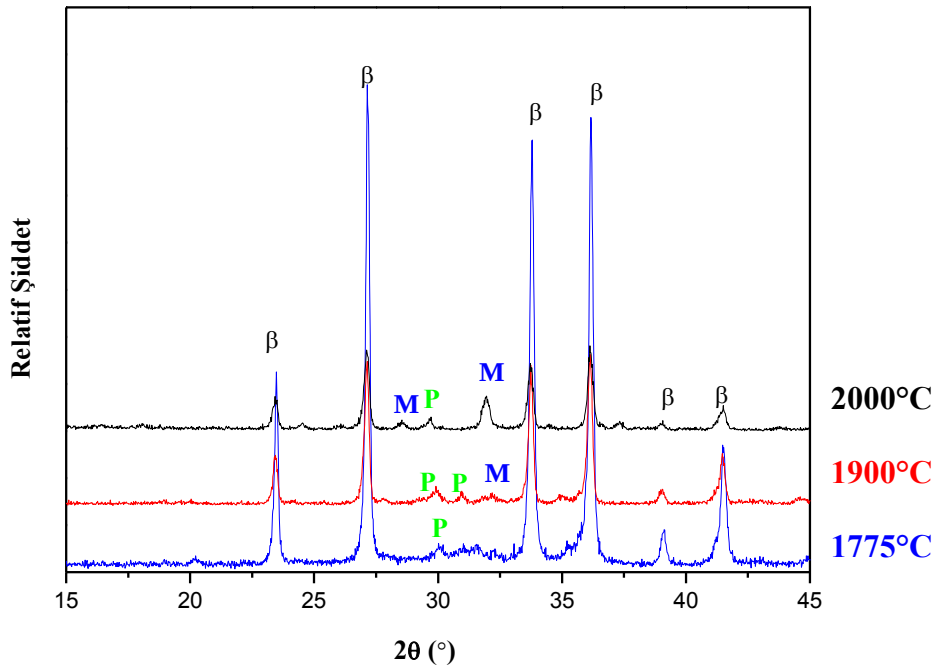
Çizelge 6.14’deki yoğunluk değerleri incelendiğinde, basınçsız sinterleme için yüksek bir sıcaklık olan (ağırlık kaybından anlaşılabacağı üzere) 1750°C’de bile hedef yoğunluk olan $\sim 3,2 \text{ gr/cm}^3$ değerinin çok altında bir yoğunluk elde edilmiştir.

Yukarıda bahsi geçen sebeplerden dolayı, 6 saat öğütölmüş Silzot tozu ile hazırlanan Y_2O_3 ilaveli numuneler daha yüksek sıcaklıklarda (1775°C, 1900°C ve 2000°C) ve daha yüksek basınç altında (5 bar azot gaz basıncı) 2 saat süreyle sinterlenmiştir. Bu numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları Çizelge 6.15’de XRD paternleri ise Şekil 6.43’de verilmiştir.

Çizelge 6.15. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu ile hazırlanarak, 1775°C, 1900°C ve 2000°C’de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş, Y_2O_3 ilaveli numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları

Numune Kodu *	Sinterleme Koşulları	Yoğunluk (g/cm^3)	%A.P.	%A.K.	XRD
SY77-6	1775°C-5b-2s	3,24	0,58	3,20	P,M
SY77-6	1900°C-5b-2s	3,27	0,21	5,68	P,M
SY77-6	2000°C-5b-2s	3,21	2,29	19,76	P, M (çok)

* SY77-6 kodu, 6 saat öğütülmüş Silzot tozuyla hazırlanarak sinterlenmiş Y_2O_3 ilaveli numuneleri belirtmektedir.



Şekil 6.43. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu ile hazırlanarak, 1775°C, 1900°C ve 2000°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş, Y_2O_3 ilaveli numunelerin XRD paternleri (P: Piroksen ($MgYSi_2O_5N$), M: Melilit ($Y_2Si_3O_3N_4$))

UBE tozuna göre daha yüksek sıcaklıkta sinterlenmesine rağmen kullanılan basıncın yükselmesi nedeniyle ağırlık kayıpları azalmış ve istenen yoğunluklara 1775°C ve 1900°C’de ulaşılmıştır. 2000°C’de yoğunluğun düşmesinin sebebinin ise basıncın yetersiz kalmasından dolayı olduğu düşünülmektedir.

UBE tozu kullanıldığında 1750°C’de melilit fazı oluşurken, 6 saat öğütülmüş Silzot tozu kullanıldığında 1775°C’de piroksen ve melilit fazlarının oluşmasının sebebi, uygulanan 5 bar basınç nedeniyle meydana gelen ağırlık kayıplarındaki (özellikle Mg) azalma olabilir.

SEM-EDX analizi sonuçlarından, yüksek sıcaklıklarda Mg yüzdesinin azaldığı saptanmıştır. Bu sonuçtan, Mg’nin buharlaşmış olduğu ve bunun ağırlık kaybını arttırdığı söylenebilir. Piroksen fazı Mg içeren bir faz olup XRD sonuçlarında da görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığı arttıkça bu fazın pik şiddeti azalmıştır.

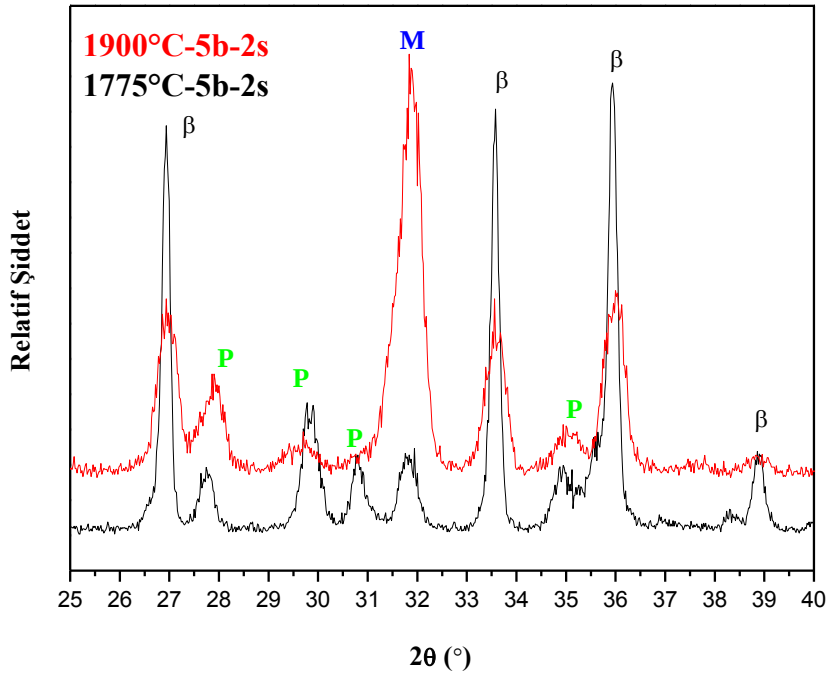
6 saat öğütülmüş Silzot tozu ile hazırlanarak 1775°C ve 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş Yb₂O₃ ilaveli numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları Çizelge 6.16’da, XRD paternleri ise Şekil 6.44’de verilmiştir.

Çizelge 6.16. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu kullanılarak hazırlanarak, 1775°C ve 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında, 2 saat sinterlenmiş Yb₂O₃ ilaveli numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları

Numune Kodu	Sinterleme Koşulları	Yoğunluk (g/cm ³)	%A.P.	%A.K.	XRD
SYb77	1775°C-5b-2s	3,48	0,47	5,45	P(çok),M
SYb77	1900°C-5b-2s	3,51	0,35	10,68	P,M (çok)

* SYb77 kodu, 6 saat öğütülmüş Silzot tozuyla hazırlanarak sinterlenmiş Yb₂O₃ ilaveli numuneleri belirtmektedir.

Teorik yoğunluk verilmediği için daha sonra verilecek olan elektron mikroskobu görüntüleri porozite için bize yön gösterecektir.



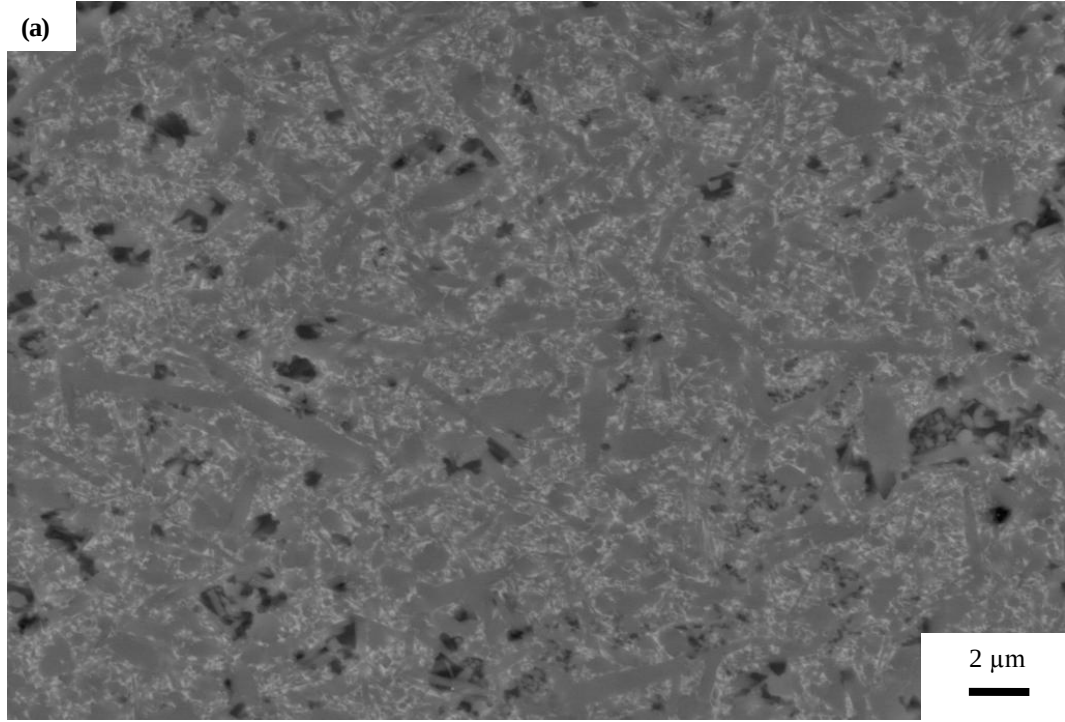
Şekil 6.44. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu ile hazırlanarak, 1775°C ve 1900°C’de, 5bar azot gaz basıncı altında 2saat sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerin XRD paternleri (P: Piroksen ($\text{MgYbSi}_2\text{O}_5\text{N}$), M: Melilit ($\text{Yb}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$))

XRD analizinde (Şekil 6.44), 1775°C’de piroksen ve melilit fazları görülmüş, 1900°C’de ise melilit fazının miktarı oldukça artmıştır. Bunun nedeni yüksek sıcaklıkta azotun difüzyonunun artmasıdır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta Mg sistemden uzaklaşmıştır.

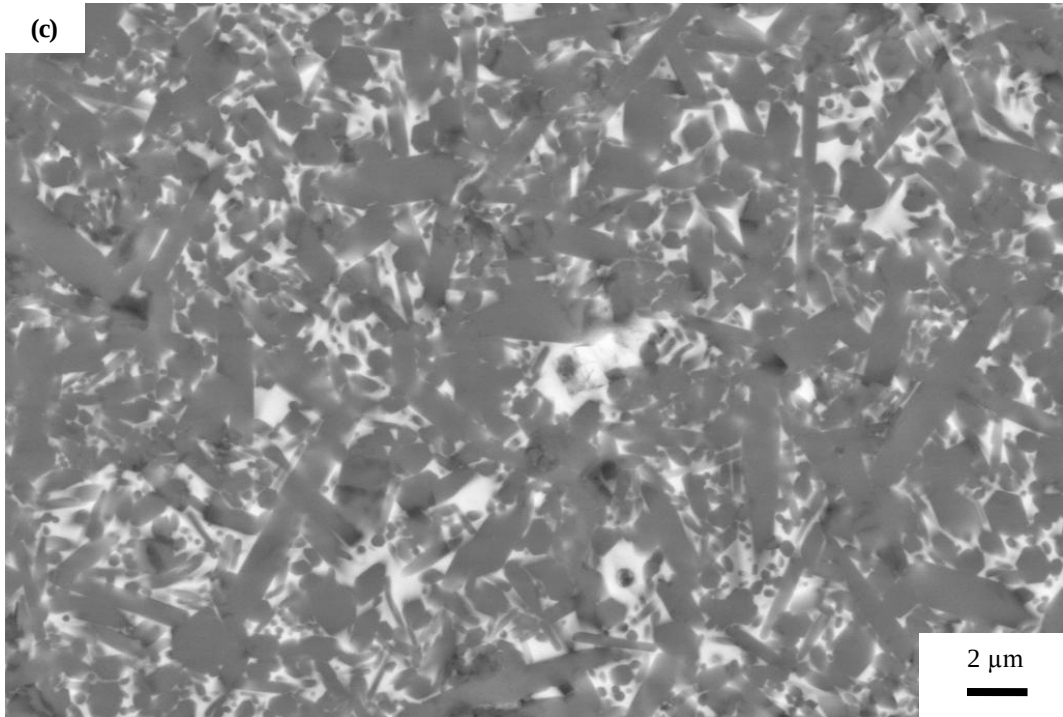
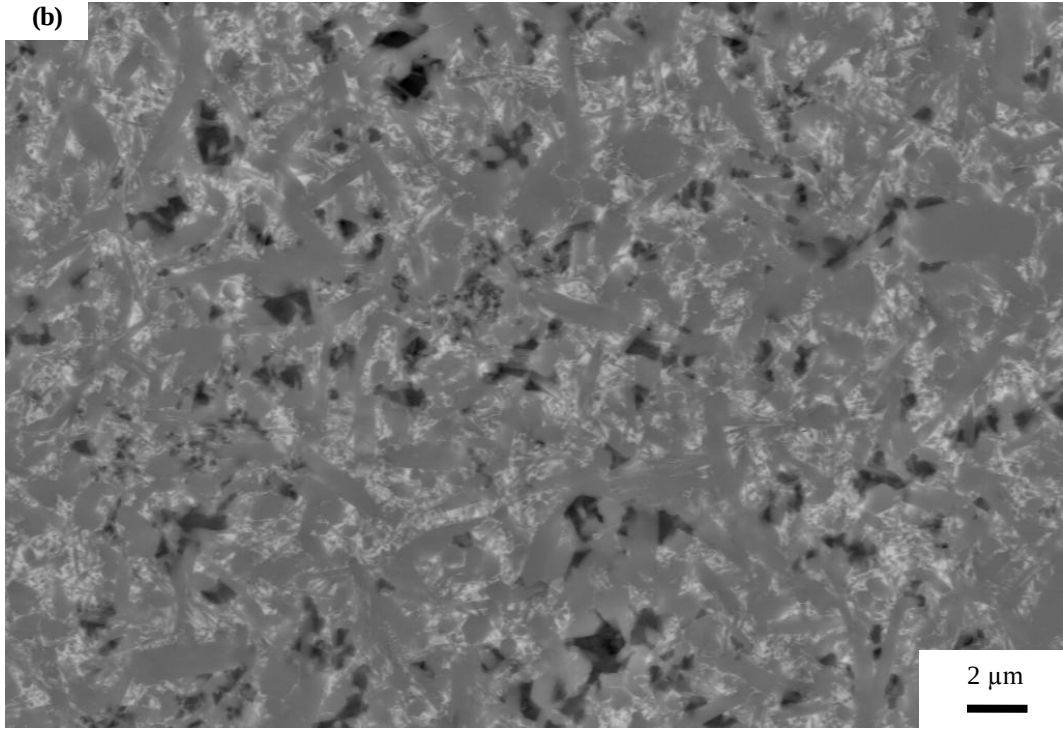
Aynı sıcaklıklarda Y sistemine göre Yb ilavesi durumunda oluşan kristalin fazların miktarı çok daha fazladır. Literatürde de [52], Yb_2O_3 , Y_2O_3 ’e göre kristalizasyona daha meyilli olduğu belirtilmiştir. Bu sonuç, literatürle paralellik göstermektedir.

6.7.2. Mikroyapısal karakterizasyon sonuçlar

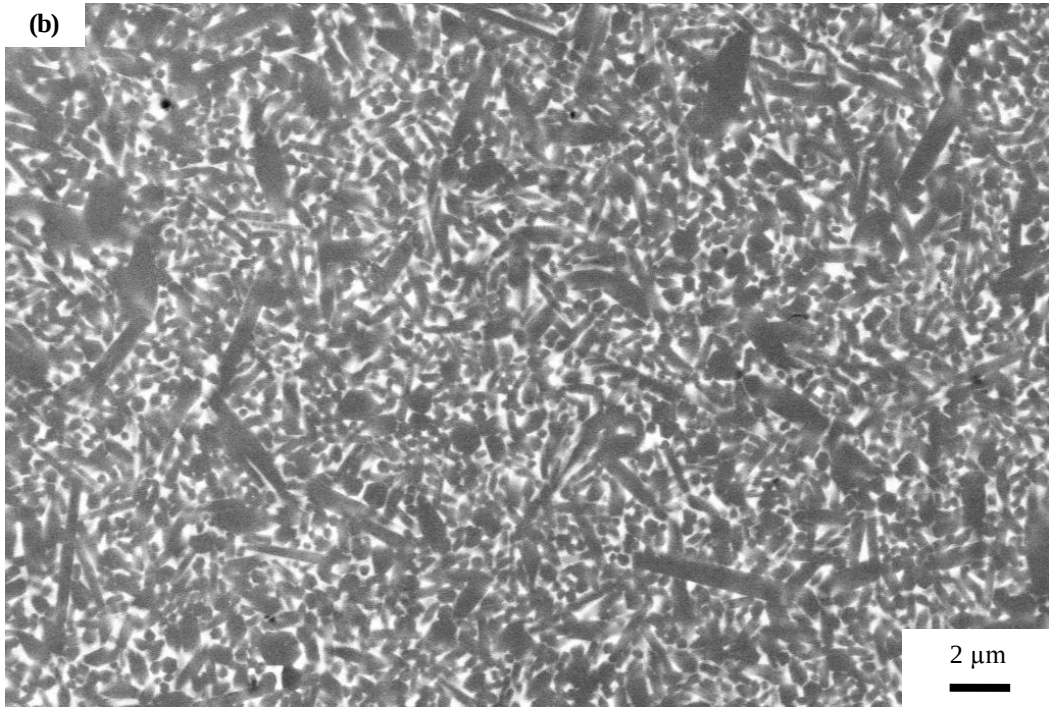
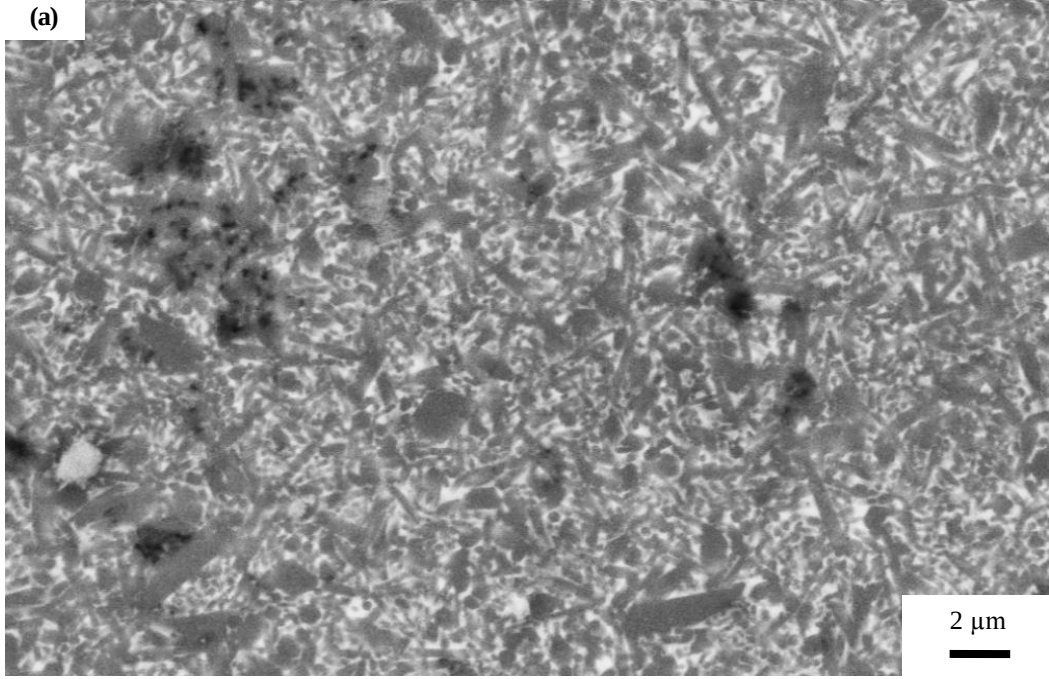
Sıcaklık etkisini incelemek için çalışılan tüm numunelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 6.45-47’de verilmiştir. Şekil 6.45’de UBE tozu ile hazırlanarak, 1650°C, 1700°C ve 1750°C’de 1 bar azot gaz basıncı altında 2 saat basınçsız sinterlenmiş Y_2O_3 ilaveli numunelerin mikroyapı görüntülerinden görüldüğü üzere sinterleme sıcaklığı arttıkça tane boyutu irileşmektedir. Sinterleme sıcaklığı 1750°C iken gözenek miktarının oldukça azaldığı da görülmektedir (Şekil 6.45 c). Aynı zamanda numunenin yoğunlaştığı da anlaşılmaktadır.



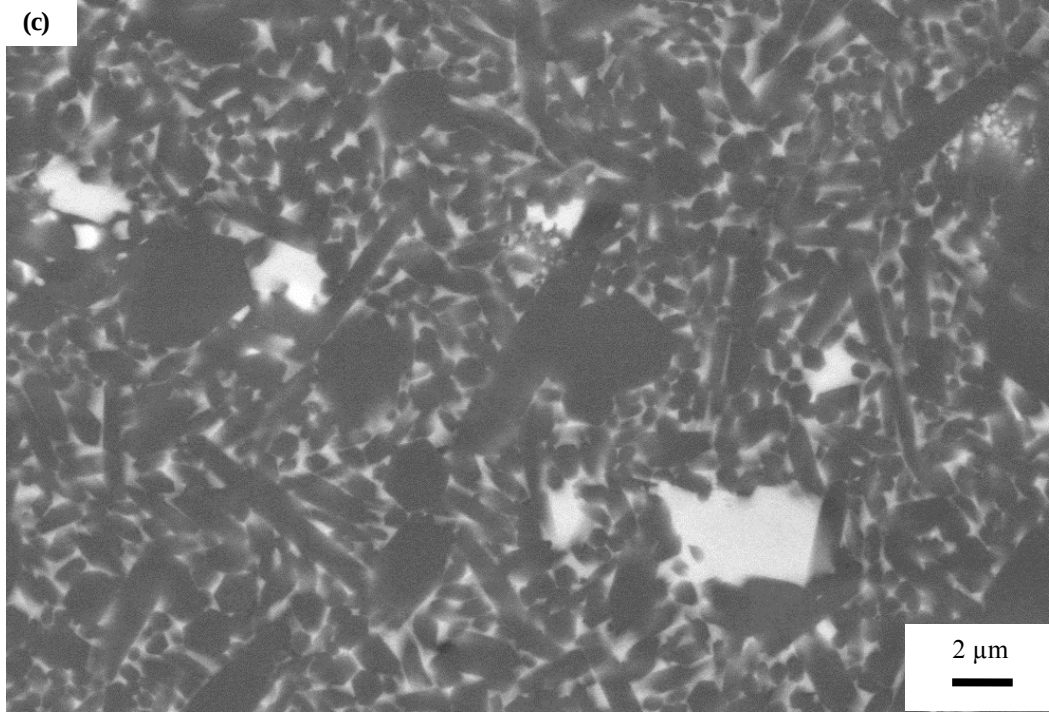
Şekil 6.45. UBE tozu ile hazırlanarak, (a) 1650°C, (b) 1700°C ve (c) 1750°C’de 1 bar azot gaz basıncı altında 2 saat basınçsız sinterlenmiş, Y_2O_3 ilaveli, numunelerin mikroyapı görüntüleri



Şekil 6.45. (Devam) UBE tozu ile hazırlanarak, (a) 1650°C, (b) 1700°C ve (c) 1750°C’de 1 bar azot gaz basıncı altında 2 saat basınçsız sinterlenmiş, Y_2O_3 ilaveli, numunelerin mikroyapı görüntüleri



Şekil 6.46. 6 saat öğütülmüş Silzot tozuyla hazırlanarak, (a) 1775°C, (b) 1900°C ve (c) 2000°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş Y_2O_3 ilaveli numunelerin mikroyapı görüntüleri

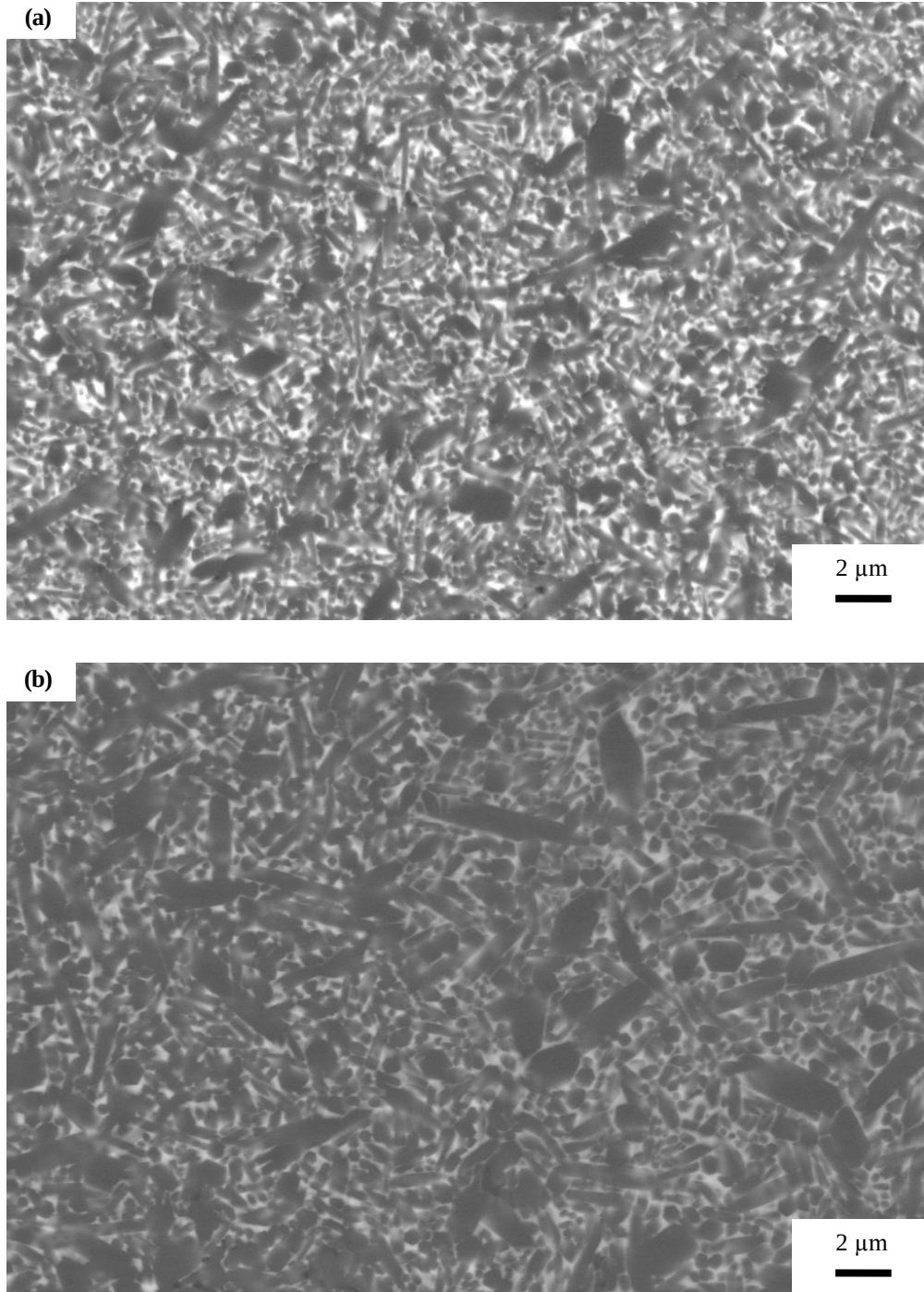


Şekil 6.46. .(Devam) 6 saat öğütülmüş Silzot tozuyla hazırlanmış, (a) 1775°C, (b) 1900°C ve (c) 2000°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş Y_2O_3 ilaveli numunelerin mikroyapı görüntüsü

Şekil 6.46’da Silzot tozu ile hazırlanarak, 1775°C, 1900°C ve 2000°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat basınçlı sinterlenmiş Y_2O_3 ilaveli numunelerin mikroyapı görüntülerinden görüldüğü üzere, 5 bar basınç altında benzer sıcaklıkta Silzot tozuyla üretilen numunenin (Şekil 6.46 a) tane boyutunun, UBE tozuyla üretilen numuneye göre çok daha düşük olduğu ve numunenin tam yoğunlaşmadığı görülmektedir.

Sıcaklık 1900°C olduğunda yapıda gözenek miktarı yok denecek kadar azalmıştır (Şekil 6.46 b). Sinterleme sıcaklığı 2000°C olduğunda ise gözeneksiz fakat daha yüksek tane büyümesine sahip mikroyapı elde edilmiştir.

6 saat öğütülmüş Silzot tozu kullanılarak hazırlanarak 1775°C ve 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerin mikroyapı görüntüleri ise, Şekil 6.47’de verilmiştir.



Şekil 6.47. 6 saat öğütülmüş Silzot tozuyla hazırlanmış, (a) 1775°C ve (b) 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş, Yb_2O_3 ilaveli numunelerin mikroyapı görüntüleri

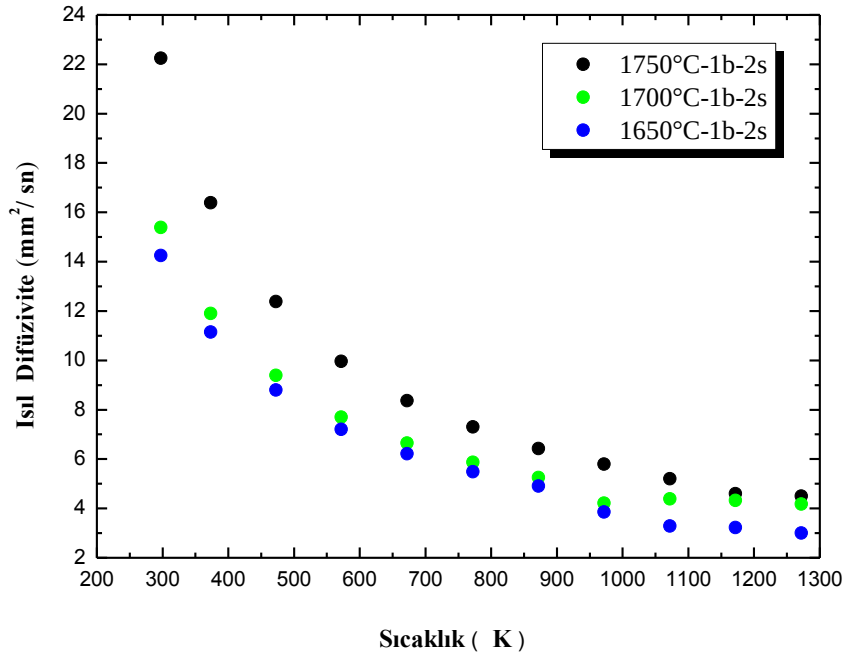
Silzot tozu ile hazırlanarak, 1775°C ve 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat basınçlı sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerin mikroyapı

görüntülerinden görüldüğü üzere (Şekil 6.47), her iki sıcaklık için yüksek yoğunluklu malzemeler üretilmiştir. Bu görüntüler daha önce Çizelge 6.16’da verilen yoğunluk değerlerini de doğrulamaktadır. Sinterleme sıcaklığı 1900°C’ye çıkarıldığında, bir miktar tane büyümesine neden olmuştur.

1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş Y_2O_3 ve Yb_2O_3 ilaveli numunelerin EDX analizinde Mg miktarının azaldığı tespit edilmiştir. EDX analizleriyle incelenmiş numunelerin deneysel sonuçları, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş Si_3N_4 seramiklerin mikroyapısının tane sınır fazı ve tanelerde farklı bileşimlere sahip olduğunu göstermiştir.

6.7.3. Isıl difüzyon sonuçları

UBE tozu kullanılarak hazırlanarak, 1650°C, 1700°C ve 1750°C’de 1bar azot gaz basıncı altında 2 saat basınçsız sinterleme yapılmış numunelerin ısı difüzyonlarının sıcaklıkla değişimleri Şekil 6.48’de, ısı difüzyon ve ısı iletkenlik sonuçları ise Çizelge 6.17’de verilmiştir.



Şekil 6.48. UBE tozu kullanılarak hazırlanarak 1650°C, 1700°C ve 1750°C’de 1bar azot gaz basıncında 2 saat basınçsız sinterlenmiş, Y_2O_3 ilaveli numunelerin ısı difüzyonlarının sıcaklıkla değişimleri

Şekil 6.48’de görüldüğü üzere, oda sıcaklığında 1650°C ve 1700°C sinterleme sıcaklığı için ısıl difüzivite değeri yaklaşık 14-16 mm²/sn iken, 1750 °C sinterleme sıcaklığı için bu değer 22,24 mm²/sn olarak ölçülmüştür. Isıl iletkenlik değerleri ise 1650°C ve 1700°C sinterleme sıcaklıkları için sırasıyla, 30,53 ve 33,05 W/mK olarak ölçülmüşken, 1750°C sinterleme sıcaklığı için 48,26 W/mK olarak ölçülmüştür.

Daha önce verilmiş olan yoğunluk, XRD ve SEM sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, en yoğun ve en iri taneye sahip olan 1750°C’de sinterlenmiş numunede, en yüksek ısıl difüzivite ve ısıl iletkenlik değeri elde edilmiştir.

Ayrıca önceki kısımlarda yapılan XRD analizlerinde de görüldüğü üzere 1650°C ve 1700°C sinterleme sıcaklıklarında ikincil kristalin fazlar görülmezken, 1750°C sinterleme sıcaklığı için melilit ikincil fazı oluşumu görülmüştür.

Isıl difüzivitenin en yüksek olmasının sebebi yoğunluk ve tane irileşmesi olabileceği gibi, kristalin fazın sadece bu numunede olması sebebiyle kesin bir yorum yapılamaz. Ancak 1650°C ve 1700°C sinterleme sıcaklıkları baz alındığında artan sinterleme sıcaklığıyla ısıl difüzivitenin ve ısıl iletkenliğin arttığı belirlenmiştir.

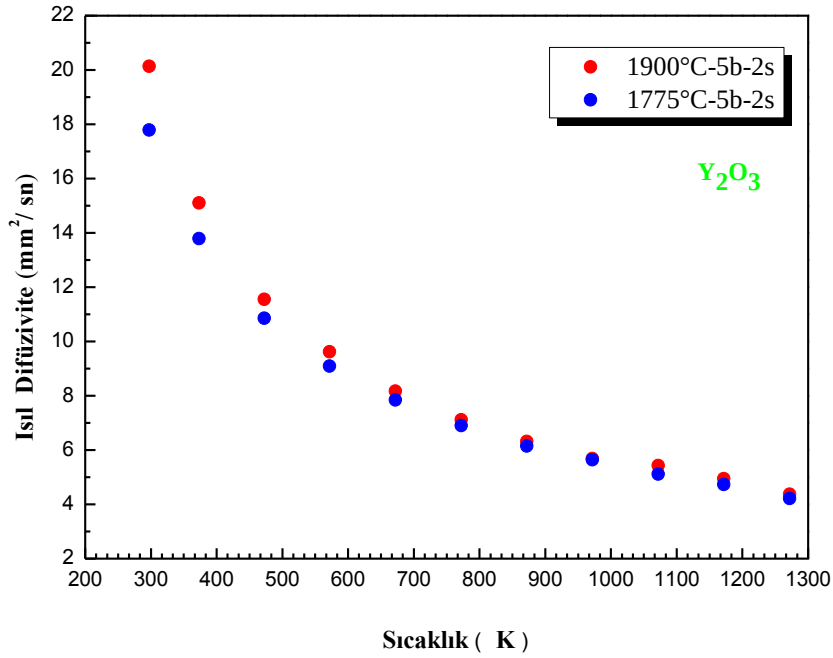
Çizelge 6.17. UBE tozu kullanılarak hazırlanarak, 1650°C, 1700°C ve 1750°C’de basınçsız sinterlenmiş Y₂O₃ ilaveli numunelerin, ısıl difüzivite ve ısıl iletkenlik sonuçları

Numune Kodu	Sinterleme Koşulu	Yoğunluk (g/cm ³)	%A.P.	%A.K.	Isıl Difüzivite (mm ² /sn)	Isıl iletkenlik (W/mK)
UY77	1650°C-1b-2s	3,06	0,22	7,9	14,25	30,53
UY77	1700°C-1b-2s	3,07	0,22	8,3	15,38	33,05
UY77	1750°C-1b-2s	3,1	2,19	10,2	22,24	48,26

6 saat öğütülmüş Silzot tozu kullanılarak hazırlanarak, 1775°C ve 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş, Y₂O₃ ilaveli numunelerin ısıl difüzivitelerinin sıcaklıkla değişimleri Şekil 6.49’da, yoğunluk ve ısıl iletkenlik sonuçları ise Çizelge 6.18’de verilmiştir. Şekil 6.49’da ve Çizelge 6.18’de görüldüğü gibi, 1900°C’de sinterlenmiş numunelerin oda sıcaklığındaki

ısıl difüzyon değerleri, 1775°C’de sinterlenmiş numunelere göre daha yüksektir. Isıl difüzyon değerleri artan ölçüm sıcaklığına bağlı olarak azalmaktadır. Ancak her bir ölçüm sıcaklığında fark azalmakla birlikte, 1900°C’de sinterlenmiş numunelerin ısıl difüzyonları 1775°C’de sinterlenmiş numunelere göre daha yüksektir.

Şekil 6.50’de 6 saat öğütülmüş Silzot tozu kullanılarak hazırlanarak, 1775°C, 1900°C ve 2000°C’de sinterlenmiş Y_2O_3 ilaveli numunelerin ısıl iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimleri ve Çizelge 6.19’da ise, ısıl difüzyon ve ısıl iletkenlik sonuçları verilmiştir.

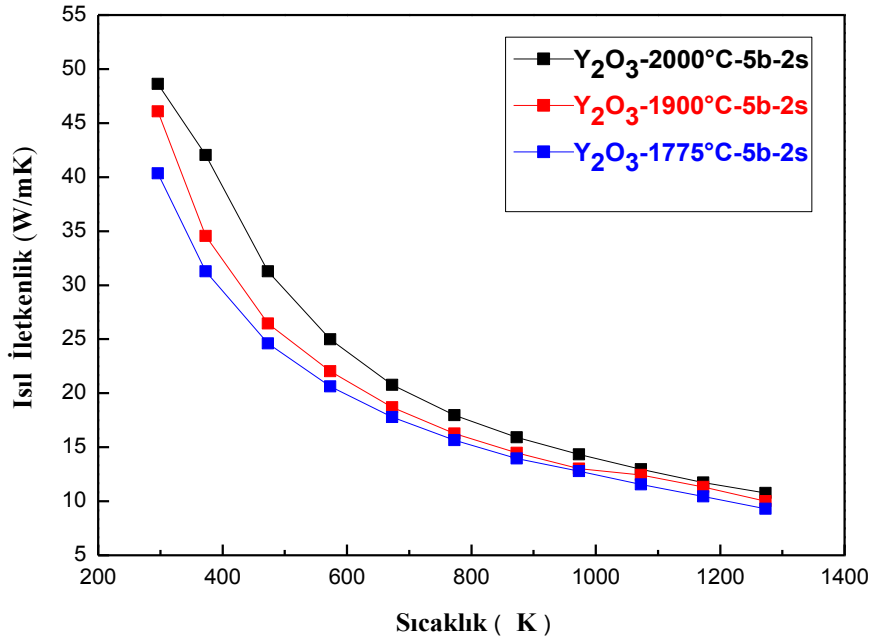


Şekil 6.49. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu kullanılarak, 1775°C ve 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş, Y_2O_3 ilaveli numunelerin ısıl difüzyonlarının sıcaklıkla değişimleri

1900°C ve 1775°C’de sinterlenmiş numunelerin XRD paternlerine göre oluşan kristalin fazların cinsi ve miktarı benzer olmasına rağmen 1900°C’de daha iyi ısıl difüzyon (Şekil 6.49) elde edilmesinin sebebi tane büyümesi ve artan yoğunluktur.

Çizelge 6.18. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu kullanılarak, 1775°C ve 1900°C’de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin ısı difüzivite ve ısı iletkenlik sonuçları

Numune	Sinterleme Koşulu	Yoğunluk (g/cm ³)	%A.P.	%A.K.	Isıl Difüzivite (mm ² /sn)	Isıl İletkenlik (W/mK)
SY77-6	1775°C-5b-2s	3,24	0,58	3,20	17,79	40,35
SY77-6	1900°C-5b-2s	3,27	0,21	5,68	20.13	46,08



Şekil 6.50. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu kullanılarak hazırlanarak, 1775°C, 1900°C ve 2000°C’de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin ısı iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimleri

2000°C’de sinterlenmiş numunelerin ısı iletkenlik sonuçları diğer sinterleme sıcaklıklarında sinterlenmiş numunelerle karşılaştırıldığında, oda sıcaklığındaki ısı iletkenlik sonuçlarının yaklaşık 50W/mK değerine kadar arttığı görülmektedir. Artan sıcaklığa bağlı ölçümlerde, 2000°C’de sinterlenmiş numune yine daha yüksek ısı iletkenlik göstermektedir.

Çizelge 6.19. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu kullanılarak hazırlanarak 1775°C, 1900°C ve 2000°C’de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş Y₂O₃ ilaveli numunelerin, ısı difüzivite ve ısı iletkenlik sonuçları

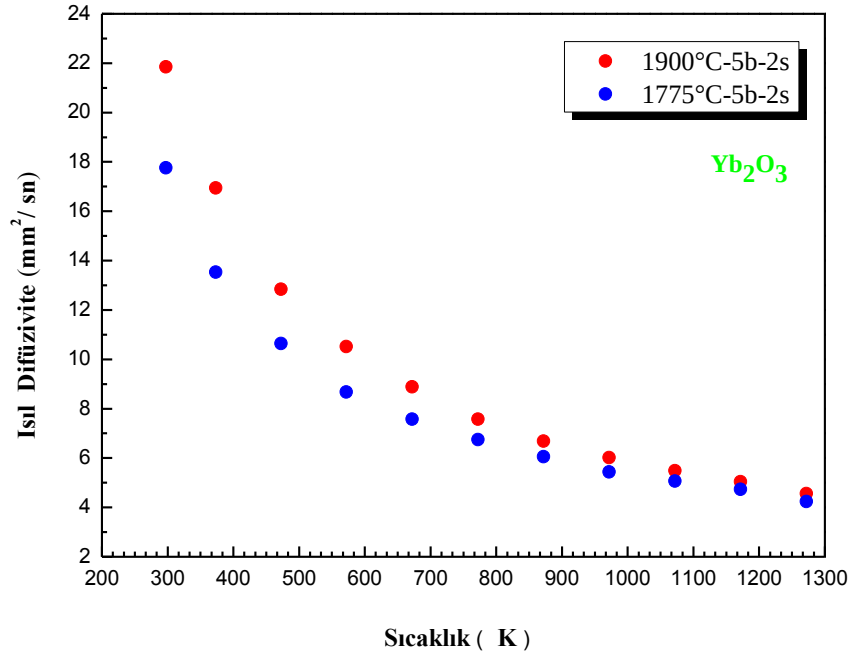
Numune Kodu	Sinterleme. Koşulu	Yoğunluk (g/cm ³)	%A.P.	%A.K.	Isıl Difüzivite (mm ² /sn)	Isıl İletkenlik (W/mK)
SY77-6	1775°C-5b-2s	3,24	0,58	3,20	17,79	40,35
SY77-6	1900°C-5b-2s	3,27	0,21	5,68	20,13	46,08
SY77-6	2000°C-5b-2s	3,21	2,29	19,76	21,64	48,63

Önceki kısımda yapılan mikroyapı analizlerinde, 1775°C’de bölgesel gözenekler mevcut olduğundan dolayı, ısı difüzivite ve ısı iletkenlikte en düşük değerler elde edilmiştir. 1900°C’de ise mikroyapıda gözenek gözlenmemiştir. Fakat 2000°C’de sinterlenmiş numunenin bulk yoğunluğu, buharlaşmadan dolayı çok az bir miktarda düşmüş ve taneler büyümüş olup, XRD analizinde piroksene ek olarak melilit ikincil kristalin fazı görülmüştür. Bu sebeplerin üçü bir arada düşünüldüğünde ve ısı iletkenliğinin yoğunluğun bir fonksiyonu olduğu göz önüne alındığında, 2000°C’de sinterlenmiş numunenin yoğunluğu düşük çıkmasına rağmen ısı iletkenliğinin daha yüksek çıkması tane büyümesiyle açıklanabilir.

6 saat öğütülmüş başlangıç tozlar kullanılarak hazırlanmış, 1775°C ve 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş Yb₂O₃ ilaveli numunelerin ısı difüzivitelerinin sıcaklıkla değişimleri Şekil 6.51’de, ısı difüzivite ve ısı iletkenlik sonuçları ise Çizelge 6.20’de, verilmiştir.

Çizelge 6.20. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu kullanılarak hazırlanmış, 1775°C ve 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş Yb₂O₃ ilaveli numunelerin ısı difüzivite ve ısı iletkenlik sonuçları

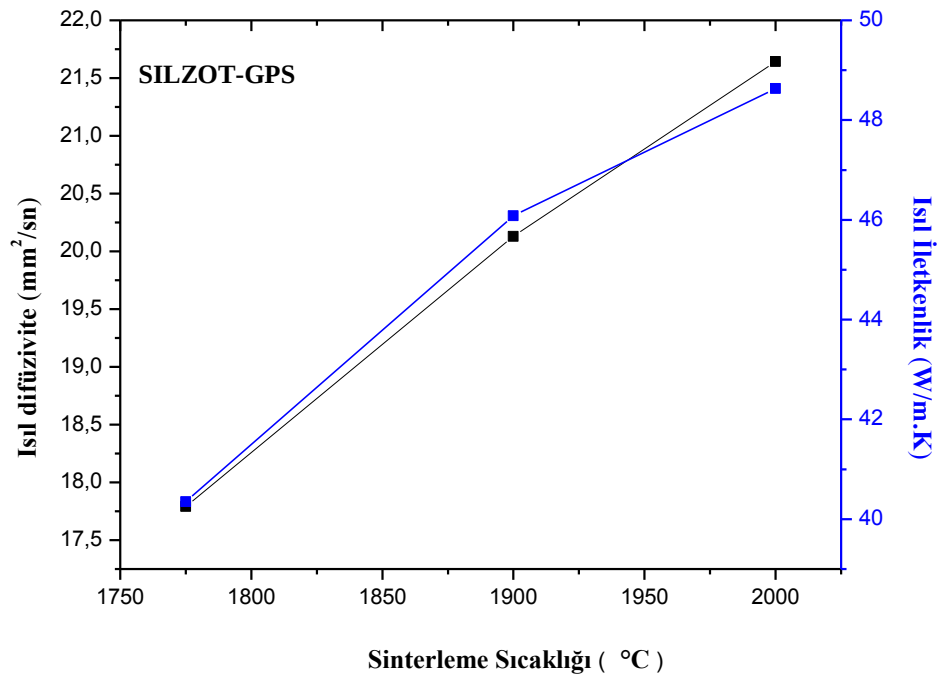
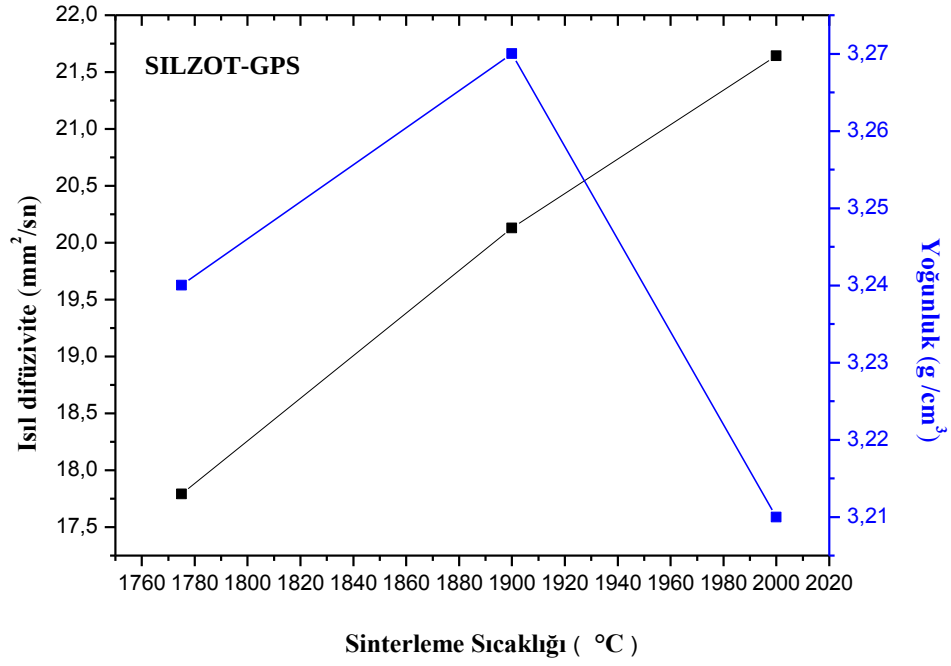
Numune Kodu	Sinterleme Koşulları	Yoğunluk (g/cm ³)	%A.P.	%A.K.	Isıl Difüzivite (mm ² /sn)	Isıl İletkenlik (W/mK)
SYb77	1775°C-5b-2s	3,48	0,47	5,45	17,76	43,26
SYb77	1900°C-5b-2s	3,51	0,35	10,68	21,85	53,69



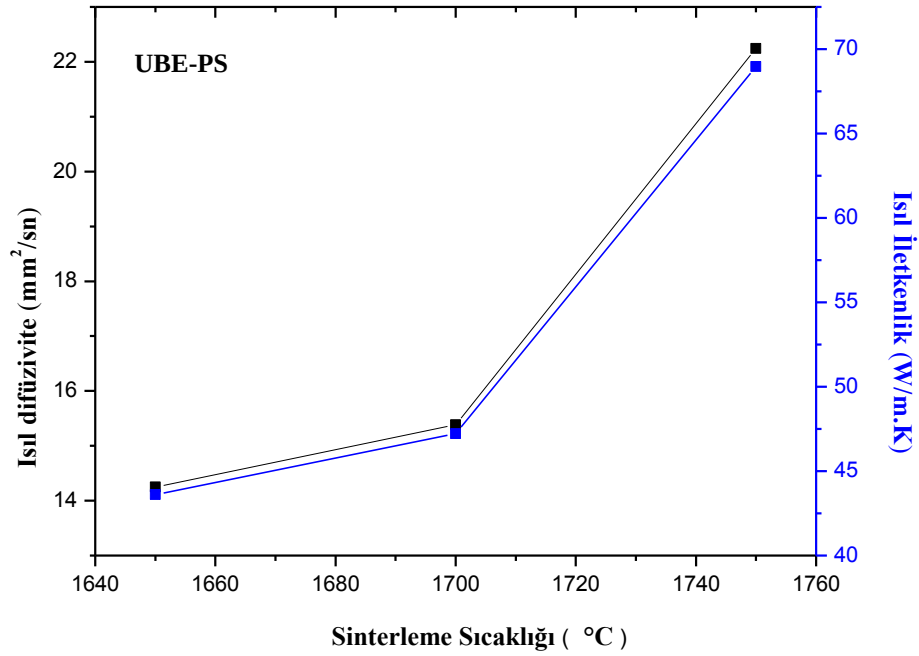
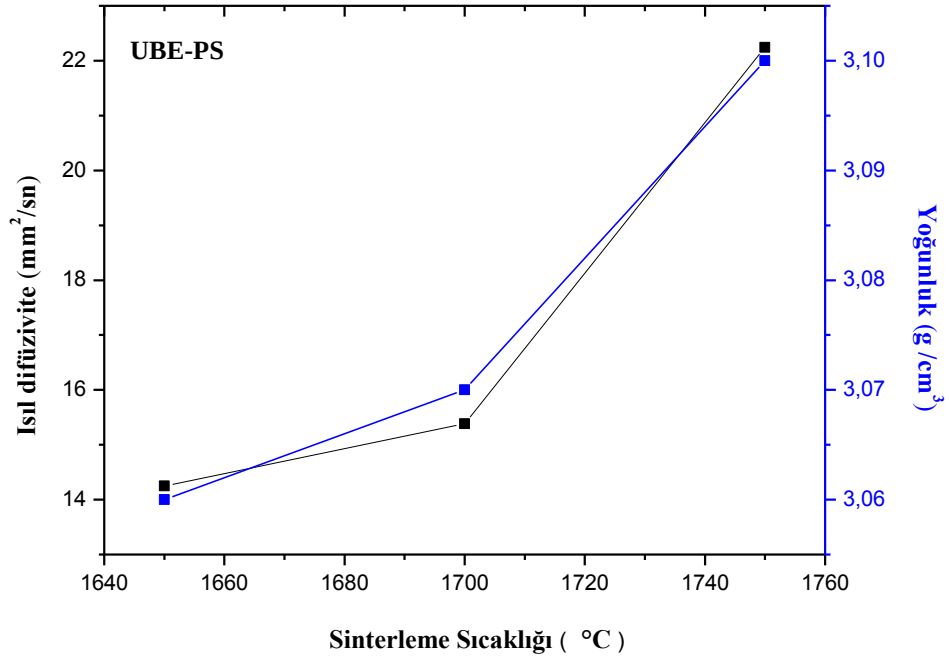
Şekil 6.51. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu kullanılarak hazırlanarak, 1775°C ve 1900°C’de 5 bar, 2 saat sinterlenmiş Yb₂O₃ ilaveli numunelerin ısı difüzivite-sıcaklık eğrileri

6 saat öğütülmüş Silzot tozu kullanılarak hazırlanmış, 1775°C ve 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş Yb₂O₃ ilaveli numunelerin ısı iletkenlik sonuçlarından görüldüğü gibi, 1775°C ve 1900°C’de sinterleme sonrası oda sıcaklığında ısı difüzivite değerleri sırasıyla yaklaşık 18 ve 22 mm²/sn olarak ölçülmüştür. Bu değerler artan sıcaklıkla 4-5 mm²/sn’ye kadar düşmektedir. Oda sıcaklığında ölçülmüş ısı iletkenlik değerinde, kayda değer bir artış görülmüştür. 1900°C’de sinterlenmiş numunenin ısı iletkenliği, 1775°C’de sinterlenmiş numuneye göre yaklaşık % 25 artış göstermiştir. Yapılan XRD analizinde ise 1775°C’de piroksen ve melilit fazı bulunurken, 1900°C’de gözlenen melilit fazının miktarında artış görülmüştür.

Farklı sıcaklıklarda, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin ısı difüzivite, ısı iletkenlik ve yoğunluklarının değişimleri, grafiksel olarak Şekil 6.52’de, farklı sıcaklıklarda, basınçsız sinterlenmiş numunelerin ise, Şekil 6.53’de verilmiştir. Isı iletkenliğin sinterleme sıcaklığı arttıkça arttığı görülmektedir.



Şekil 6.52. 6 saat öğütülmüş Silzot tozu ile hazırlanarak, farklı sıcaklıklarda, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş Y_2O_3 ilaveli numunelerin grafiksel sonuçları



Şekil 6.53. UBE tozu ile hazırlanarak, farklı sıcaklıklarda, 1 bar azot gaz basıncı altında 2 saat basınçsız sinterlenmiş Y_2O_3 ilaveli numunelerin grafiksel sonuçları

Tez çalışmasındaki deneysel sonuçlar, sıcaklığın tane büyümesi üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır.

Daha önce yapılmış bir çalışmada, ısı difüzivitenin sıcaklığa bağlı olarak değişimi incelendiğinde, tane boyutu büyük ve çubuksu olan numunelerde daha yüksek ısı iletkenlik elde edilmiştir [101].

Isı iletkenliğin sıcaklığa bağlı olarak değişimi incelenmiş bir diğer çalışmada da [51], numunelere sıcak izostatik presleme uygulanarak tane büyümesi sağlanmıştır. Isı iletkenlik düşük sıcaklıklarda (4-70K) hızlı bir şekilde artmıştır. ~100 K’de en yüksek değerine ulaşmış ve daha sonra sıcaklık artışıyla beraber ısı difüzivitede azalma meydana gelmiştir. Ancak bu azalış değişik oranlarda olmuştur. Genel olarak oda sıcaklığındaki ısı difüzivite değerleri geniş bir aralıkta değişim göstermiş, sıcaklığın artışıyla birlikte ise ısı difüzivite değerlerindeki bu fark gittikçe azalmıştır.

Tez çalışmasında mikroyapısal gelişim için 1775°C, 1900°C ve 2000°C gibi üç ayrı sıcaklığın seçilmesinde baz alınan Peng ve arkadaşlarının [104] çalışmalarında iki farklı toz, iki farklı sıcaklıkta sinterlenmiştir. 1650-1750°C’de α -SiAlON tanelerinin çubuksu morfolojide büyümeye başladığı ve tane büyümesi için sıcaklık eşiğinin üzerinde, tane büyümesinin çok hızlı gerçekleştiği belirtilmiştir. 1550°C’de sinterlenmiş olan numunede taneler hemen hemen nano boyutta iken 1800°C’de sinterlenmiş olan numunede ise tane boyutu ise mikron mertebesinde gözlenmiştir.

Literatürde yapılan bir başka çalışmada da, α -SiAlON tanelerinin büyüme davranışının sıcaklığa bağlı olduğu ve α -SiAlON oluşumundan hemen sonra çok hızlı şekilde gerçekleştiği, Shen ve arkadaşlarına göre [105], hızlı ısıtma ve yüksek sıcaklıkta sinterleme ile çubuksu tanelerin geliştiği ifade edilmiştir.

Isıtma hızının değişimi ile mikroyapıda meydana gelen değişim, Zhang ve arkadaşlarının [106] yaptığı çalışmalarda da, ısıtma hızının 20’den 60 °C/dak’ya çıktığı durumda da gözlenmiştir.

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında, sinterleme sıcaklığı ile tane büyümesinin arttığı görülmüş ve bu sonuç, yukarıda da anlatıldığı üzere, literatürle örtüşecek şekilde bir kez daha ortaya konmuştur

6.8. Kristalizasyonun Mikroyapı ve Isıl Difüzyon Etkisi

Si_3N_4 seramiklerin, çeşitli işlemler sonrasında mikro yapılarında kristalin fazlar oluşturulabilir, kompozisyonlarında değişiklik yapılabilir ve malzeme özellikleri değiştirilebilir. Sinterlemeden sonra içyapıda bulunan fazlar, bu fazların türü, miktarı ve dağılımı, ısı iletkenliği etkilemektedir. Yb_2O_3 vb ilavelerin sinterleme sonrasında Si_3N_4 seramiklerin taneler arası üçlü nokta bölgelerinde farklı tipte oluşturacağı amorf ve/veya kristalin ikincil fazların incelenmesi, Si_3N_4 seramiklerin ısı iletkenliği açısından önemlidir.

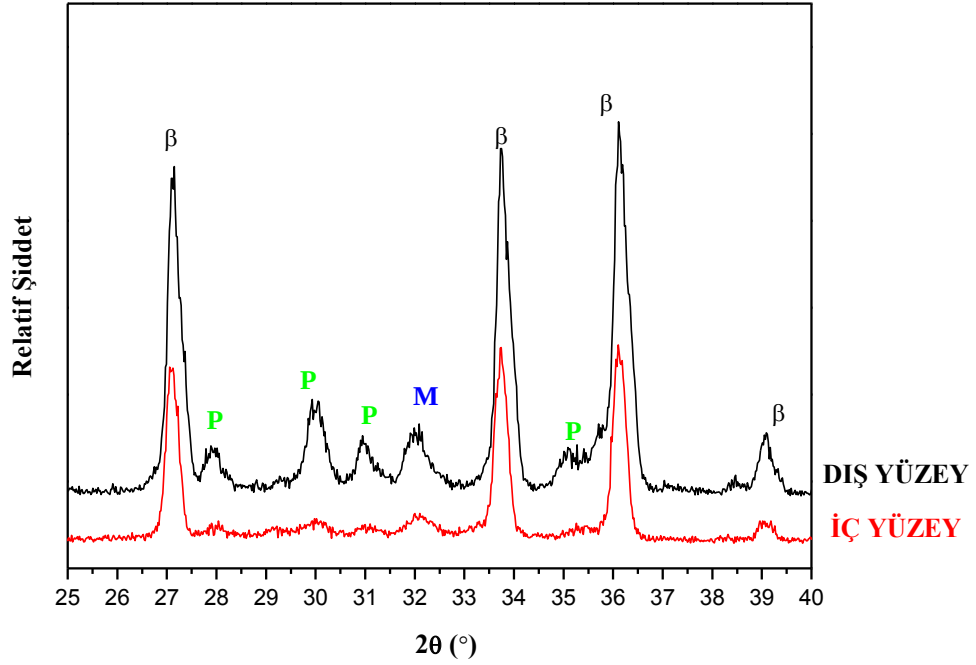
Bu malzemelerde tane sınırı yapılarının tamamen amorf karakterde olduğuna inanılmaktadır. Bu çalışma sonucunda elde edilecek sonuçların yüksek ısı iletkenliğe sahip Si_3N_4 esaslı malzemelerin geliştirilmesinde etkin bir rol oynayacağı ve bu konuda yapılacak çalışmalara ışık tutacağı beklentisi yüksektir.

Sinterleme sonrasında Si_3N_4 seramiklerin mikroyapısında bulunan Si_3N_4 taneleri ve üçlü nokta taneler arası ikincil fazların dağılımlarının mikro boyutta görülebilmesi ve bu fazların kimyasal bileşimlerinin tespit edilmesi amacıyla TEM analizleri yapılabilmesi için ilk önce genel bir fikre sahip olmak için, SEM incelemelerinin yapılması gerekir. Bu nedenle sinterlemeden sonra Si_3N_4 seramiklerin mikroyapısında bulunan $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve üçlü nokta taneler arası ikincil fazların dağılımlarını mikro boyutta görebilmek ve bu fazların kimyasal bileşimleri hakkında genel bir fikre sahip olabilmek için TEM analizi yapılmadan önce SEM analizleri yapılmıştır.

EDX analizi sonuçlarında, üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonu incelendiğinde bu fazlarda gözlenen elementlerin üçlü nokta tane sınırı ikincil kompozisyonundan mı yoksa elektron demetinin numune içerisinde geniş bir hacimden sinyal üretmesiyle bilgi elde edilmesinden dolayı mı olduğunu SEM/EDX analizi ile açıklamak oldukça zordur. Bu nedenlerden dolayı TEM analizlerine ihtiyaç vardır.

6.8.1. Yoğunluk ve faz karakterizasyonu sonuçları

Sinterleme ilavesi olarak Yb_2O_3 kullanılarak hazırlanmış, 1775°C 'de 5 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş disk şeklindeki numunelerin, yüzeye paralel olarak ortasından kesilerek elde edilen numunelerin dış yüzey ve iç yüzeylerinden alınan XRD paternleri Şekil 6.54'de verilmiştir. Sinterleme sonrası elde edilen sonuçlar ise, Çizelge 6.21'de özetlenmiştir.



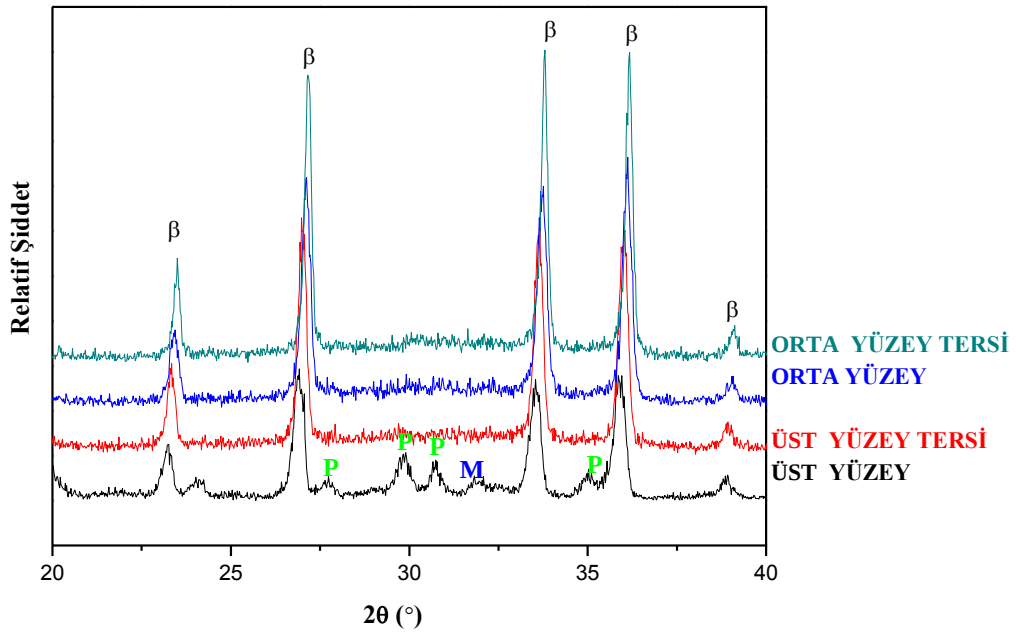
Şekil 6.54. Sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerin dış ve iç yüzeylerinin XRD paternleri (P: Piroksen ($\text{MgYbSi}_2\text{O}_5\text{N}$), M: Melilit ($\text{Yb}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$))

Çizelge 6.21. Yb_2O_3 ilaveli numunenin yoğunluk ve faz analizi sonuçları

Numune Kodu	Sinterleme Koşulu	Yoğunluk (g/cm^3)	%A.P.	%A.K.	XRD
SYb77	1775°C -5b-2s	3,48	0,47	5,45	P, M

XRD paternlerinden görüldüğü gibi numunenin dış yüzeyinde piroksen ve melilit fazlarının yüksek olduğu görülmektedir. Kesilen taraftan alınan XRD paterninde ise, daha düşük şiddette kristalin fazlar görülmektedir. Bunun nedeni azot ortamında yapılan sinterleme sırasında, azotun yüzeyden içeriye doğru difüzyonundan dolayıdır.

Bu yaklaşımın doğru olduğunu ortaya koymak için yine disk şeklinde ancak daha kalın numuneler hazırlanmış ve bu kalın numuneler dış yüzeylerinden eşit uzaklıkta kesilerek, eşit kalınlıkta üç adet numune elde edilmiş ve zımparalanarak XRD için hazırlanmıştır. Kristalizasyonun etkisini net bir şekilde ortaya çıkarmak amacıyla, dış yüzeylerden ve orta kısımdan elde edilen malzemelerin her iki yüzeyinde de faz analizi yapılmıştır. Bu şekilde elde edilen numunelerin XRD paternleri, Şekil 6.55’de verilmiştir.



Şekil 6.55. Yb₂O₃ ilaveli numunelerden kesilerek elde edilen dış ve iç yüzeylerinin XRD paternleri (P: Piroksen, MgYbSi₂O₅N, M: Melilit, Yb₂Si₃O₃N₄)

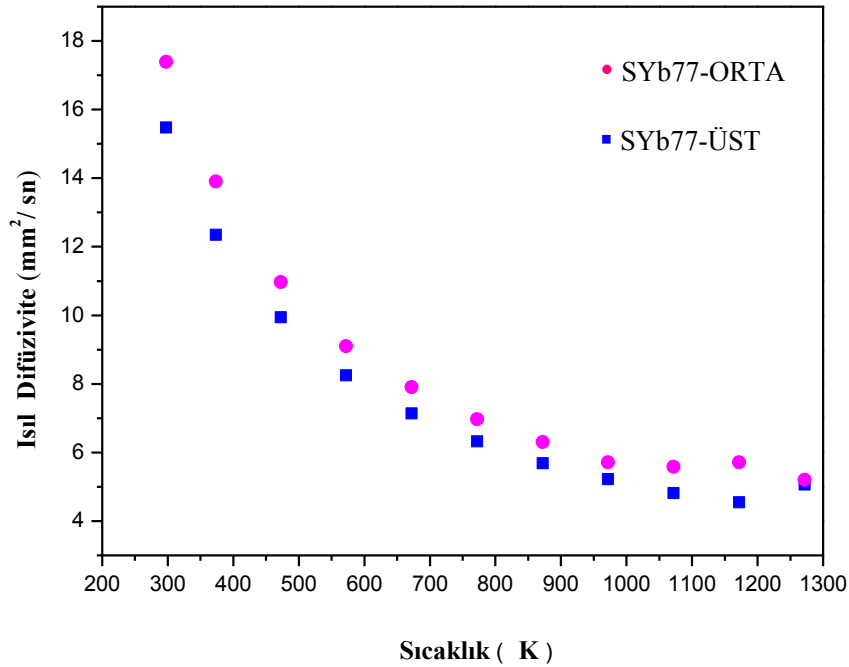
Şekil 6.55’deki XRD paterninden de görüldüğü üzere, numunenin üst yüzeyinde azotun difüzyonundan dolayı melilit ve piroksen fazları mevcuttur. Yüzeyden uzaklaştıkça (üst yüzeyin tersi) azot difüzyonu azaldığından piroksen ve melilit fazları belirgin olarak görülmemektedir. Diğer taraftan orta kısımdan

alınan numunenin iç ve dış yüzeyinde yüzeyden oldukça uzakta olduğu için belirtilen fazlar görülmemektedir. Bu da gerek piroksen gerekse melilit fazının yüzeyde oluştuğunu doğrulamaktadır.

Sonuç olarak Şekil 6.54-55’de de görüldüğü gibi, çalışmada tasarlanan kompozisyonda sinterleme ilavesi olarak Yb_2O_3 kullanıldığında faz karakterizasyonu sonucunda piroksen ve melilit kristalin fazları tespit edilmiştir. Yb_2O_3 kullanılarak hazırlanan numunelerin faz karakterizasyonu sonucunda, özellikle numunenin dış yüzeyinde belirgin bir biçimde melilit ve piroksen kristalin fazının piki gözlenmiştir.

6.8.2. Isıl difüzivite sonuçları

1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerin ısı difüzivitelerinin sıcaklıkla değişim grafikleri Şekil 6.56’da, ısı difüzivite ve ısı iletkenlik sonuçları ise, Çizelge 6.22’de verilmiştir.



Şekil 6.56. 1775°C-5b-2s sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerin üst ve ortasından elde edilmiş ısı difüzivitelerinin sıcaklıkla değişimleri

Çizelge 6.22. Yb₂O₃ ilaveli numunenin ısı difüzivite ve ısı iletkenlik sonuçları

Numune Kodu*	Sinterleme Koşulu	Yoğunluk (g/cm ³)	%A.P.	%A.K.	Isıl Difüzivite (mm ² /sn)	Isıl iletkenlik (W/mK)
SYb77	1775°C-5b-2s	3,48	0,47	5,45	17,76	43,263

*6 saat öğütülmüş Silzot tozu kullanılarak hazırlanmış, Yb₂O₃ ilave edilmiş numune SYb77 olarak kodlanmıştır.

Yb₂O₃ kullanılarak hazırlanan numunelerin ısı difüzivite ölçümleri sonucu elde edilen ısı difüzivite-sıcaklık eğrilerine bakıldığında, numune yüzeyinde (kristalin fazların fazla olduğu numune) ölçülen ısı difüzivite değerinin numune iç katmanından ölçülen ısı difüzivite değerinden daha düşük olduğu görülmektedir. İncelenen bu numunede, yüzeyde daha yüksek şiddette oluşmuş kristalin faz, ısı difüzivitede azalışa neden olmaktadır. Birden fazla faz oluşumundan dolayı sistemin karmaşık olması yorumlamayı güçleştirmiştir. Literatürde de çok fazlı sistemlerde ısı iletiminin karmaşık olduğu ve kompozit modeli yaklaşımın uygulanabileceği ifade edilmiştir [14].

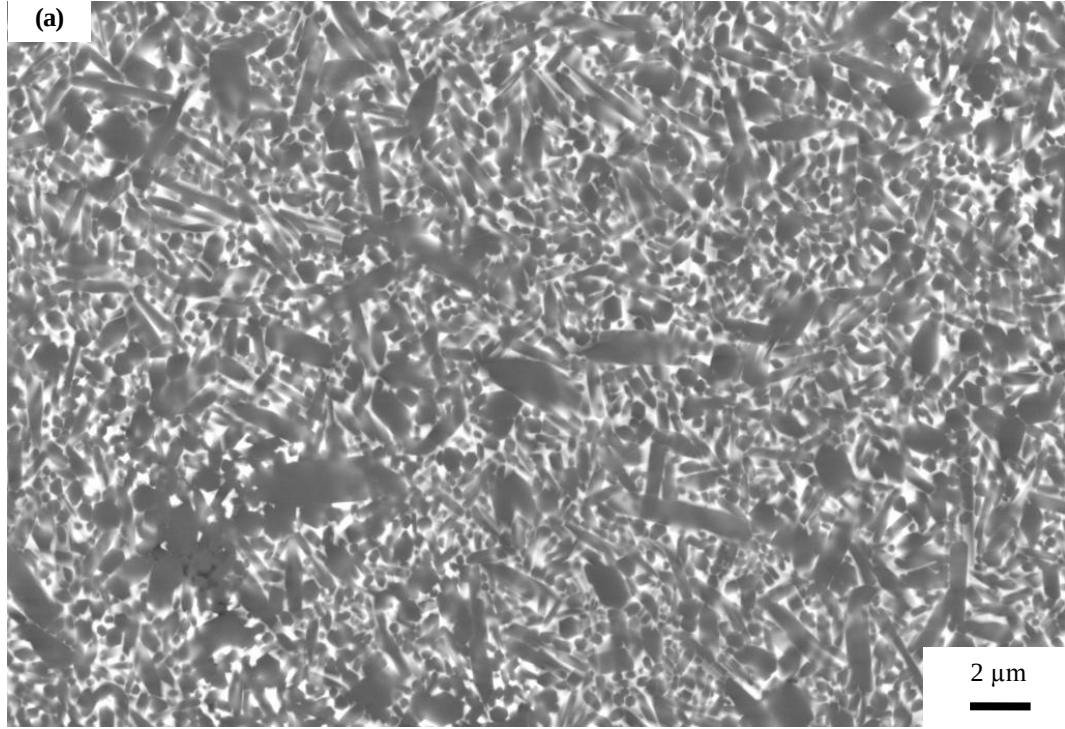
6.8.3. Mikroyapı sonuçları

Öncelikle numunelere SEM analizleri yapılmış olup, sonuçlar aşağıda verilmiştir.

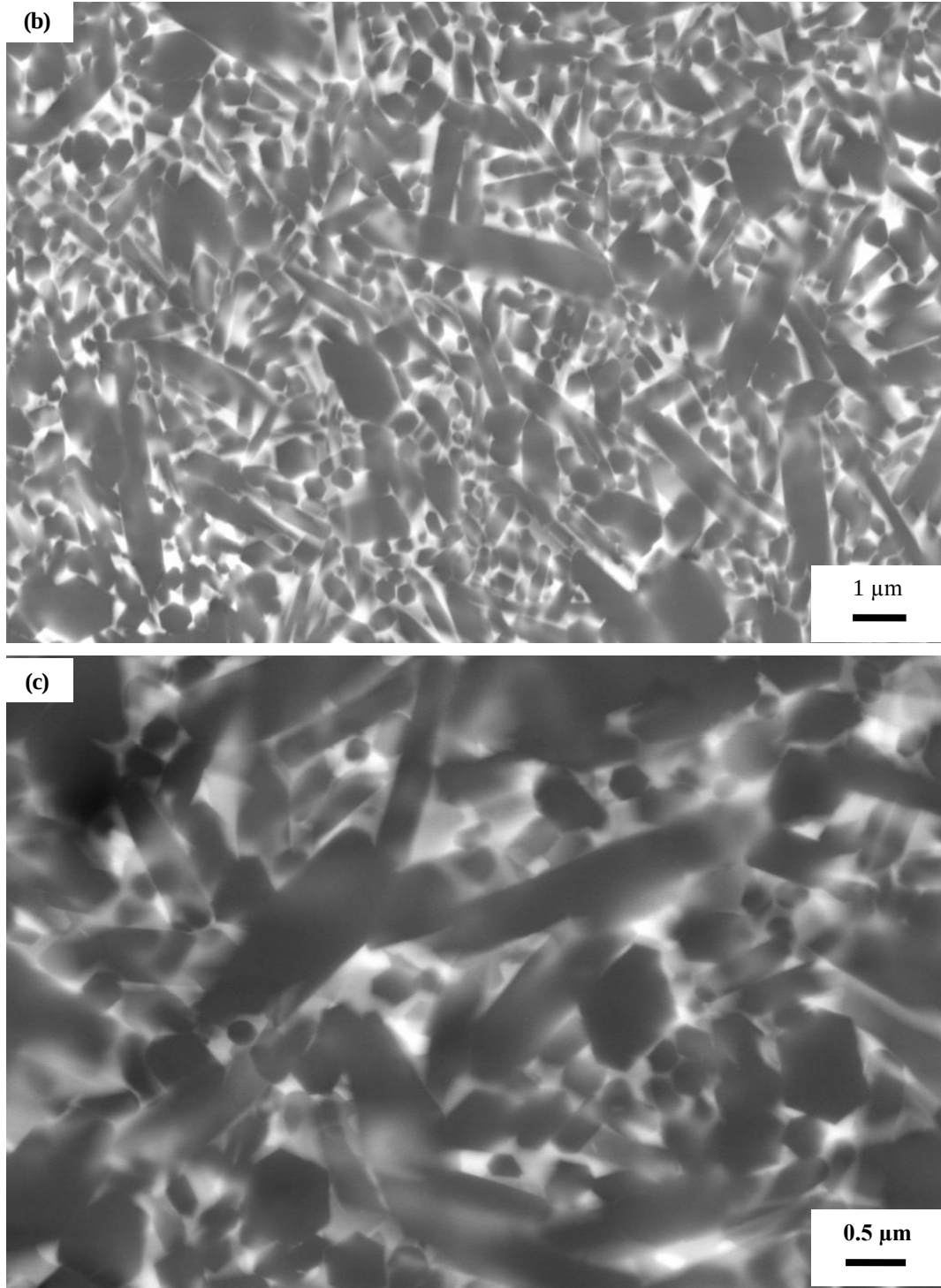
Yb₂O₃ ilaveli, 1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunenin kristalin faz miktarının yüksek olduğu dış yüzeylerinin farklı büyütmelerde alınmış mikroyapı görüntüleri Şekil 6.57’de verilmiştir. Yüksek büyütmelerdeki görüntülerde yapıda gözenek olmadığı ve yoğun olduğu doğrulanmıştır.

XRD analizinde oluşan faz farkının mikroyapıya etkisinin olup olmadığını ortaya koymak için SEM ile doğrulama çalışması yapılmış ve numunelerin dış ve iç yüzeylerinden alınan mikroyapı görüntüleri Şekil 6.58’de verilmiştir. Şekil 6.58’de görüldüğü gibi, tane boyutu açısından çok büyük bir fark gözlenmemekte olup, dış yüzey görüntüsünde kırmızı daire içinde farklı bir faz

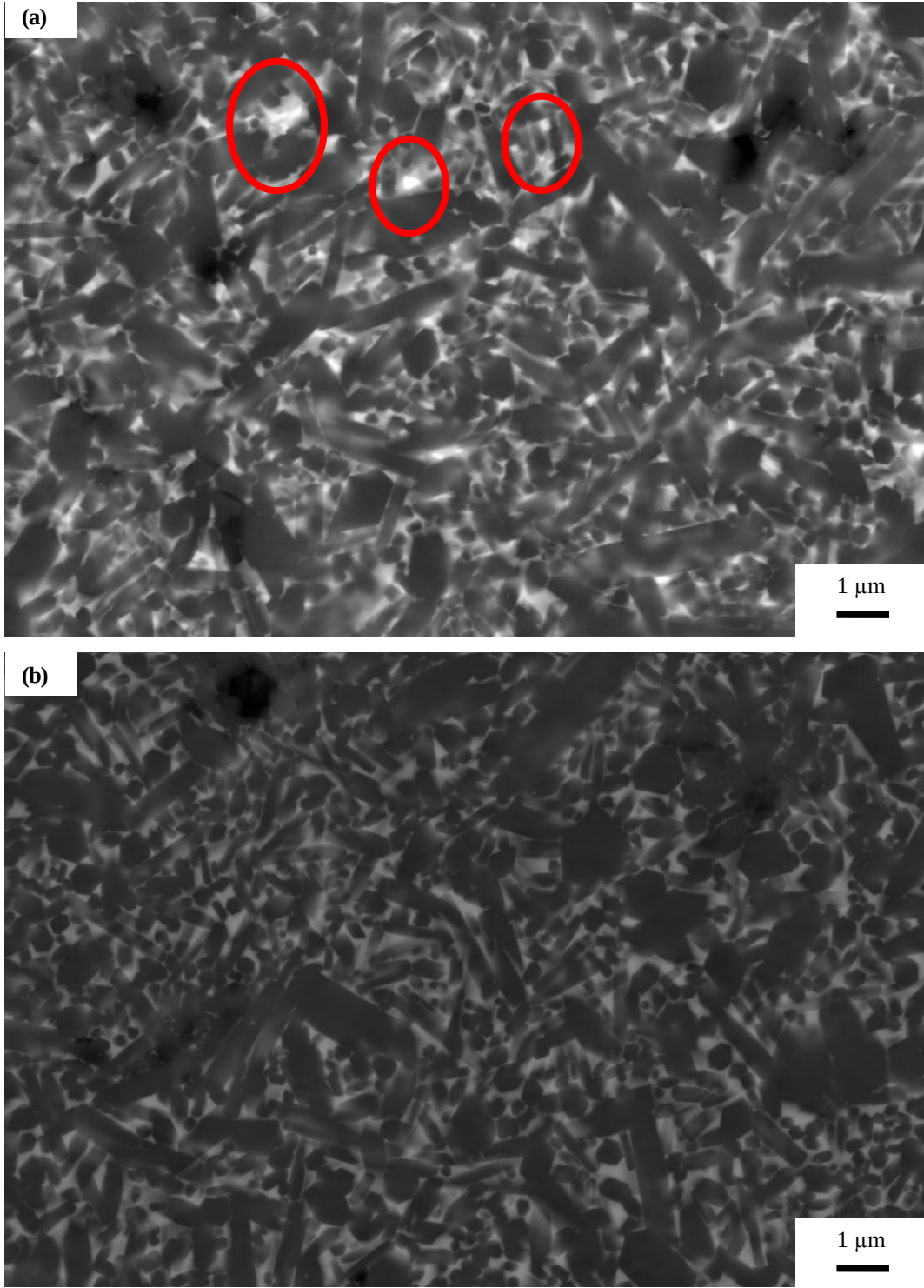
oluşumu (açık beyaz) daha belirgin gözlenmiştir. İç yüzey görüntüsünde ise bu fazlar görülmemektedir.



Şekil 6.57. Yb_2O_3 içeren ve 1775°C -5b-2s sinterlenmiş numunenin daha fazla kristalin faz içeren dış yüzeyinden elde edilen farklı büyütmelerdeki mikroyapı görüntüleri (a) 10 KX, (b) 20 KX ve (c) 50 KX



Şekil 6.57. (Devam) Yb_2O_3 içeren ve 1775°C -5b-2s sinterlenmiş numunenin daha fazla kristalin faz içeren dış yüzeyinden elde edilen farklı büyütmelerdeki mikroyapı görüntüleri (a) 10 KX, (b) 20 KX ve (c) 50 KX

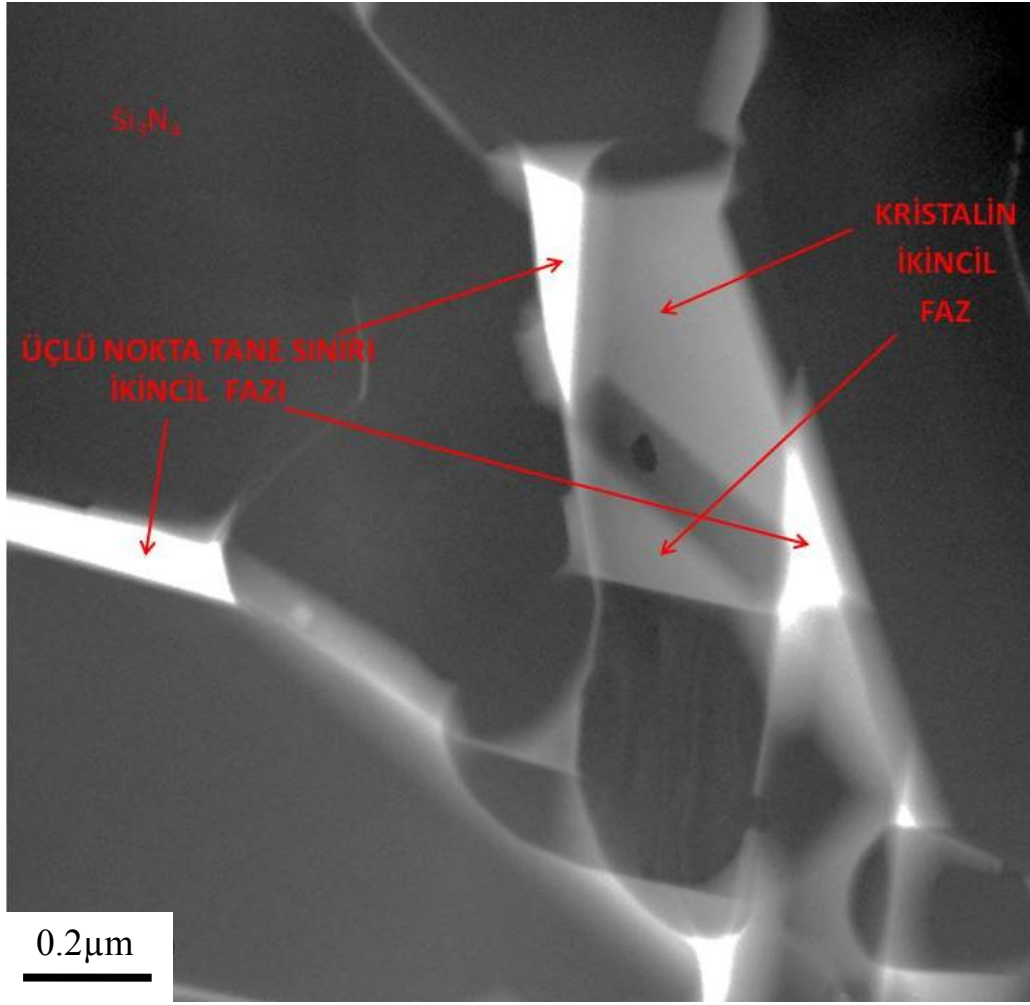


Şekil 6.58. Yb₂O₃ içeren 1775°C-5b-2s sinterlenmiş numunenin (a) dış yüzey ve (b) iç yüzey mikroyapı görüntüsü (20KX büyütme)

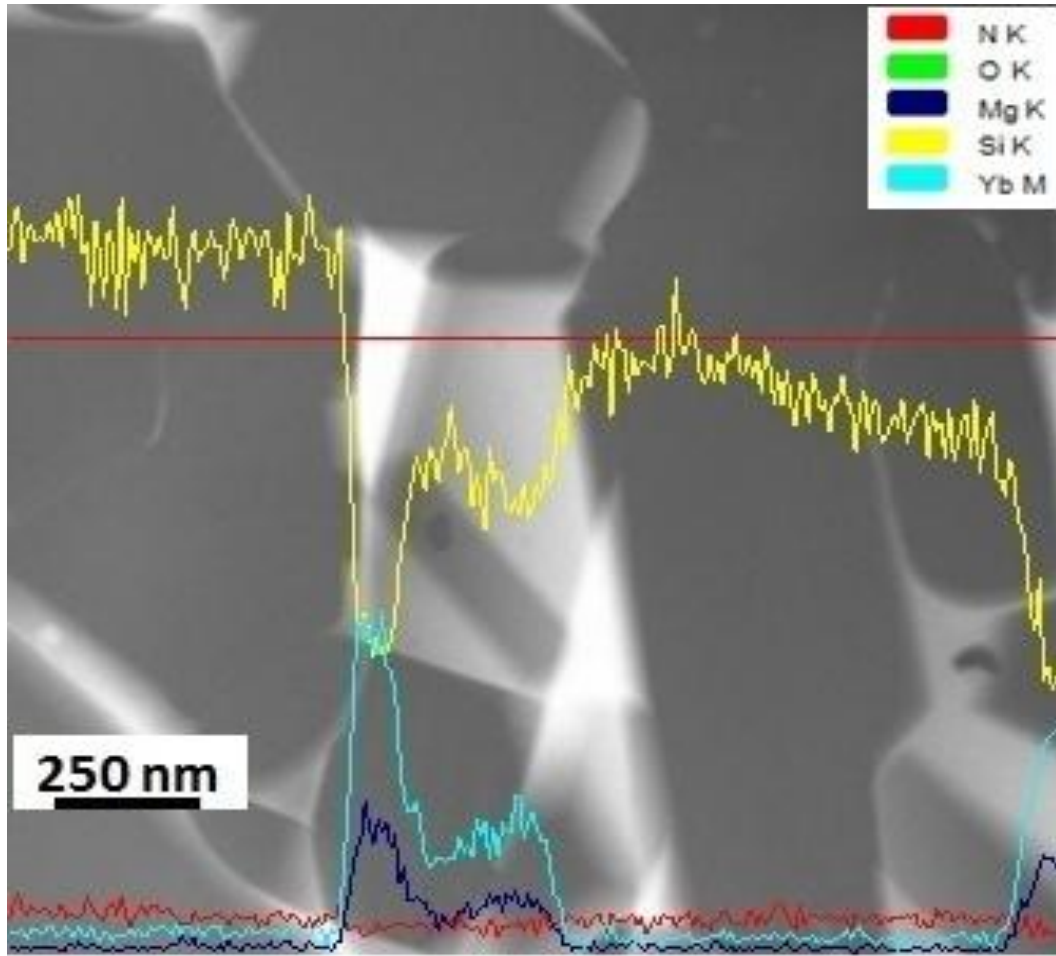
SEM analizleri yapılan numunelere daha sonra, TEM analizleri yapılmış olup, sonuçlar, numunenin dış yüzeyinin ve iç yüzeyinin TEM analizi şeklinde ayrı ayrı aşağıda verilmiştir.

a. Numunenin dış yüzeyinin TEM analizi sonuçları

1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunenin dış yüzeyinden hazırlanan numuneden alınan kristalin ve amorf ikincil fazların varlığını gösteren, HAADF-STEM görüntüsü Şekil 6.59’da verilmiştir. Yb’nin çok olması durumunda atom ağırlığı yüksek olduğundan daha açık renk gözükmemektedir. Aynı görüntüde farklı renge sahip taneler arasındaki kimyasal farklılıkları belirlemek için Şekil 6.60’da ok ile işaretlenen çizgi boyunca elde edilen STEM-EDX çizgi analizi ise Şekil 6.60’da verilmiştir.



Şekil 6.59. 1775°C-5b-2s sinterlenmiş, Yb₂O₃ ilaveli numunenin dış yüzeyinin HAADF-STEM görüntüsü



Şekil 6.60. 1775°C-5b-2s sinterlenmiş numunedeki kristalin ve amorf ikincil fazlar boyunca STEM-EDX çizgi analizi

STEM-EDX çizgi analizine göre, oluşan üçlü nokta tane sınırı ikincil fazı (en beyaz olanı) Si, Mg, Yb ve O içermektedir. Açık gri renkteki ikincil faz ise beyaz tane sınırı fazı ile kıyaslandığında daha az Mg, Yb ve oksijen içerirken, daha fazla Si içermektedir. Çizgi analizi, relative elementel dağılımı gösterdiğinden dolayı bu fazların kompozisyonunu belirlemek için STEM-EDX nokta analizi yapılmıştır ve sonuçlar Çizelge 6.23’de verilmiştir.

Yapılan STEM-EDX analizlerinin miktarsal sonuçlarına göre 2 farklı kompozisyonda tane sınırı mevcuttur. 1 numaralı tane sınır fazı, kristalin taneye yakın olan ve 2 numaralı tane sınır fazı ise Si_3N_4 taneler arasındaki tane sınır fazıdır.

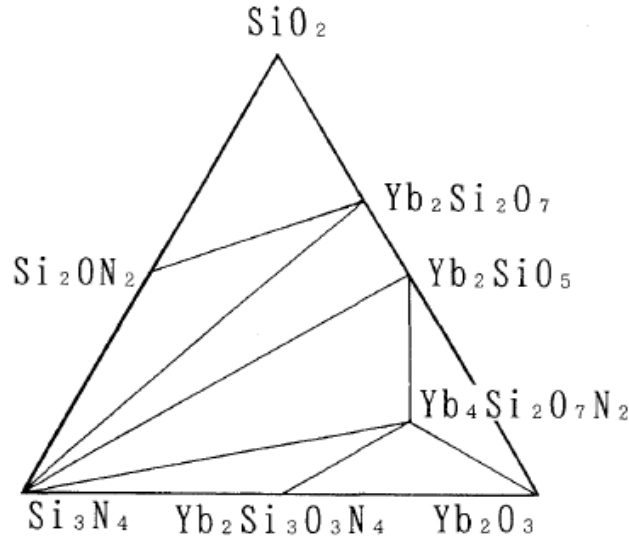
Her ne kadar STEM modunda ince bir numuneye analiz yapılmış olsa da, analiz yapılan bölgenin etrafından da bilgi toplanmaktadır. 1 numaralı tane sınır

fazı koyu gri renkli kristalin faza yakın olduğundan, Mg oranı, 2 numaralı tane sınır fazına göre daha yüksek çıkmıştır.

Ayrıca açık gri renkli tanenin Mg:Yb oranına bakıldığında, Mg:Yb oranının ~1 olması kristalin fazın piroksen olabilme olasılığını arttırmaktadır.

Si_3N_4 numunelerde meydana gelen tane sınır fazını açığa çıkarmak için daha önce verilmiş XRD paternlerinde (Şekil 6.54), birden fazla kristalin faz oluştuğu belirlenmiştir. Bunun anlamı Yb_2O_3 , MgO ve SiO_2 arasında meydana gelen reaksiyon sonucu oluşan sıvı fazın soğumadan sonra bir kısmının amorf olarak yapıda kaldığı bir kısmının ise kristalleştiğidir. Yapıda, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazı ve kristalin piroksen, melilit fazları belirlenmiştir. Tane sınır fazlarının ne olduğunu belirlemek için TEM analizleri yapılmıştır.

Oluşan ikincil fazlar, Şekil 6.61'de gösterilen $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ faz diyagramında gösterilmiş, olması muhtemel fazlarla tutarlılık göstermektedir [107]. Yb_2O_3 ilavesiyle kristalin tane sınır fazının oluşumu kolaydır ve fazladır. Bu sonuç, literatürle de uyumludur [52].



Şekil 6.61. 1750°C için $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ faz diyagramı [107]

Çizelge 6.23. STEM-EDX nokta analizi yapılmış fazların bileşimi

TANE SINIRI	ATOMİK %				
	Mg	Si	N	Yb	O
View006-Tane sınır 1-(20)	14.71	39.57	-	14.23	31.48
View006-Tane sınır 2-(21)	14.45	40.30	-	14.52	30.73
Ortalama	14,58	39,935	-	14,375	31,105
View006-Tane sınır 3-(22)	6.12	42.12	-	19.20	32.55
View008-Tane sınır 4-(33)	5.13	41.10	-	20.23	33.55
Ortalama	5,625	41,61	-	19,715	33,05

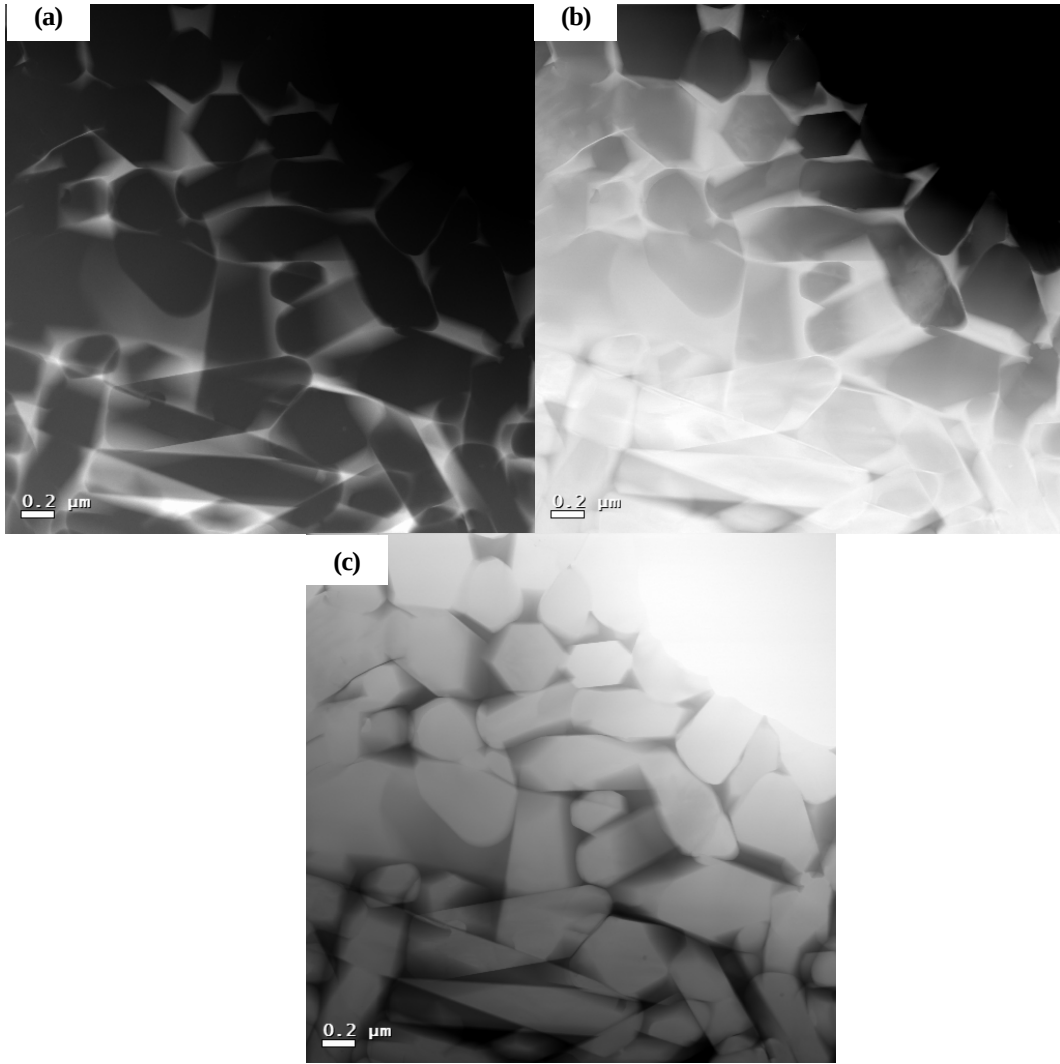
KRİSTAL	ATOMİK %				
	Mg	Si	N	Yb	O
View004-11	4.65	61.96	23.63	4.64	5.11
View004-12	5.25	61.41	22.88	5.00	5.46
View004-13	5.74	58.20	23.98	5.79	6.29
View004-14	2.59	66.02	25.74	2.62	3.03
View007-27	4.33	62.75	23.98	4.13	4.81
Ortalama	4.512	62.068	24.042	4.436	4.94

KRİSTAL İÇİNDEKİ TANE	ATOMİK %				
	Mg	Si	N	Yb	O
View006-25	2.80	64.36	25.45	2.88	4.50
View006-26	2.24	67.12	25.50	2.37	2.77
View007-28	0.32	70.31	27.30	0.26	1.82
View007-29	0.48	72.78	24.37	0.64	1.73
View007-30	1.52	68.03	26.05	1.67	2.72
Ortalama	1.472	68.52	25.734	1.564	2.708

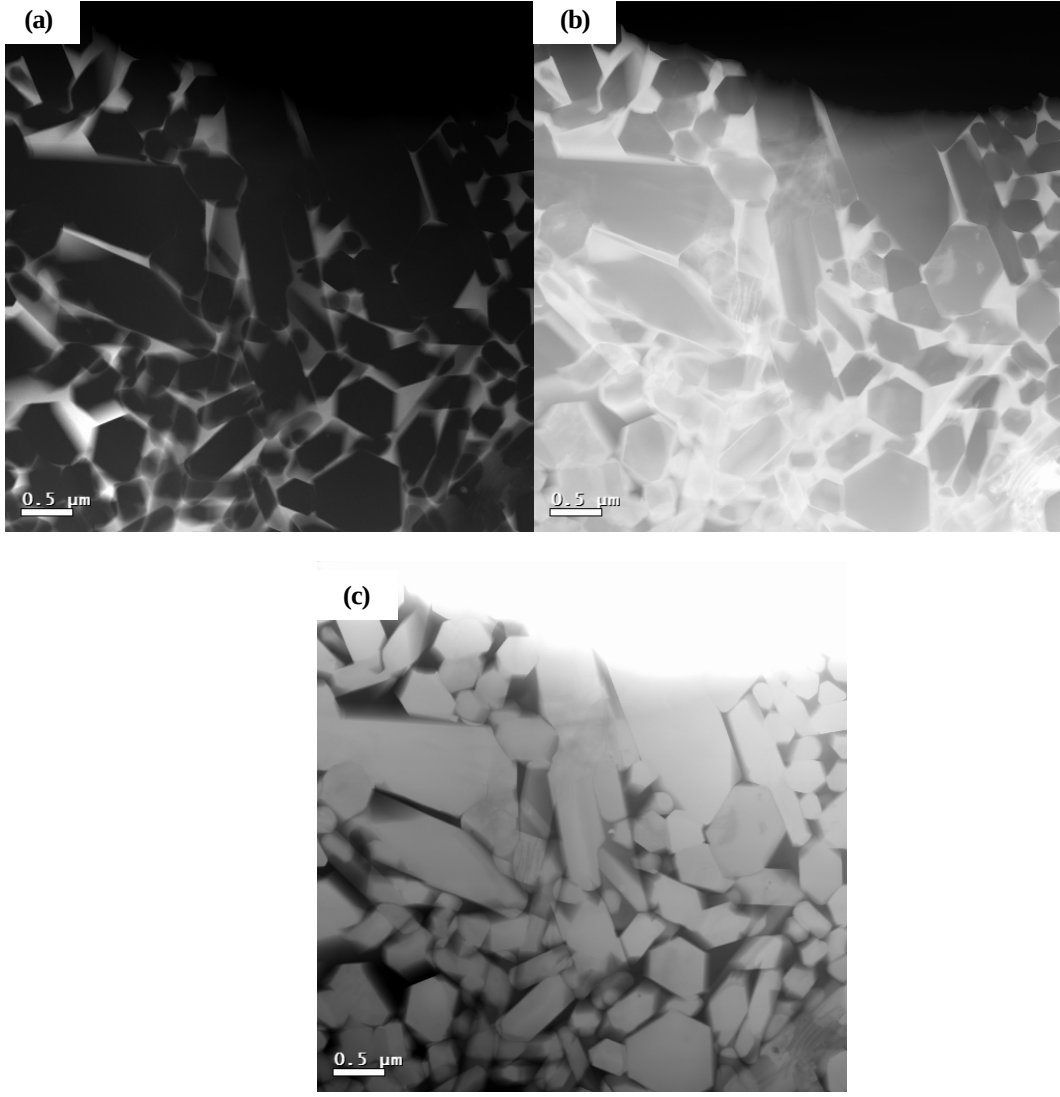
Si ₃ N ₄	ATOMİK %				
	Mg	Si	N	Yb	O
View005-15	-	69.51	30.49	-	-
View005-16	-	69.35	30.65	-	-
View005-17	-	69.88	30.02	-	-
View005-18	-	69.01	30.09	-	-
View005-19	-	70.32	29.68	-	-
Ortalama		69.614	30.186		

1775°C’de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş Yb₂O₃ ilaveli numunenin dış yüzeyinden hazırlanan numuneden farklı dedektörler yardımıyla alınan STEM görüntüleri, Şekil 6.62-64’de verilmiştir. Aydınlık alan TEM görüntüsü ise, Şekil 6.65’de verilmiştir.

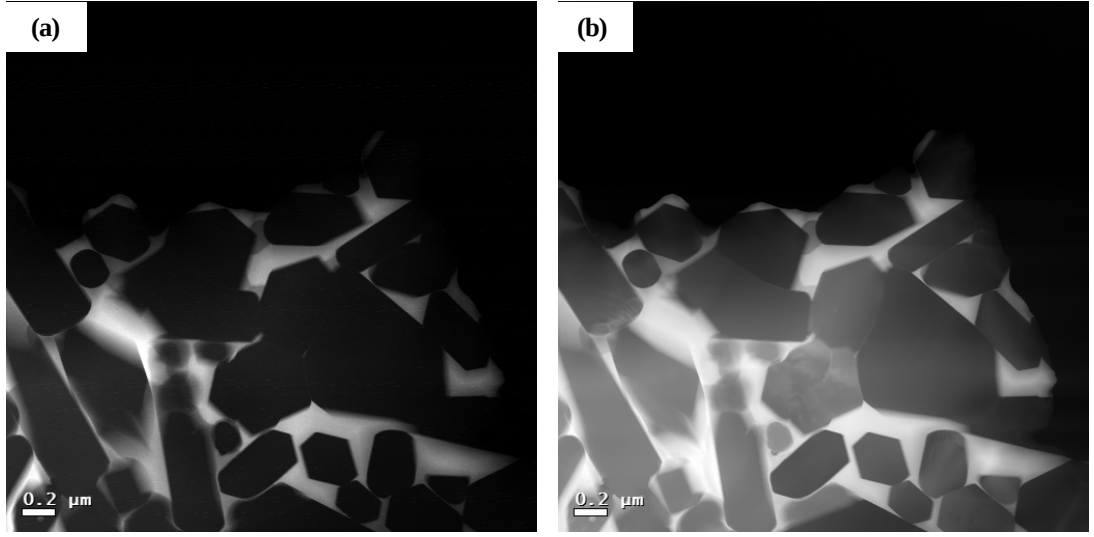
Yb₂O₃ ilaveli Si₃N₄ numunesinde üçlü nokta tane sınırı ikincil fazının kristalin mi amorf mu olup olmadığını anlamak için ise XRD ve HRTEM analizleri yapılmıştır. Yb₂O₃ ilaveli Si₃N₄ numuneden elde edilen HRTEM görüntüsü, Şekil 6.66 ve 67’de verilmiştir.



Şekil 6.62. Yb_2O_3 ilaveli numunenin yüzeyinden alınmış: (a) HAADF, (b) ADF ve (c) BF STEM görüntüleri



Şekil 6. 63 Yb₂O₃ ilaveli numunenin yüzeyinden alınmış: (a) HAADF, (b) ADF ve (c) BF STEM görüntüleri

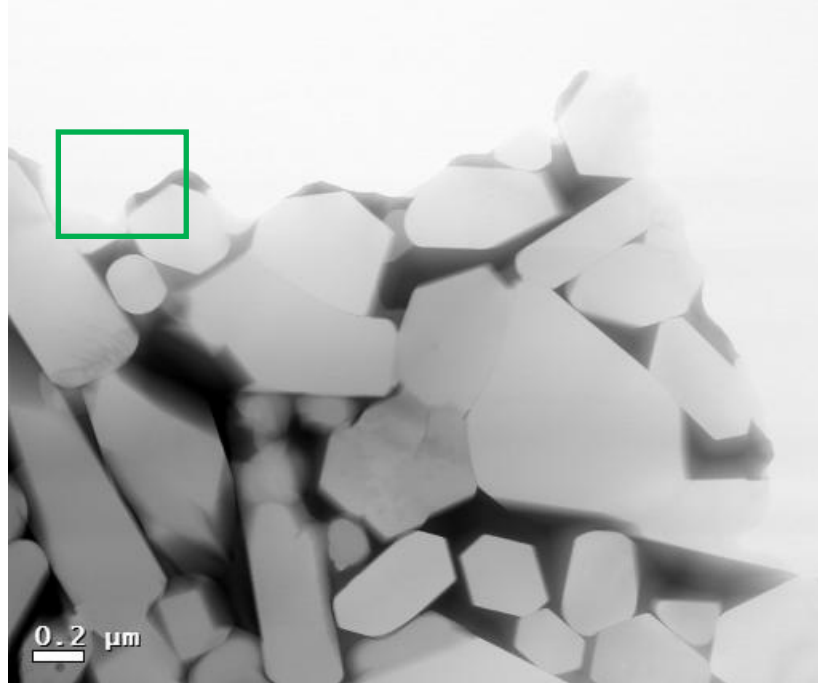


Şekil 6. 64. Yb₂O₃ ilaveli numunenin yüzeyinden alınmış: (a) HAADF ve (b) ADF-STEM görüntüleri

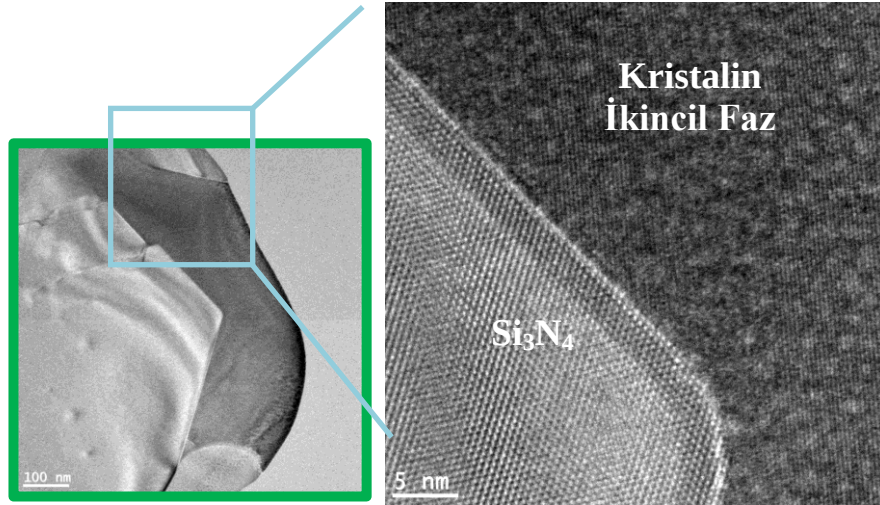
Daha yüksek açıyla inelastik saçılan elektron sinyalleri kullanılarak alınan atomik kontrast bilgisi veren HAADF-STEM görüntüsünde, Si₃N₄ taneleri siyah, tane sınır fazı ise beyaz gözükmemektedir. Gri bölgelerin ise piroksen olabileceği düşünülmektedir. ADF ve BF-STEM görüntüleri ise difraksiyon kontrast bilgisi verdiğinden, farklı Si₃N₄ tanelerini ayırt etmemizi sağlar.

Yapıda mevcut fazlar hakkında bilgi sahibi olabilmek için yapılmış XRD analizi sonucu elde edilen paternler, birim hücre boyutları, $a=9.720 \text{ Å}$, $b=8.686 \text{ Å}$, $c=5.305 \text{ Å}$, $\beta=105.62$ olan monoklinik YbMgSi₂O₅N (Yterbiyum-magnezyum-silisyum-oksinütrür) fazı ile örtüşmektedir [94, 108].

Ayrıca, STEM-EDX analizi sonucunda elde edilen Mg:Yb:Si, 1:1:2 oranı da bu sonucu desteklemektedir. Bu oran, piroksen fazındaki metal ve ametal değerlikleri ile uyushmaktadır. Orandan formül olarak YbMgSi₂O₅N fazını çıkartmak mümkündür.

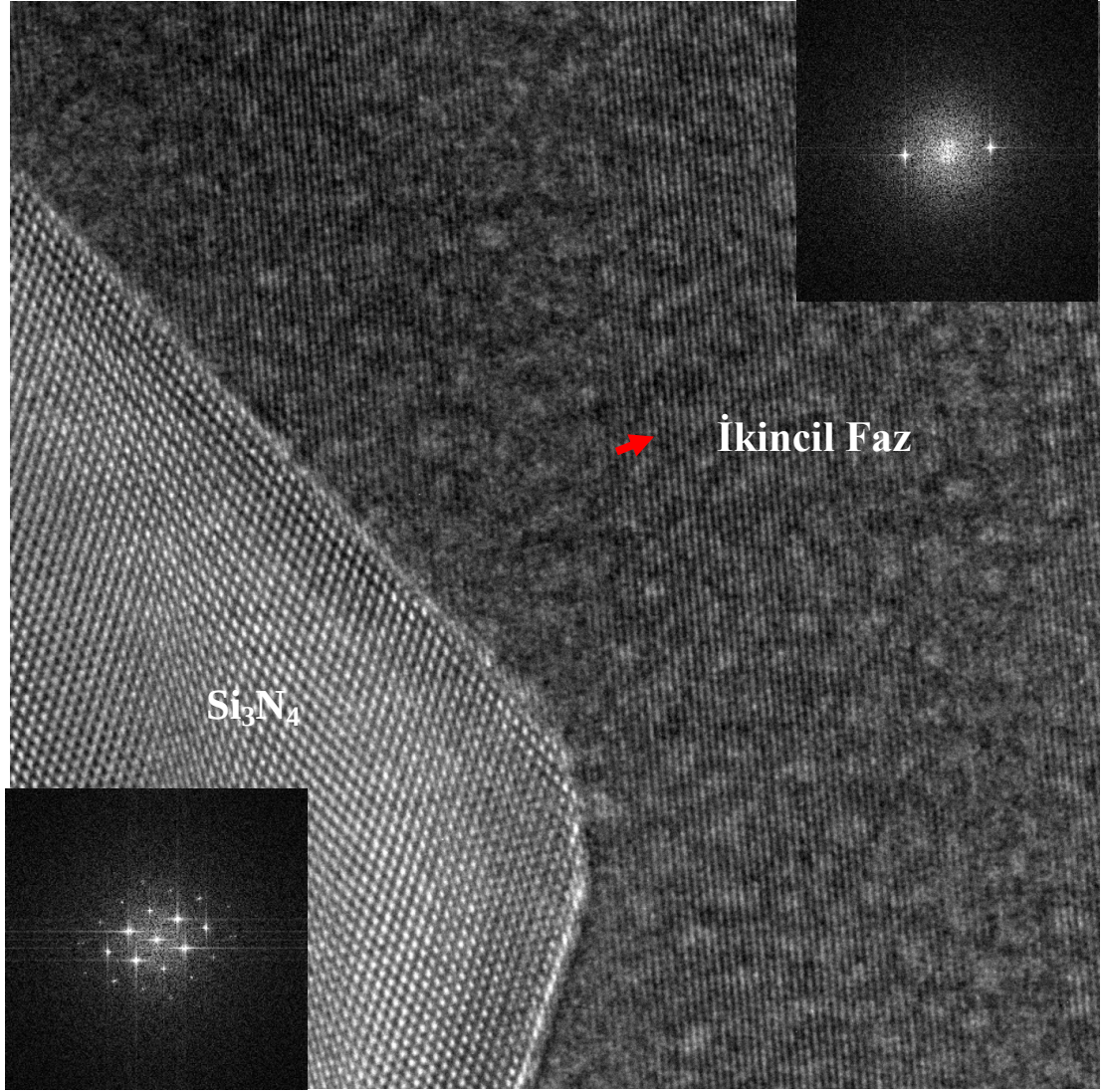


Şekil 6.65. Yb₂O₃ ilaveli Si₃N₄ numuneden elde edilen BF görüntüsü



Şekil 6.66. Yb₂O₃ ilaveli Si₃N₄ numuneden elde edilen HRTEM görüntüsü

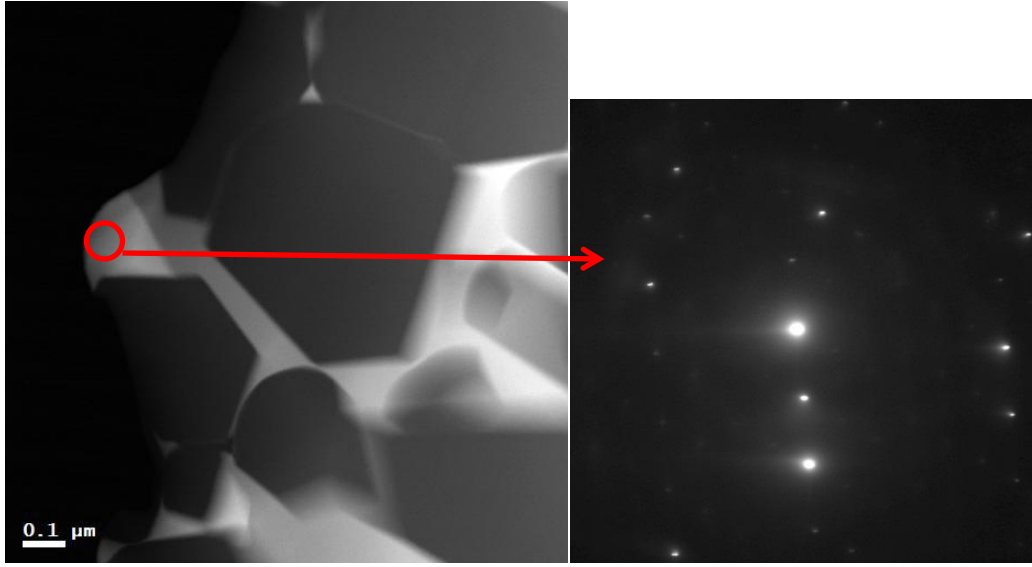
Yb₂O₃ ilaveli Si₃N₄ numuneden elde edilen ve Si₃N₄ ve ikincil fazı gösteren HRTEM görüntüsü ve şeklin içinde verilmiş farklı tanelerden elde edilen difraktogramlar Şekil 6.67’de verilmiştir.



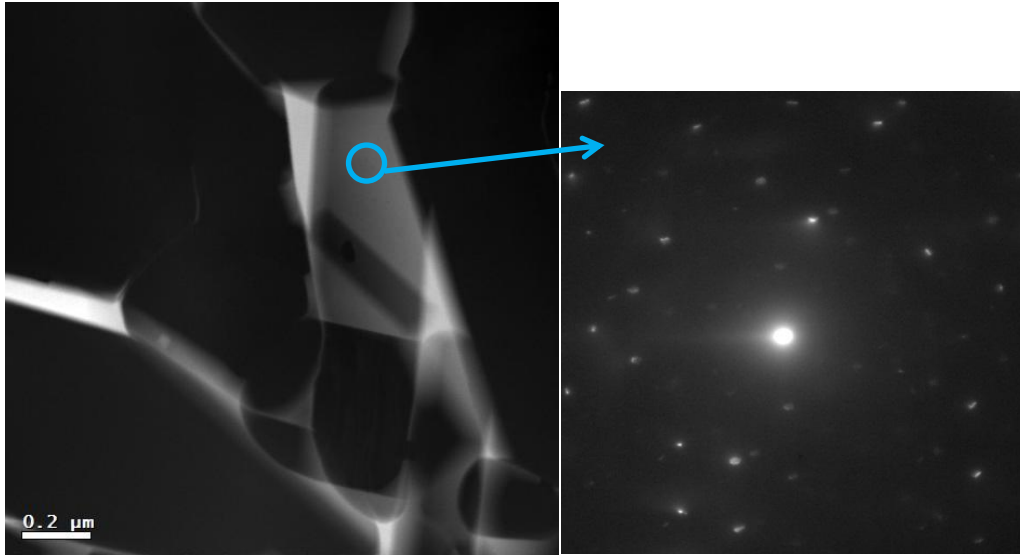
Şekil 6.67. Yb₂O₃ ilaveli Si₃N₄ numuneden elde edilen ve Si₃N₄ ve ikincil fazı gösteren HRTEM görüntüsü ve şekil içinde verilmiş, farklı tanelerden elde edilen difraktogramlar

Şekil 6.67’de verilmiş HRTEM görüntüsündeki okla gösterilen düzlemler oluşan üçlü nokta tane sınırı fazının kristalin olduğunu göstermektedir.

Numune yüzeyindeki tane sınırı fazının ve farklı kontrasttaki kristal fazın difraksiyon paternleri ise sırasıyla Şekil 6.68ve 6.69’da verilmiştir.



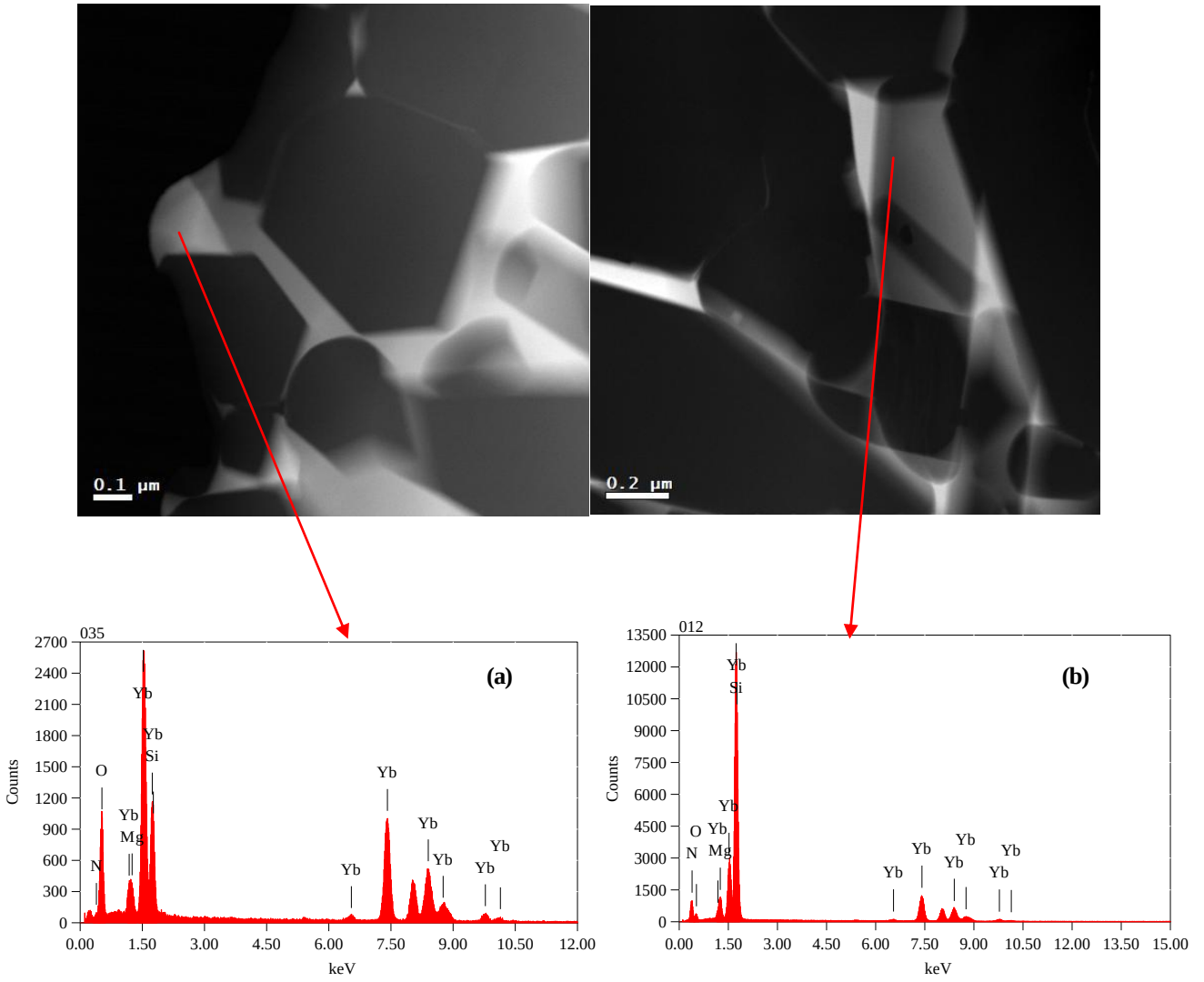
Şekil 6.68. Numune yüzeyindeki tane sınırı fazının difraksiyon paterni



Şekil 6.69. Numune yüzeyindeki farklı kontrasttaki kristal fazın difraksiyon paterni

Şekil 6.68 ve 69’da verilmiş olan Yb_2O_3 ilaveli numunenin dış yüzeyinin difraksiyon sonuçları numunenin dış yüzeyinde tane sınır fazının ve farklı kontrasttaki fazın kristalin olduğunu göstermektedir.

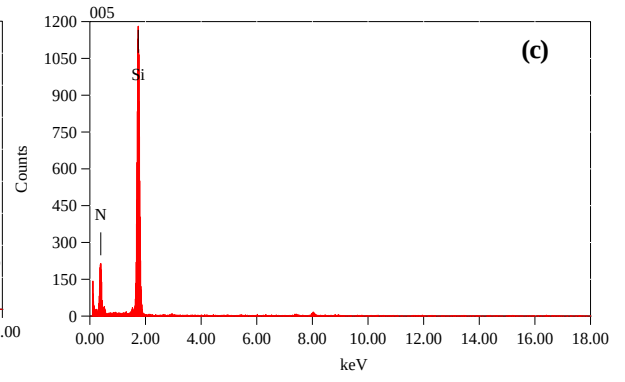
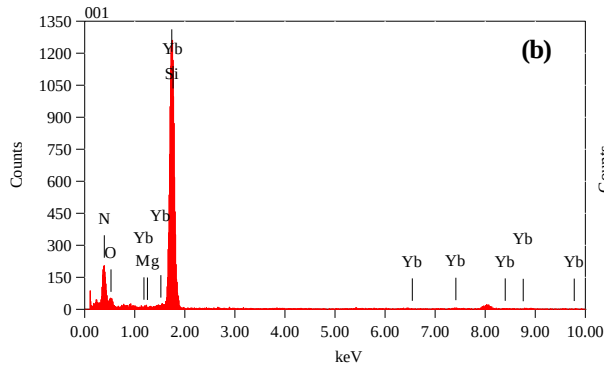
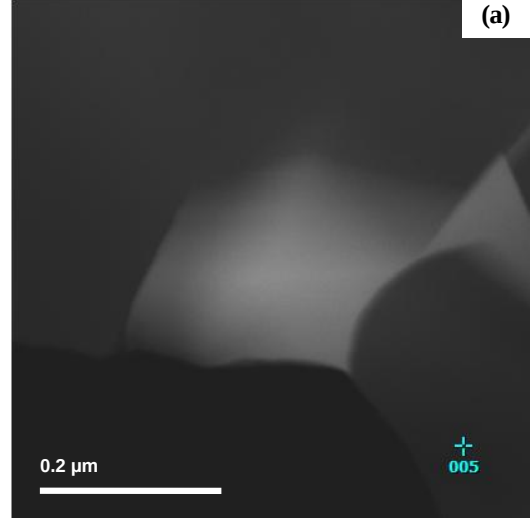
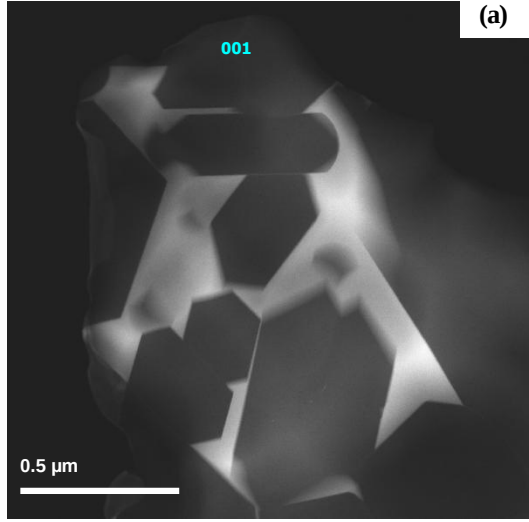
Tane sınır fazının ve farklı kontrasttaki fazın, EDX spektrumları ise Şekil 6.70’de verilmiştir.



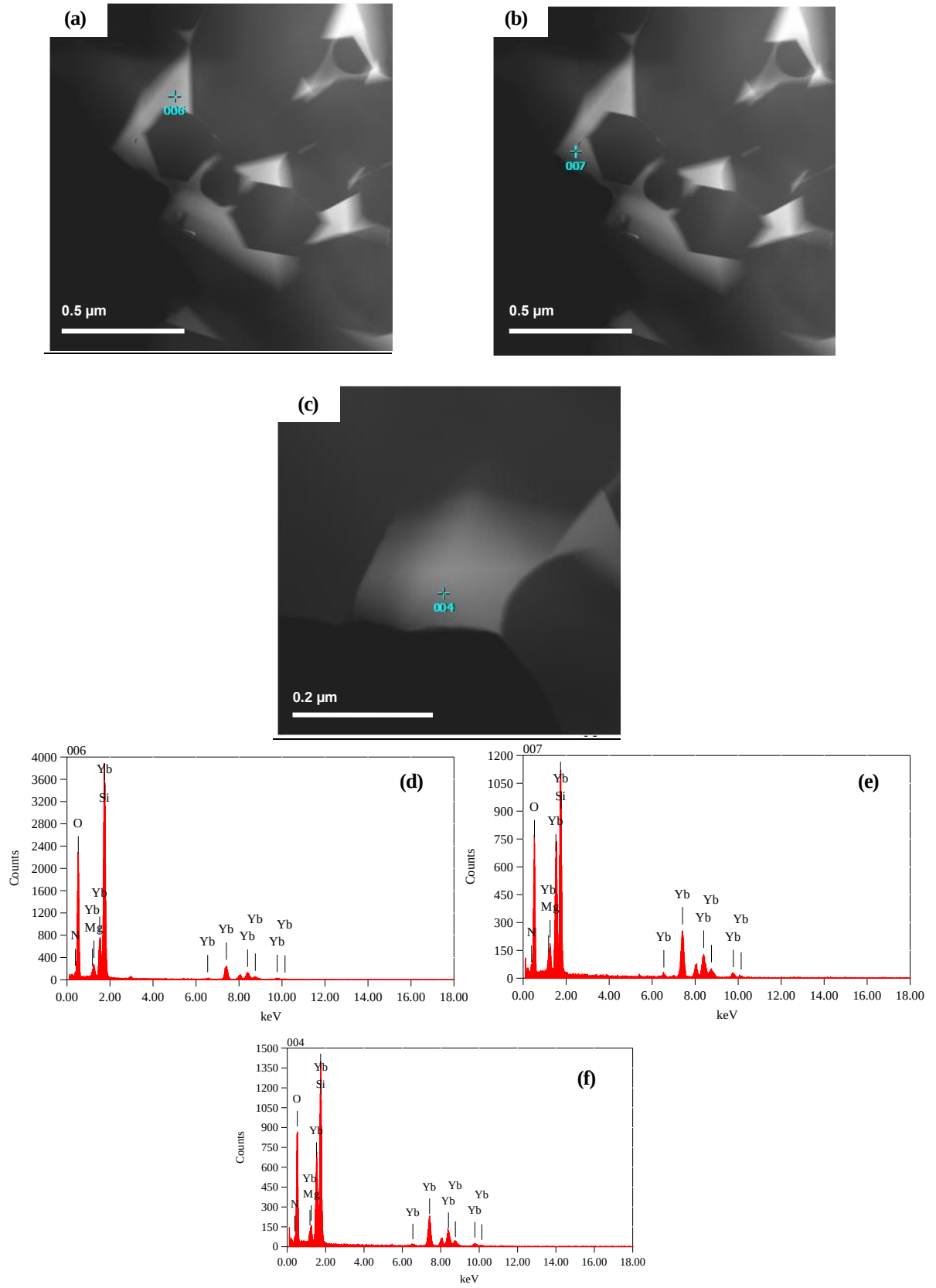
Şekil 6.70. Yb₂O₃ ilaveli numunenin, (a) tane sınırı fazından ve (b) farklı kontrasttaki kristal fazdan elde edilen EDX spektrumları

b. Numunenin iç yüzeyinin TEM analizi sonuçları

1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş Yb₂O₃ ilaveli numunenin iç yüzeyinin HAADF-STEM görüntüleri ile üçlü nokta tane sınırı ikincil fazından ve Si₃N₄ taneden elde edilen EDX spektrumları Şekil 6.71’de, üçlü nokta tane sınırı ikincil fazların HAADF-STEM görüntüleri ve aynı fazların EDX spektrumları ise Şekil 6.72’de verilmiştir.



Şekil 6.71. 1775°C-5b-2s sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunenin (a) HAADF-STEM görüntüleri, (b) Üçlü nokta tane sınırı ikincil fazından (c) Si_3N_4 taneden elde edilen EDX spektrumları



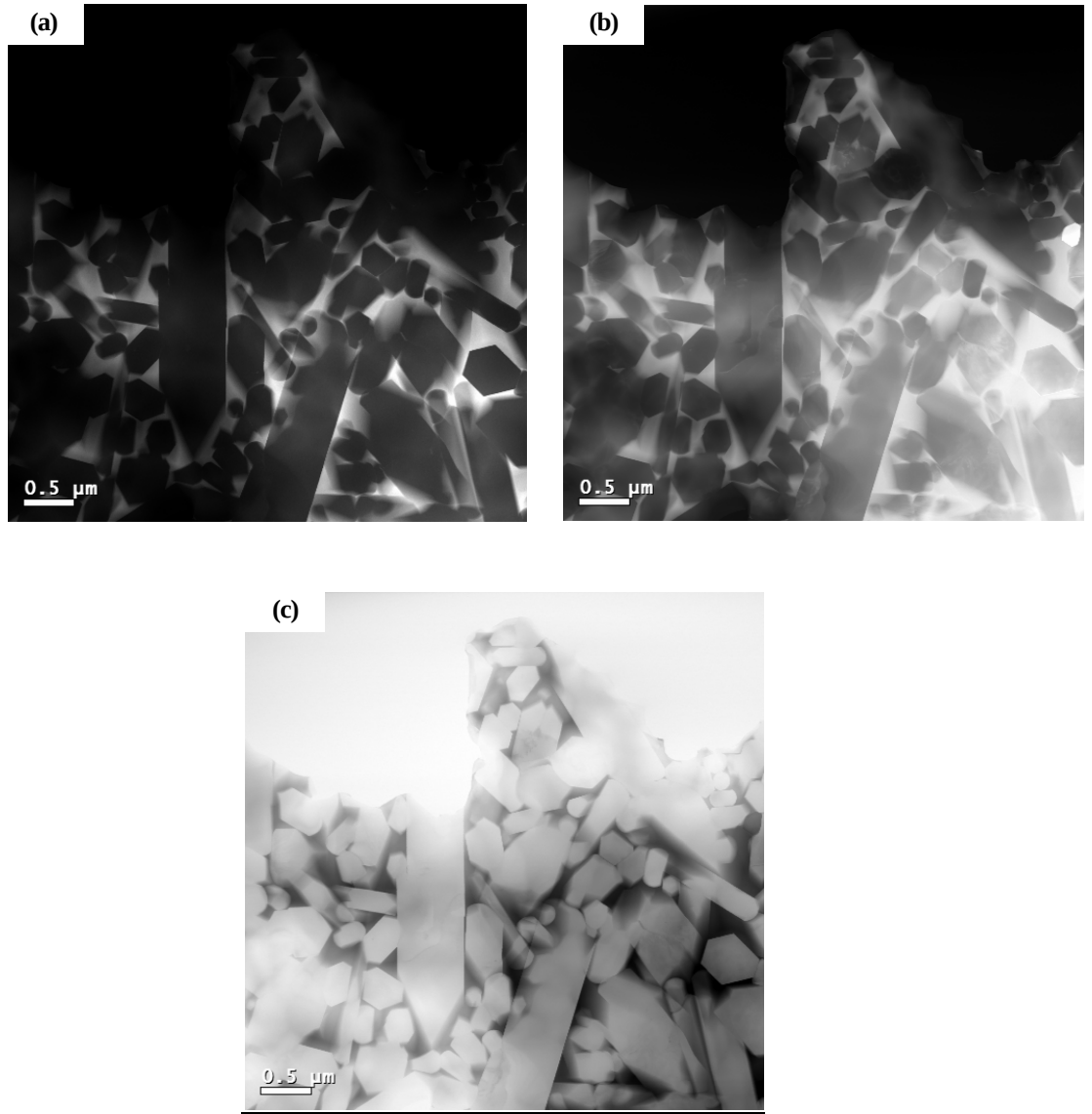
Şekil 6.72. (a), (b), (c), Yb_2O_3 numunedeki üçlü nokta tane sınırı ikincil fazların HADDF-STEM görüntüleri ve (d), (e), (f), EDX spektrumları

Numuneden elde edilen STEM-EDX analizi sonuçları ise, Çizelge 6.24’de verilmiştir.

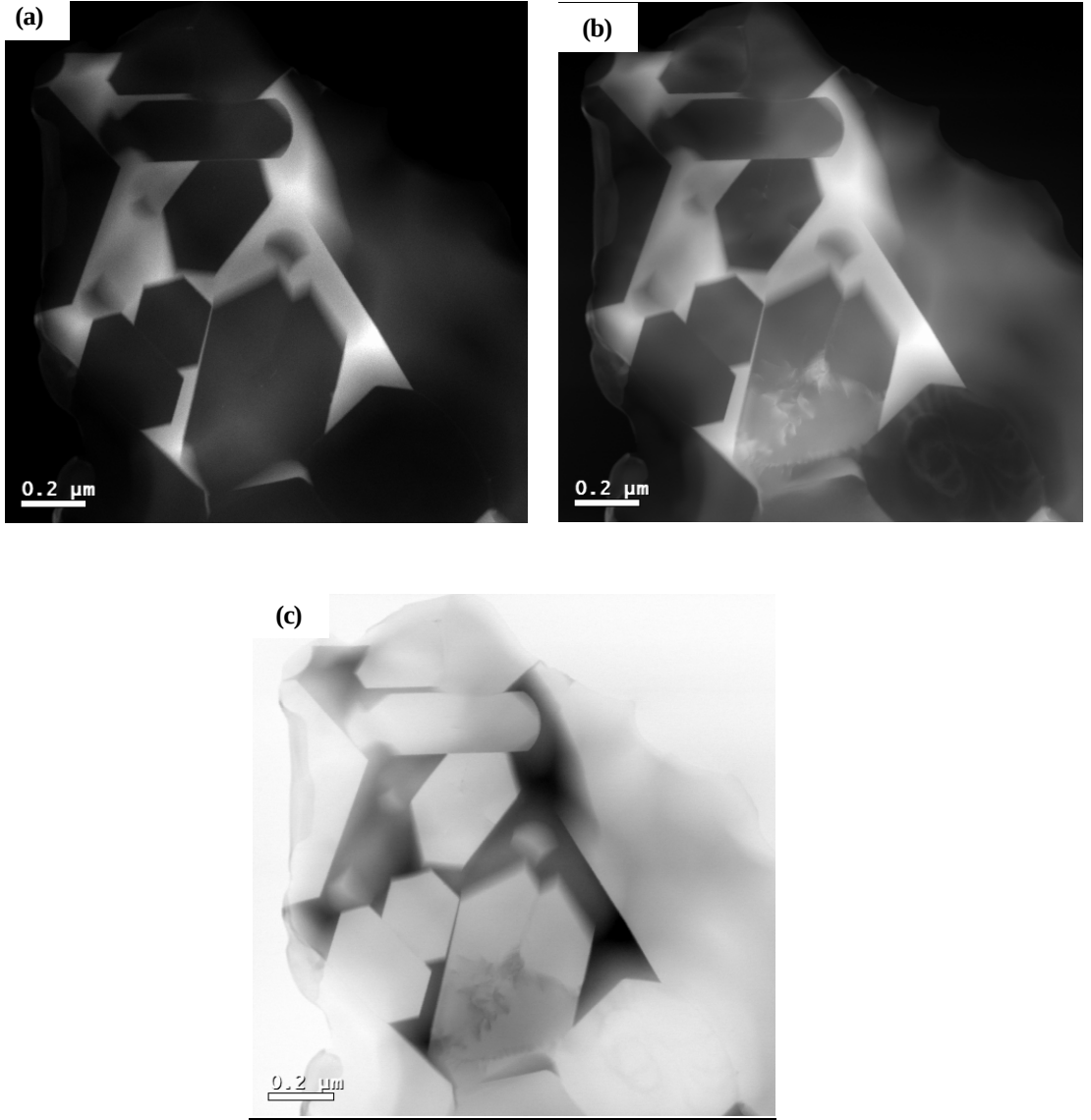
Çizelge 6.24. STEM-EDX analizi sonuçları

Nokta	Atomik %				
	Si	N	Mg	Yb	O
001	48,97	44,37	0	0,03	6,63
005	48,20	51,80	0	0	0
006	35,98	0	1,93	2,36	59,73
007	31,65	0	3,81	7,44	57,11
004	33,05	0	2,88	5,56	58,22

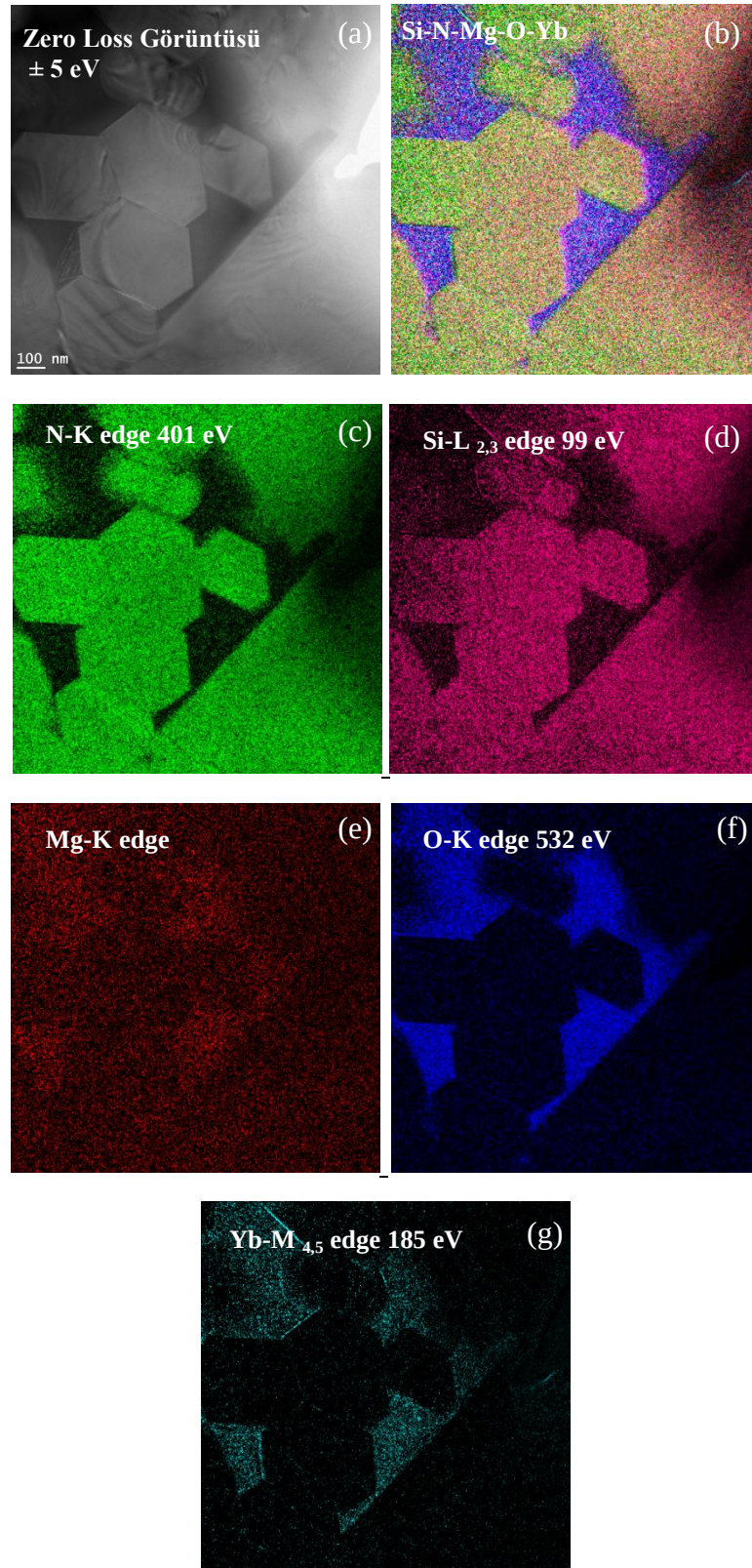
Yb_2O_3 ilaveli Si_3N_4 numunelerin iç yüzeyinden alınan HAADF, ADF ve BF-STEM görüntüleri Şekil 6.73 ve 74’de, EFTEM-3 pencere elementel haritalama sonuçları Şekil 6.75’de verilmiştir. Tane sınırından ve üçlü nokta tane sınırı ikincil faz bölgesinden elde edilen EELS analizi sonuçları ise Şekil 6.76’da verilmiştir.



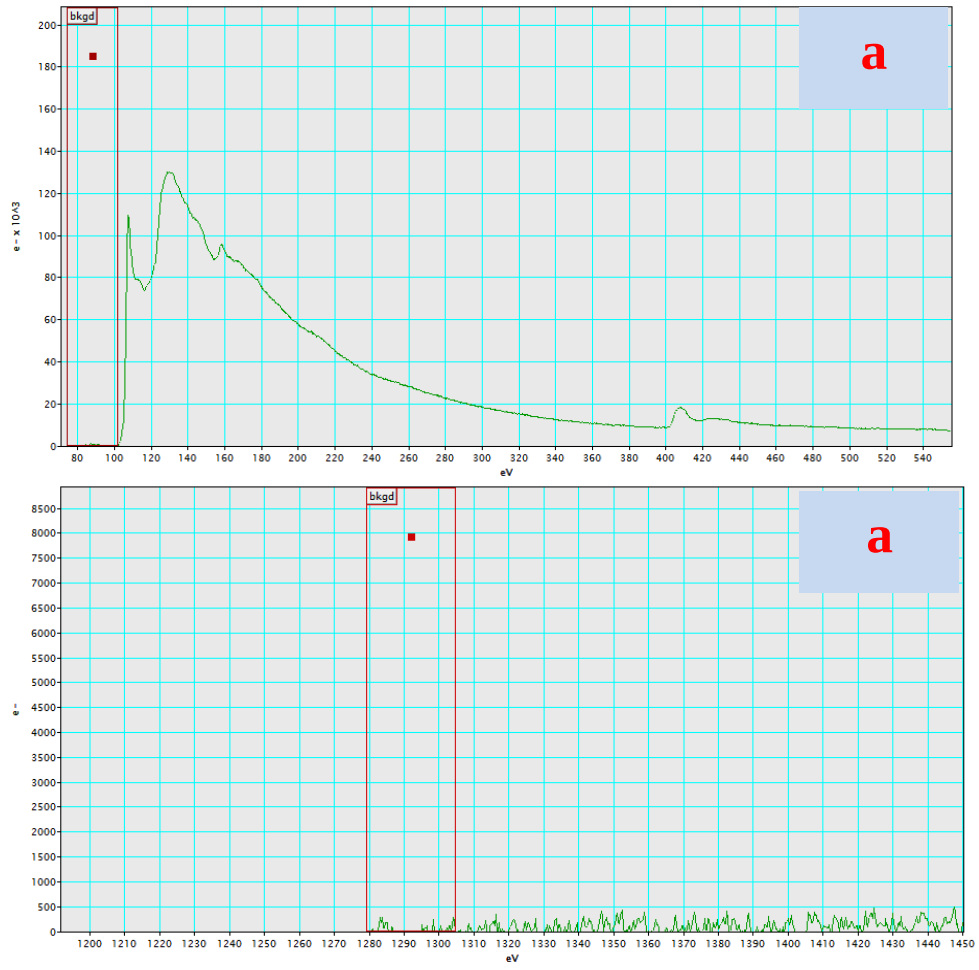
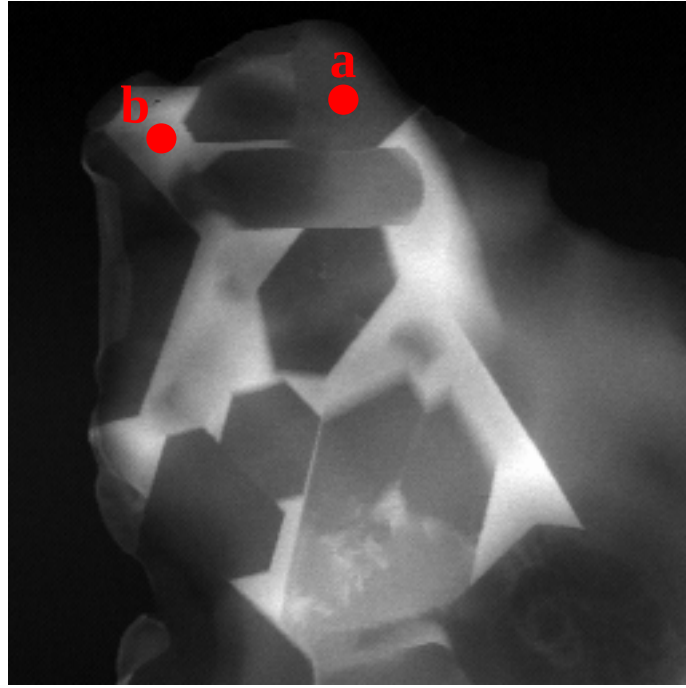
Şekil 6.73. Yb₂O₃ ilaveli Si₃N₄ numunelerin iç yüzeyinden alınan : (a) HAADF, (b) ADF ve (c) BF STEM görüntüleri



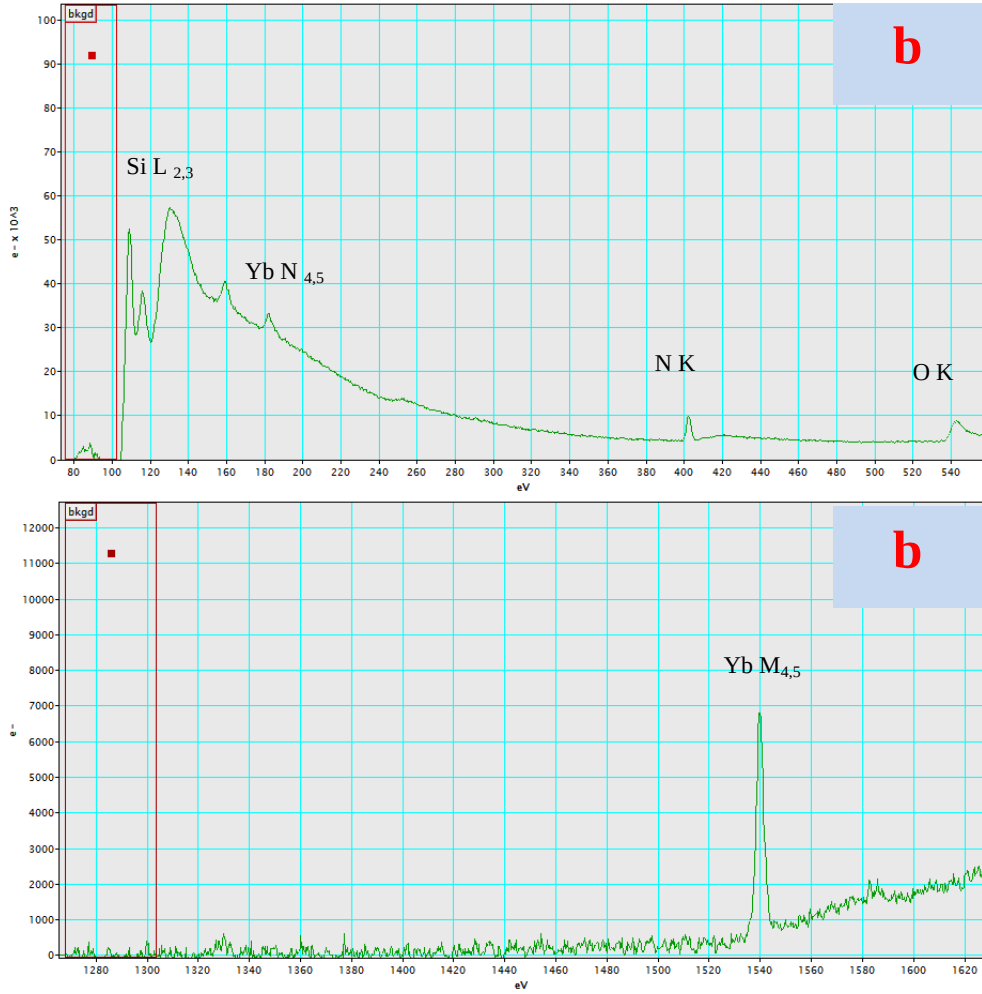
Şekil 6.74. Yb₂O₃ ilaveli Si₃N₄ numunelerin iç yüzeyinden alınan : (a) HAADF, (b) ADF ve (c) BF STEM görüntüleri



Şekil 6.75. (a-g) Yb₂O₃ ilaveli Si₃N₄ numunesinin iç yüzeyinden alınan EFTM-3 pencere elementel haritalama sonuçları



Şekil 6.76. (a) Tane sınırından, (b) üçlü nokta tane sınırı ikincil faz bölgesinden elde edilen EELS analizi sonuçları



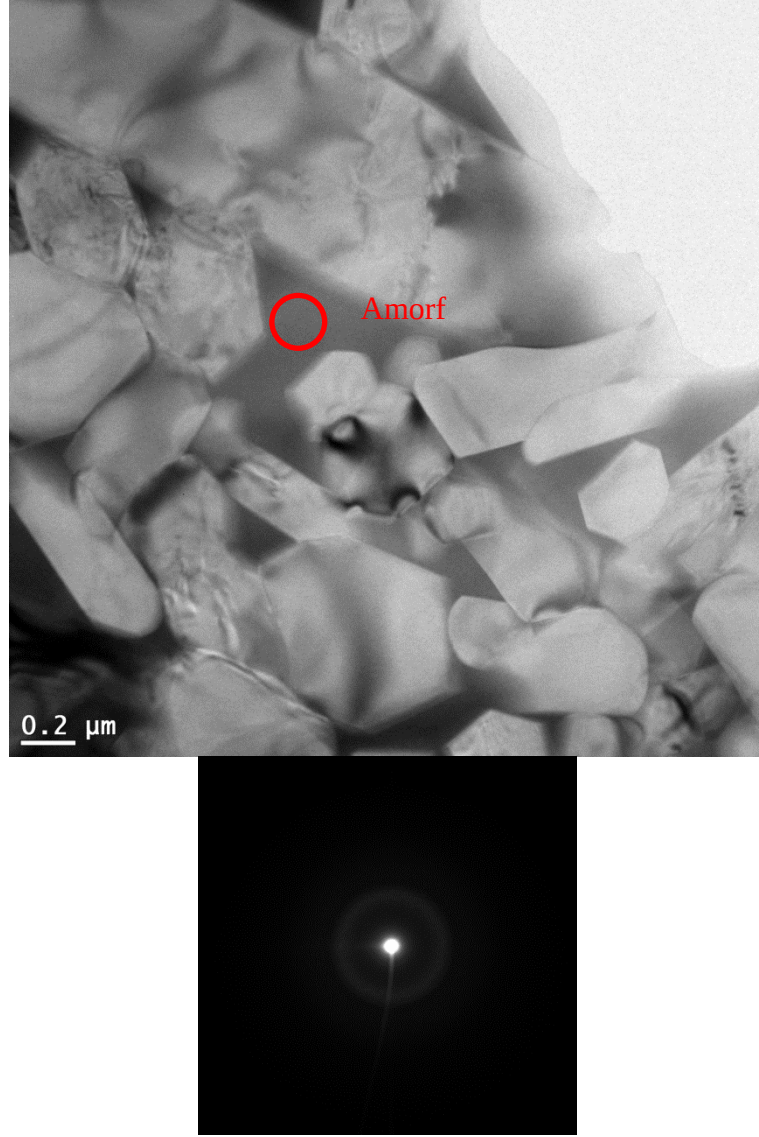
Şekil 6.76. (Devam) (a) Tane sınırından, (b) üçlü nokta tane sınırı ikincil faz bölgesinden elde edilen EELS analizi sonuçları

Si ve azotun üçlü nokta tane sınırı ikincil faz bölgesinde mevcut olup olmadığını tespit etmek için EELS analizi yapılmıştır.

Her ne kadar, EDX sonuçları, tane sınırı fazında azot olmadığını gösterse de, iç yüzeyinin analizi yapılan numunede, üçlü tane sınırı fazında azot olduğu EELS analizi sonuçlarında çok belirgindir.

EFTEM-3 pencere elementel haritalama sonuçlarından üçlü nokta tane sınırı ikincil faz bölgelerinde Yb, O, Mg elementlerinin varlığı görülmektedir.

Yb₂O₃ ilaveli numunenin iç yüzeyinin difraksiyon sonuçları Şekil 6.77’de verilmiştir



Şekil 6.77. Yb₂O₃ ilaveli numunenin iç yüzeyinin difraksiyon sonuçları

Şekil 6.77’de verilmiş olan Yb₂O₃ ilaveli numunenin iç yüzeyinin difraksiyon sonuçları iç yüzeyde mevcut fazın amorf olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, numune dış yüzeyinde yapılmış TEM analizleri sonucunda tane sınır fazının ve farklı kontrasttaki fazın kristalin olduğunun tespit edilmesi, ve iç yüzeyin difraksiyon sonuçları ile, iç yüzeyde mevcut fazın amorf olduğunun ispatlanması, XRD sonuçlarını ve numune yüzeyinde, azot difüzyonundan dolayı kristalizasyonun fazla olduğunu doğrulamaktadır.

Tez çalışmasının önceki kısımlarında yavaş soğutma ile meydana gelen kristalizasyonun ısı difüziviteye etkisi araştırılmış ve bu sonuçlardan yavaş soğutmanın, piroksen fazının kristalizasyonunu arttırdığı, ayrıca yavaş soğutulmuş numunelerde yoğunluğun daha düşük çıktığı, açık porozite miktarının biraz daha yüksek olduğu ve yavaş soğutma ile ısı difüzivitenin az da olsa olumsuz etkilendiği görülmüştür. Mikroyapı görüntülerinden de yavaş soğutulmuş numunelerdeki gözenek miktarı biraz daha fazla olduğu görülmüştür.

Yoğunluk ve tane boyutu etkisini minimize ederek, ısı difüzivitenin azalmasında kristalizasyonun etkisini daha net açıklayabilmek için yapılmış bu çalışma sonucunda ise kristalizasyonun artmasıyla ısı difüzivitenin azaldığı açıkça görülmektedir.

Literatürde de, polikristalin malzemelerde ısı iletiminin önemli ölçüde, porlar, tane sınır filmleri, üçlü tane sınırı keşişim noktaları, katı çözeltiler ve kristal hatalar tarafından engellendiği. Başka bir deyişle ısı iletkenliğinin, güçlü bir şekilde malzemenin mikroyapısından etkilendiği ifade edilmiştir. [14].

Seramik malzemelerde ısı iletimini sağlayan fononlar, taneler ve tane sınırlarda önemli ölçüde saçılma uğrarlar. Bu nedenle polikristalin malzemelerin ısı direncinin tek kristal malzemelerden çok daha yüksek olması ve ısı iletkenliğinin az olma nedeni açıktır. Kompozitlerde ise ısı iletkenlik, faz miktarına, düzenlenmeye ve her bir fazın iletkenliğine bağlıdır. Kompozit malzemelerde, ikinci faz 1.faza paralel yerleştirilmişse, ısı iletimi daha iyi olur. 2. faz etkisi paralelse yüksek, dikse düşüktür. İkinci faz 1.faza dik yerleştirilmişse, ısı iletimi daha düşük olur. Çok fazlı malzemelerde ise durum daha karmaşıktır. [14].

Si_3N_4 seramiklerde ısı iletkenlik üzerinde tane sınır fazın miktarı ve dağılımı, tane boyutu ve latis oksijen miktarı gibi mikroyapısal parametrelerin etkisini araştırılmış ve tane boyutları $<1\mu\text{m}$ olduğunda ısı iletkenliğinin, hem tane sınır camsı fazı hem de latis oksijenden etkilendiği ve tane boyutları $>1\mu\text{m}$ olduğunda ısı iletkenliğinin, camsı fazdan fazla etkilenmediği ancak latis oksijenden çok etkilendiği ifade edilmiştir [29]. Ayrıca, Sinterlenmiş seramiklerin ısı iletkenliğinde tane sınır fazının bileşiminin ve dihedral açının ve önemli rol oynadığı da bilinmektedir [29].

Keza, tane sınır film kalınlığı, tane sınır fazı ve ikincil fazların türü ve miktarı da ısı iletkenliği etkiler [38].

Tez çalışmasında sinterlenmiş malzemelerin mikroyapılarındaki farklılıklar ısı iletkenlik sonuçlarını etkilemiştir. Birden fazla faz olması ve dış yüzeyde daha fazla kristalin fazların, iç yüzeyde ise amorf fazların varlığı sistemin karmaşıklığını ortaya koymakta ve sonuçların yorumlanmasını güçleştirmektedir.

Aynı numunelerde kristalizasyonun ısı iletkenliğe etkisini net bir şekilde ortaya çıkarmak için yapılan deneysel çalışmalar sonucunda kristal faz varlığının ısı iletkenliği düşürdüğü görülmüştür. Ancak aynı numunede sadece kristalin faz değil amorf fazların da olması sistemde ısı iletkenliği düşük olan fazın sonuçları etkilemesine neden olmuş olabilir

6.9. Sinterleme Sonrası Isıl İşlemin Isıl Difüziviteye Etkisi

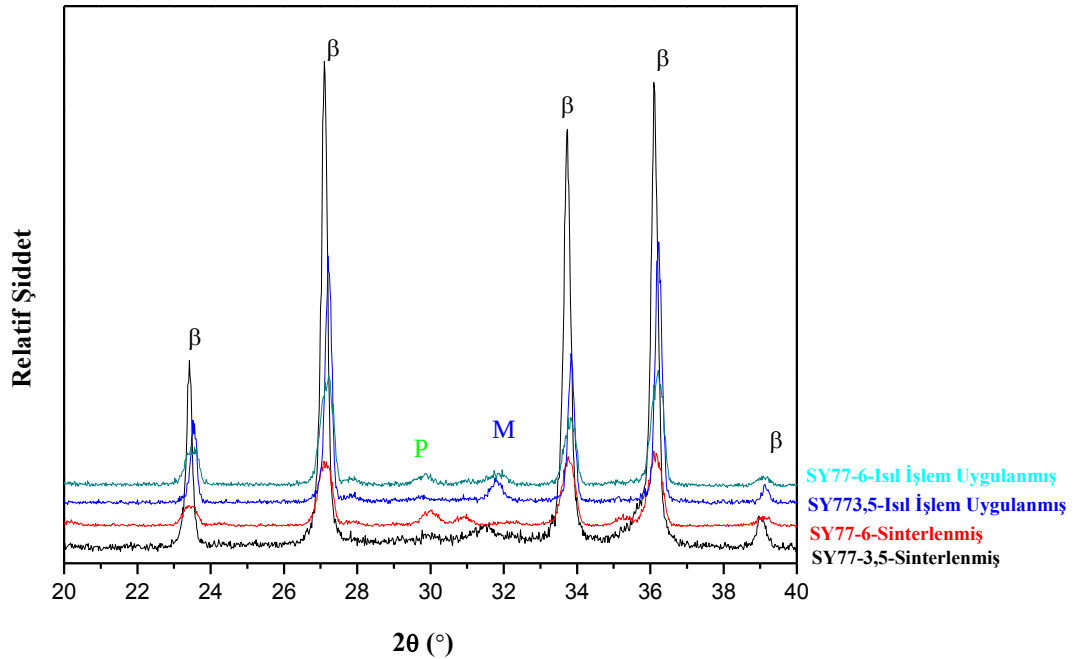
Bu kısımda yüksek sıcaklıklarda, sinterleme sonrası ısıtma işlemi uygulanmasının ısıtma difüziviteye etkisi incelenmiştir.

Kompozisyonlar Bölüm 5’de anlatıldığı şekilde laboratuvar ortamında hazırlanmış ve şekillendirilmiştir.

3.5 ve 6 saat öğütülmüş Silzot tozları kullanılarak hazırlanan numuneler 1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş ve sonrasında ara vermeden 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 4 saat süre ile ısıtma işlemi tabi tutulmuşlardır.

6.9.1. Yoğunluk ve faz analizi sonuçları

Sinterlenmiş ve sinterleme sonrası ısıtma işlemi uygulanmış numunelerin XRD paternleri, Şekil 6.78’de verilmiştir. Sinterlenmiş ve sinterleme sonrası ısıtma işlemi uygulanmış numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları ise, Çizelge 6.25’de verilmiştir.



Şekil 6.78. Sinterlenmiş ve sinterleme sonrası ısıtma işlemi uygulanmış numunelerin XRD paternleri (P: Piroksen ($MgYSi_2O_5N$), M: Melilit ($Y_2Si_3O_3N_4$))

Şekil 6.78’de verilmiş XRD paternlerinde görüldüğü gibi, 6 saat öğütülmüş Silzot tozları kullanılarak hazırlanarak, 1900°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 4 saat sinterleme sonrası ısıtıl işlem uygulanmış numunelerde, melilit kristalin fazı şiddeti, 6 saat öğütülmüş Silzot tozları kullanılarak hazırlanarak 1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerdeki melilit fazından daha fazla, piroksen ise daha düşüktür. Yüksek sıcaklık ısıtıl işlemi uygulanması melilit fazı artışına, Mg buharlaşmasından dolayı piroksen fazı azalışına neden olmuştur.

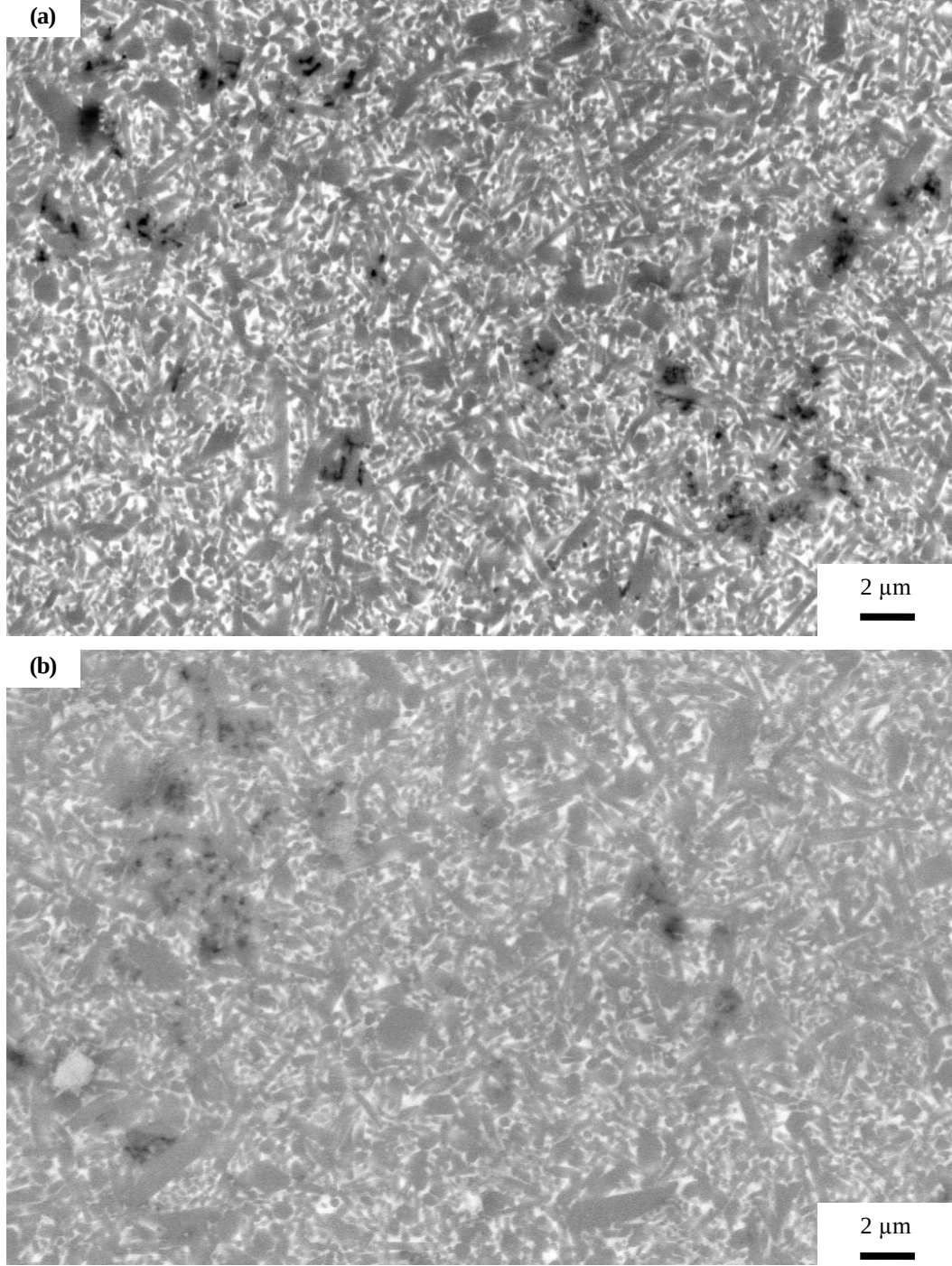
Çizelge 6.25. Sinterlenmiş ve sinterlenme sonrası ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları

Numune Kodu	Proses Koşulu	Yoğunluk (g/cm³)	% A.P.	% A.K.	XRD
SİNERLEME					
SY77-3.5-	1775°C-5b-2s	3,23	0,50	3,38	M (az)
SY77-6		3,24	0,58	3,20	P,M
ARA VERMEDEN SİNERLEME SONRASI ISIL İŞLEM					
SY77-3.5	1900°C-5b-4s	3,28	0,17	8,26	M
SY77-6		3,28	0,52	11,49	P, M

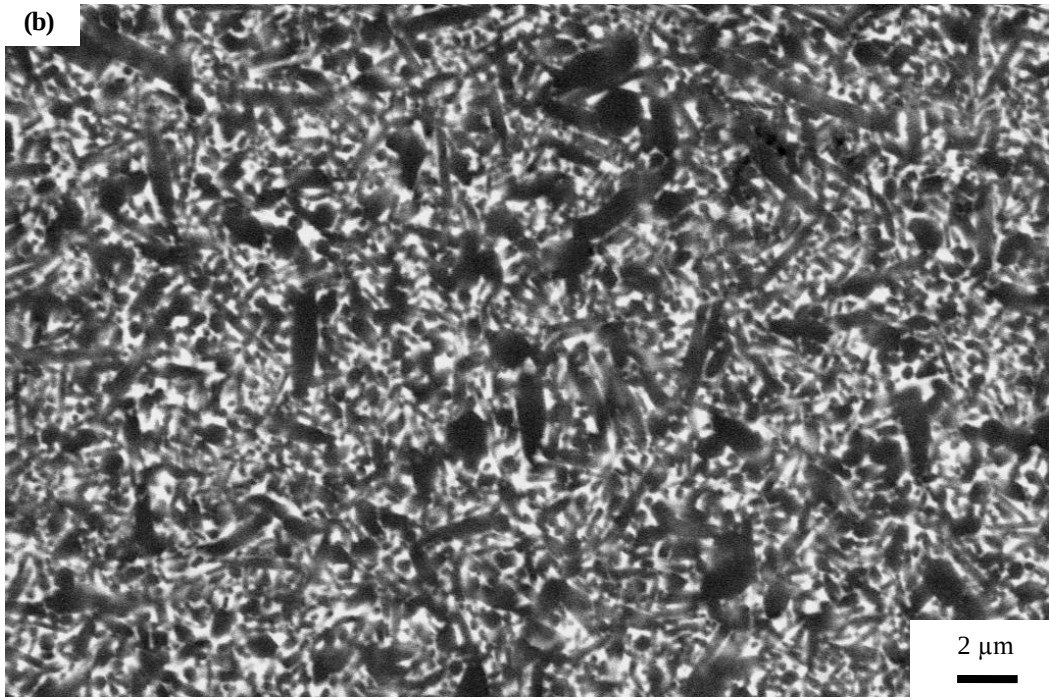
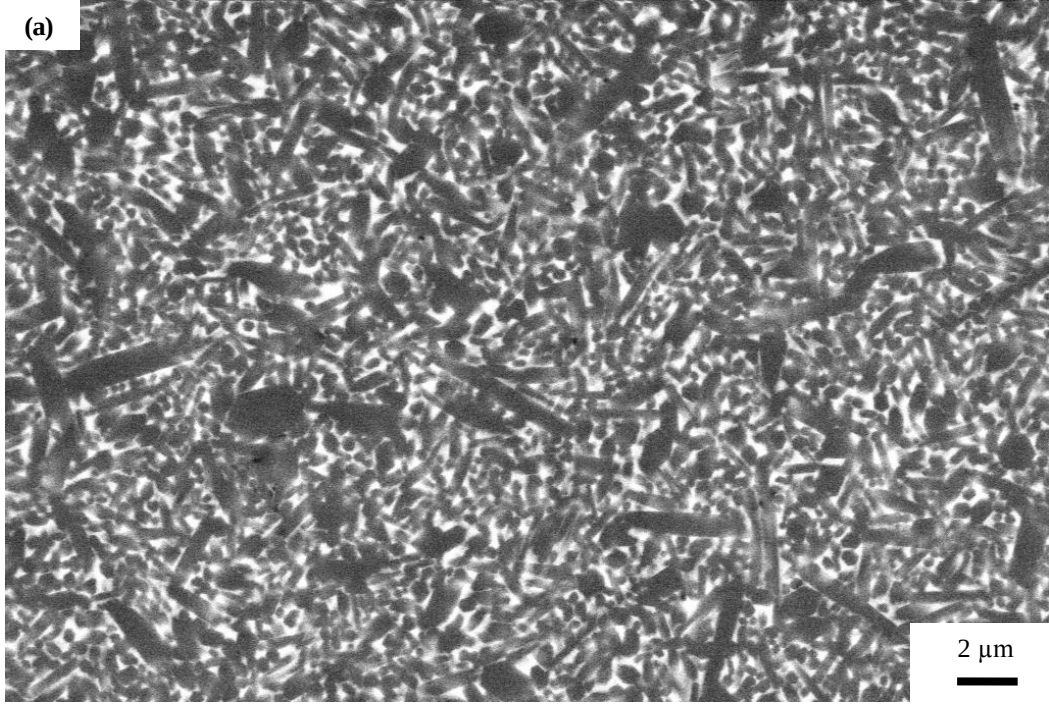
Çizelge 6.25’deki yoğunluk sonuçlarından görüldüğü gibi, 3,5 saat öğütülmüş Silzot tozları kullanılarak hazırlanarak, 1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin yoğunluğu, sinterleme sonrası ısıtıl işlem yapıldıktan sonra 3,23 g/cm³’den 3,28 g/cm³’e artmış, benzer şekilde 6 saat öğütülmüş Silzot tozları kullanılarak hazırlanarak 1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin yoğunluğu 3,24 g/cm³’den 3,28 g/cm³’e artmıştır.

6.9.2. Mikroyapı sonuçları

3,5 saat ve 6 saat öğütülmüş Silzot tozlar kullanılmış sinterlenmiş numunelerin ısıt işlem öncesi ve sonrası mikroyapı görüntüleri sırasıyla Şekil 6.79 ve 80’de verilmiştir.



Şekil 6.79. (a) 3,5 ve (b) 6 saat öğütülmüş tozlar kullanılarak sinterlenmiş numunelerin ısıt işlem öncesi mikroyapı görüntüleri



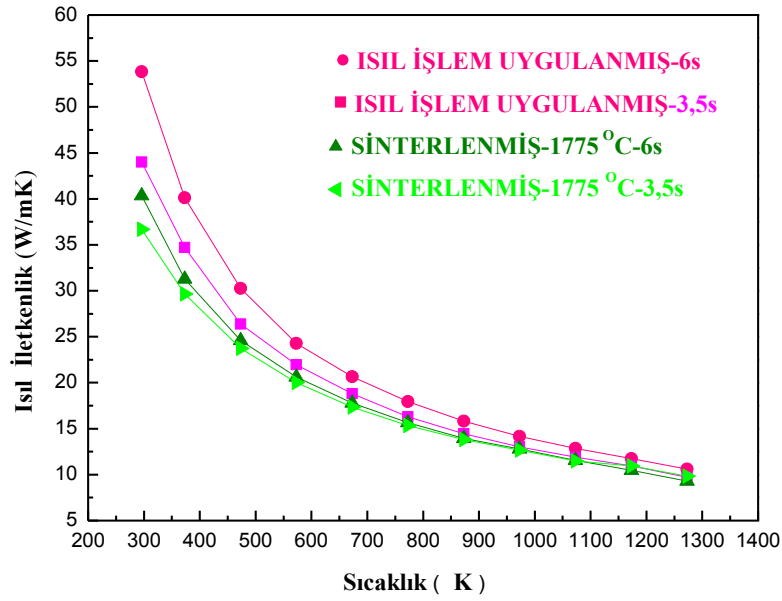
Şekil 6.80. (a) 3,5 saat ve (b) 6 saat öğütülmüş tozlar kullanılarak sinterleme sonrası ısıt işlem uygulanmış numunelerin mikroyapı görüntüleri

Numunelerin mikroyapı görüntülerinde hem 3,5 hem de 6 saat öğütülmüş Silzot tozları kullanılarak hazırlanarak 1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2

saat sinterlenmiş numunelerde sinterleme sonrası ısıt işlem uygulandıktan sonra gözeneklerin azaldığı ve tane büyümesinin bir miktar arttığı görülmüştür.

6.9.3. Isıl difüzivite sonuçları

Sinterleme sonrası ısıt işlem ile, ısıt iletkenlikteki değışim Şekil.6.81’de, ısıt difüzivite ve ısıt iletkenlik sonuçları ise Çizelge 6.26’da verilmiştir.



Şekil 6.81. Sinterleme sonrası ısıt işlem uygulanmış numunelerin, ısıt iletkenlik-sıcaklık eğrileri

Çizelge.6.26. Sinterleme sonrası ısıt işlem sonucu elde edilen ısıt difüzivite ve ısıt iletkenlik sonuçları

Numune Kodu	Proses Koşulları	Yoğunluk (g/cm ³)	A.P. %	A.K. %	Isıl Difüzivite (mm ² /sn)	Isıl iletkenlik (W/mK)
SİTERLEME						
SY77-3.5	1775°C-5b-2s	3,23	0,50	3,38	16,23	36,70
SY77-6		3,24	0,58	3,20	17,79	40,35
ARA VERMEDEN SİTERLEME SONRASI ISIL İŞLEM						
SY77-3.5	1900°C-5b-4s	3,28	0,17	8,26	19,17	44,00
SY77-6		3,28	0,52	11,49	23,45	53,85

Şekil 6.81’de görülen ve Çizelge 6.26’da özetlenen sonuçlardan, 3,5 saat öğütülmüş Silzot tozları kullanılarak hazırlanarak, 1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerin ısı difüzivite ve ısı iletkenliklerinin, sinterleme sonrası ısı işlem uygulanması sonrasında artış gösterdiği görülmüştür. Ancak eşit yoğunluğa sahip olmalarına rağmen, 6 saat öğütülmüş Silzot tozları kullanılarak hazırlanarak, 1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelere sinterleme sonrası ısı işlem uygulandıktan sonra ısı iletkenliğinin 3,5 saat öğütülmüş Silzot tozları kullanılarak hazırlanarak 1775°C’de, 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş ve sinterleme sonrası ısı işlem uygulanmış numunelerden daha yüksek olduğu görülmüştür.

Sinterleme sonrası ısı işlem uygulanması sonucunda yüksek yoğunluk elde edilmiş, numunelerin düşük poroziteye ve daha büyük tanelere sahip olduğu görülmüş ve yüksek ısı iletkenlik elde edilmiştir. Ancak tane büyümesi yüksek sıcaklık uygulanmasına rağmen beklenen düzeyde olmamıştır. Bu durumun doğru bir şekilde açıklanabilmesi, tane büyüme mekanizmasının anlaşılmasını gerektirir.

Si_3N_4 seramikleri için tane büyüme oranı Eşitlik (6. 1)’de verilmiştir [85].

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{2\gamma.\Omega^2}{R.T}.DC_o.\left[\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_o}\right]\frac{1}{x} \quad (6.1)$$

Eşitlik (6.1)’de, r_1 ; büyük tanenin yarıçapı, r_o ; ince matris tanelerin ortalama tane çapı, γ ; arayüzey serbest enerjisi, D ; tane sınırlarındaki difüzyon katsayısı, Ω ; katı içindeki atomların hacmi, C_o ; flat düzlem üzerindeki çözünürlük, x ; taneler arasındaki ortalama mesafe, T ; sinterleme sıcaklığı, t ise; sinterleme süresidir [85].

Tane büyümesinin oranı, tane boyut farkına, sinterleme sıcaklığına ve taneler arasındaki ortalama mesafeye bağlıdır. Sıcaklık tane sınırlarındaki atomların difüzyonunu etkiler, Sinterleme sıcaklığı sıvı fazdaki kütle taşınım miktarını artırır. Yüksek sıcaklıklarda aktive olan atomların sayısı artar ve kütle taşınımı hızlanır. [85].

Sinterleme sonrası ısıtıl işlem uygulanmış bir çalışmada [109], tane büyümesini sağlayabilmek için sinterlemede oluşan SiAlON tanelerinin kritik tane çapının 0,5 μm olması gerektiği, bu olmadığı zaman ısıtıl işlem sırasında çözünme-çökelme prosesiyle tane büyümesinin gerçekleşmediği söylenmiş ve 2 ve 1 μm olan tozların, çözünme sonrasındaki tane boyutları kritik değerin üzerinde olduğundan dolayı tane büyümesinin gerçekleşmediği ifade edilmiştir.

1 ve 3 μm boyutlu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu kullanmış bir çalışmada, 1 μm boyutlu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu kullandığında eşeksenli $\alpha\text{-SiAlON}$ taneleri gözlenirken, 3 μm boyutlu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu kullanıldığında ise iğnemsî $\alpha\text{-SiAlON}$ taneleri gözlemlenmiştir. [110].

Bir diğer çalışmada, B0.5 tozundan hazırlanarak sinterlenmiş numune çok ince (nano boyutta) mikroyapıya sahip iken ısıtıl işlem sonrasında anormal tane büyümesi elde edilmiştir [109].

Lee ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da, benzer şekilde, 0.66 μm boyutlu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun, 1850°C’de sinterlenmesi sonucu unimodal tane, 2000°C’de ısıtıl işlem uygulandığında ise bimodal tane oluşumu gözlenmiştir [87].

Literatürde yapılmış bir çalışmada, ısıtıl işlem süresinin azot gaz basıncı miktarına göre daha etkili parametre olduğu görülmüş ve kaba $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozundan oluşan kaba SiAlON taneleri yavaş çözüldüğü için, 2 saat ısıtıl işlem süresinin tane büyümesi için yeterli gelmediği ifade edilmiştir [109].

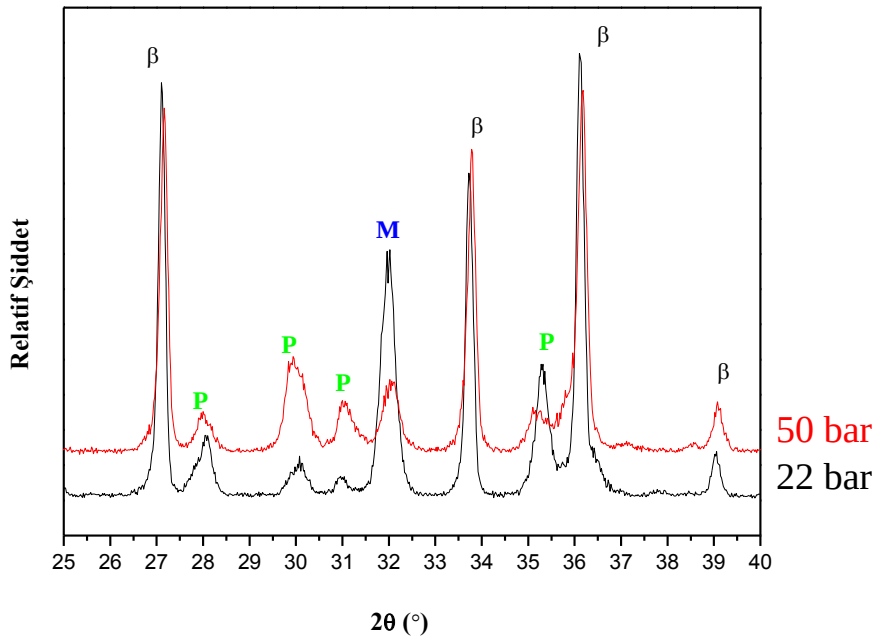
3,5 (kaba) ve 6 (daha ince) saat öğütülmüş Silzot tozları kullanılarak hazırlanarak 1775°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerde sinterleme sonrası ısıtıl işlem uygulandıktan sonra gözeneklerin azaldığı ve tane büyümesinin arttığı görülmüştür. Tane büyümesi artışı, çok fazla değildir. Kaba $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozundan oluşan kaba Si_3N_4 taneleri yavaş çözüldüğü için 2 saat sinterleme sonrası uygulanan ısıtıl işlem süresinin tane büyümesi için yeterli gelmediği düşünülmektedir.

Sonuç olarak, sinterleme sonrası ısıtıl işlem uygulanması sonucunda yüksek yoğunluk elde edilmiş, numunelerin düşük poroziteye ve daha büyük tanelere sahip olduğu görülmüştür. Melilit fazı artmış, piroksen fazı ise azalmıştır. ısıtıl difüzivite ve ısıtıl iletkenlik artmıştır.

6.10. Sinterleme Basıncının Isıl Difüziviteye Etkisi

Sinterlemede uygulanan azot gaz basıncının, mikroyapı ve ısı iletkenliğe etkisini incelemek amacıyla numuneler, 1950°C’de 2 saat, 22 ve 50 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmişlerdir. Numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları Çizelge 6.27’de, XRD paternleri ise Şekil 6.82’de verilmiştir.

6.10.1. Yoğunluk ve faz karakterizasyonu sonuçları



Şekil 6.82. 1950°C’de 2 saat, 22 ve 50 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş Yb₂O₃ ilaveli numunelerin XRD paternleri (P: Piroksen, (MgYbSi₂O₅N), M:Melilit, (Yb₂Si₃O₃N₄))

Çizelge 6.27. 1950°C’de 2 saat, 22 ve 50 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş Yb₂O₃ ilaveli numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları

Numune Kodu*	Sint. Koşulu	Yoğunluk (g/cm ³)	%A.P.	%A.K	XRD
SYb77	22bar	3,46	0,43	6,36	P,M(çok)
SYb77	50bar	3,45	0,98	5,90	P(çok),M

*SYb77 kodu, 6 saat öğütülmüş Silzot tozları kullanılarak hazırlanan Yb₂O₃ ilaveli numuneleri belirtmektedir.

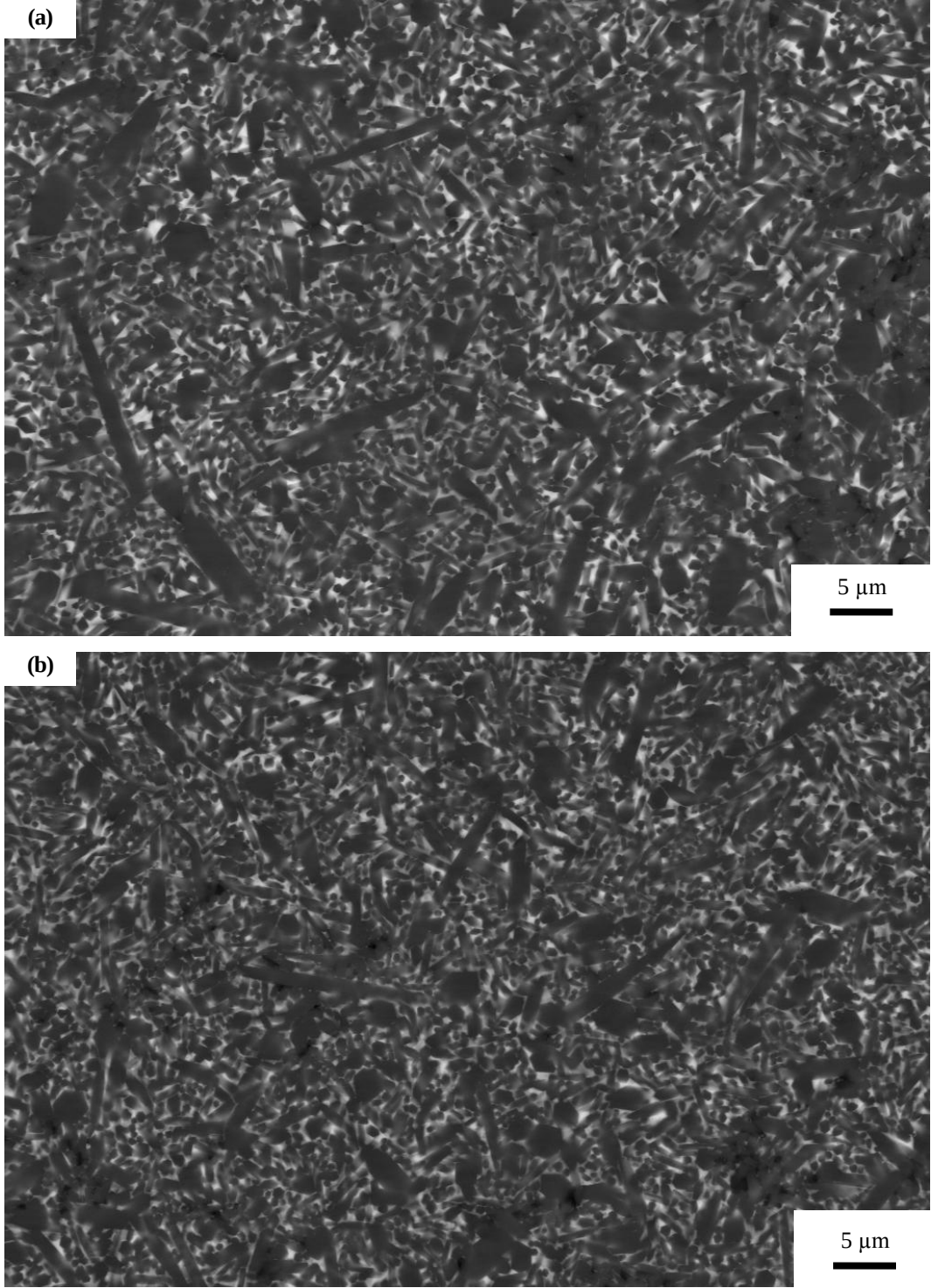
Şekil 82’de verilmiş XRD paternlerinde görüldüğü gibi, 1950°C’de 2 saat, 22 ve 50 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerde piroksen ve melilit fazları görülmüştür. 1950°C’de 2 saat, 50 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerde piroksen fazı şiddeti, 22 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş numunelerden daha yüksektir. Azot gaz basıncının 22 bardan 50 bara artışı, piroksen kristalin fazının şiddetini arttırmış, melilit kristalin fazının şiddetini azaltmıştır. 1950°C’de 2 saat, 50 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunenin yoğunluğu, 22 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş numunelerden biraz daha düşüktür.

Yüksek ağırlık kayıplarının nedeni sıvı fazın viskozitesini azalmasıyla sinterleme kinetiklerinin artmasıdır. 22 bar basınçta sinterleme sonrası ağırlık kaybı, 50 bar basınçta sinterleme sonrası ağırlık kaybından daha yüksektir.

6.10.2. Mikroyapısal karakterizasyon sonuçları

1950°C’de 2 saat 22 bar ve 50 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 6 83’de verilmiştir.

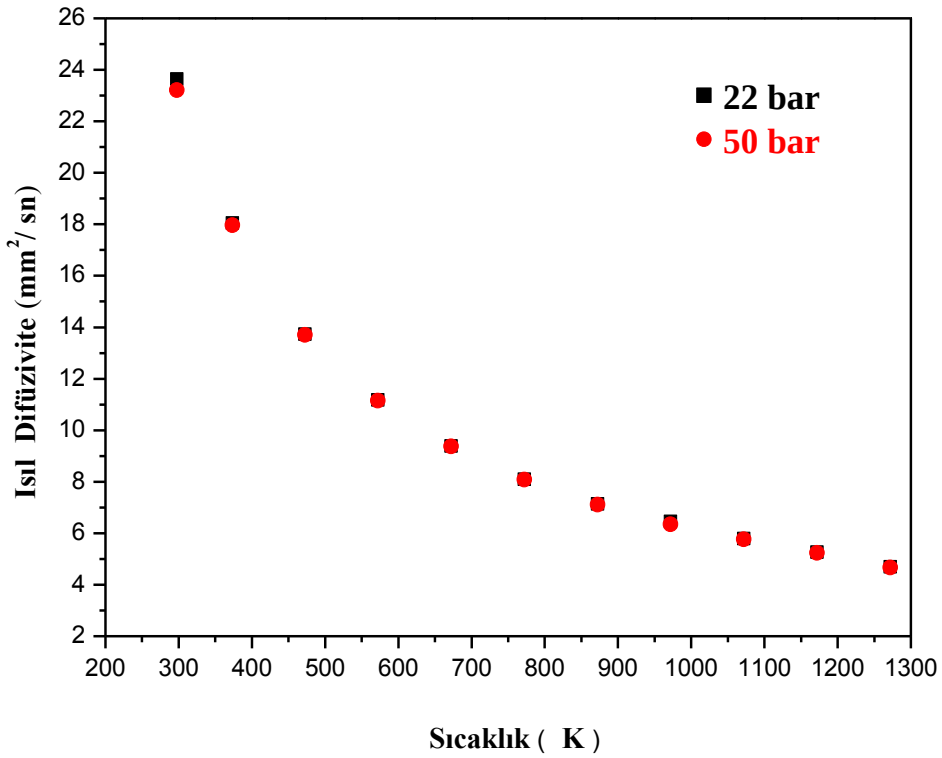
1950°C’de 2 saat 22 bar ve 50 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntülerine bakıldığında 1950°C’de 2 saat 22 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş numunede, 50 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş numuneden daha büyük boyutlu uzamış iğnemsî $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerin varlığı görülmektedir.



Şekil 6.83. 1950°C’de 2 saat (a) 22 bar, ve (b) 50 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş numunenin mikroyapı görüntüleri

6.10.3. Isıl difüzyivite sonuçları

1950°C’de 2 saat farklı basınçlarda sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerin ısı difüzyivite ve ısı iletkenlik sonuçları Çizelge 6.28’de, ısı difüzyivite eğrileri ise Şekil 6.84’de verilmiştir.



Şekil 6.84. 1950°C’de 2 saat, 22 ve 50 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerin ısı difüzyivite-sıcaklık eğrileri

Çizelge 6.28. 1950°C’de 2 saat, 22 ve 50 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerin ısı difüzyivite ve ısı iletkenlik sonuçları

Numune Kodu	Sinterleme Koşulu	Yoğunluk (g/cm ³)	%A.P.	%A.K.	Isıl Difüzyivite (mm ² /sn)	Isıl İletkenlik (W/mK)
SYb77	22bar	3,46	0,43	6,36	23,65	57,27
SYb77	50bar	3,45	0,98	5,90	23,21	56,06

1950°C’de 2 saat, 50 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunenin oda sıcaklığındaki ısıl difüzivitesi, 22 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş numunelerden biraz daha düşüktür.

Sıvı faz içerisinde bulunan azot ötektik sıcaklığını azaltır, ancak sıvının viskozitesini arttırır. Azotun ötektik sıvısındaki çözünürlük sınırı, sıvının bileşimine bağlıdır [82].

Sinterleme ilavelerinden gelen oksijen miktarı arttığında sıvının miktarı artar ve sıvının viskozitesi azalır. Sıvı içinde azotun çözünürlüğü sıvının viskozitesini arttırır ve sinterleme kinetiklerini yavaşlatır.

Yapılan bir çalışmada da [93], Sm içeren SiAlON sisteminin düşük ötektik sıcaklığı ve sistemdeki yüksek azot çözünürlüğünden dolayı çok fazla melilit kristal faz oluşumunun gerçekleştiği belirtilmiştir.

Si_3N_4 seramiklerin sinterlemesinde sıvı fazdaki $[\text{N}]:[\text{O}]$ oranı da, sıvı fazın viskozitesini belirler [111-112]. N miktarının artması, sıvı fazda oluşan SiO_4 tetrahedralarındaki O atomlarının N atomları ile yer değiştirmesine neden olur Bunun sonucunda yüksek koordinasyon sayısına sahip çapraz bağlı Si-N bağlarının oluşmasına neden olur ve daha rijit bir cam yapısı elde edilir. Bu yer değiştirme sonucunda, sıvı faza yüksek miktarda N girişi, oluşan cam geçiş sıcaklığının yükselmesine neden olur ve oluşan sıvı fazın viskozitesi artar [113].

Azot gaz basıncının artışıyla, sıvı fazın viskozitesinin artması sonucu sinterleme güçleşmiş ve yoğunluk düşmüştür. Isıl difüzivitede azalma olmuştur. 1950°C’de 2 saat 22 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş numunede, daha büyük boyutlu uzamış iğnemsî $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerin varlığı görülmektedir. Isıl difüzivitenin bu numunede biraz daha yüksek olması bununla açıklanabilir. 50 bar azot gaz basıncı altında sinterleme sonrasında ise tane büyümesi için yeterli süre olmadığı için, tanelerin en/boy oranı yeterli şekilde artamamıştır ve azot gaz basıncının artmasıyla (50 bar), ısıl difüzivitede az da olsa azalmıştır.

6.11. SiC İlavesinin Isıl Difüziviteye Etkisi

Daha önceki bölümlerde anlatılmış olan, ısıl difüziviteyi etkileyen parametrelerin, ısıl difüzivite değerinde istenen artışı sağlamamış olmasından dolayı bu bölümde, ikincil faz ilavesi ve yüksek sıcaklıkta sinterleme yoluna gidilmiştir. Bu amaçla, bu kısımda, Si_3N_4 -SiCp kompozit sisteminin, ısıl difüzivite davranışının belirli bir SiC miktarlarına bağlı olarak değişimi incelenmiştir.

SY77 ve UY77 kodlu kompozisyonlarla çalışılmıştır. Çalışmada kullanılan Si_3N_4 tozunun özellikleri Çizelge 5.1’de, diğer hammaddelerin özellikleri ise Çizelge 5.2’de verilmiştir. SiC kaynağı olarak UF15 (H.C.Starck-Berlin) kodlu toz kullanılmıştır.

UF15 tozun kullanılma nedeni daha önce yapılmış bir çalışmada UF25 tozunun, SiC tanelerinin yüksek yüzey alanına bağlı olarak yüksek oranda tane sınır saçılımına neden olması ve ısıl difüziviteyi düşürmesidir [101].

1800°C’de sinterleme sonrasında malzemenin tamamen yoğunlaşmadığı belirlenmiş ve bu nedenle sinterleme sıcaklığı 2000°C’ye çıkarılmıştır. Sinterleme, gaz basınçlı sinterleme fırınında, 5 ve 22 bar azot gaz basıncı altında 2000°C’de 2 saat süre ile yapılmıştır.

6.11.1. Yoğunluk sonuçları

2000°C’de 5 ve 22 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş, SiC ilave edilmiş numunelerin, yoğunluk sonuçları, Çizelge 6.29’da verilmiştir.

Çizelge 6.29. SiC ilave edilmiş ve edilmemiş numunelerin yoğunluk sonuçları

Sinterleme Koşulu	Numune	Yoğunluk (g/cm^3)	% A.P.	% A.K.
2000°C-5b-2s	SiC ilavesiz	3,21	2,29	19,76
	SiC ilaveli	3,18	1,46	13,89
2000°C-22b-2s	SiC ilavesiz	3,28	0,77	17
	SiC ilaveli	3,23	0,78	11,08
2000°C-22b-2s	SiC ilaveli-U	3,27	0,66	7,83

2000°C’de 5 bar ve 22 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş numunelerin Çizelge 6.29’da verilmiş yoğunlaşma sonuçlarından görüldüğü gibi, SiC ilavesi, yoğunluğu düşürmüştür. Faz analizi sonuçları, SiC ilavesinin fazlarda sapmaya neden olmadığını, her şartta arzu edilen fazların elde edilebildiğini göstermiştir.

2000°C’de 22 bar azot gaz basıncı altında sinterleme sonrasında ağırlık kayıpları azalmıştır. Yüksek ağırlık kayıplarının nedeni sıvı fazın viskozitesini azaltmasıyla sinterleme kinetiklerinin artmasıdır.

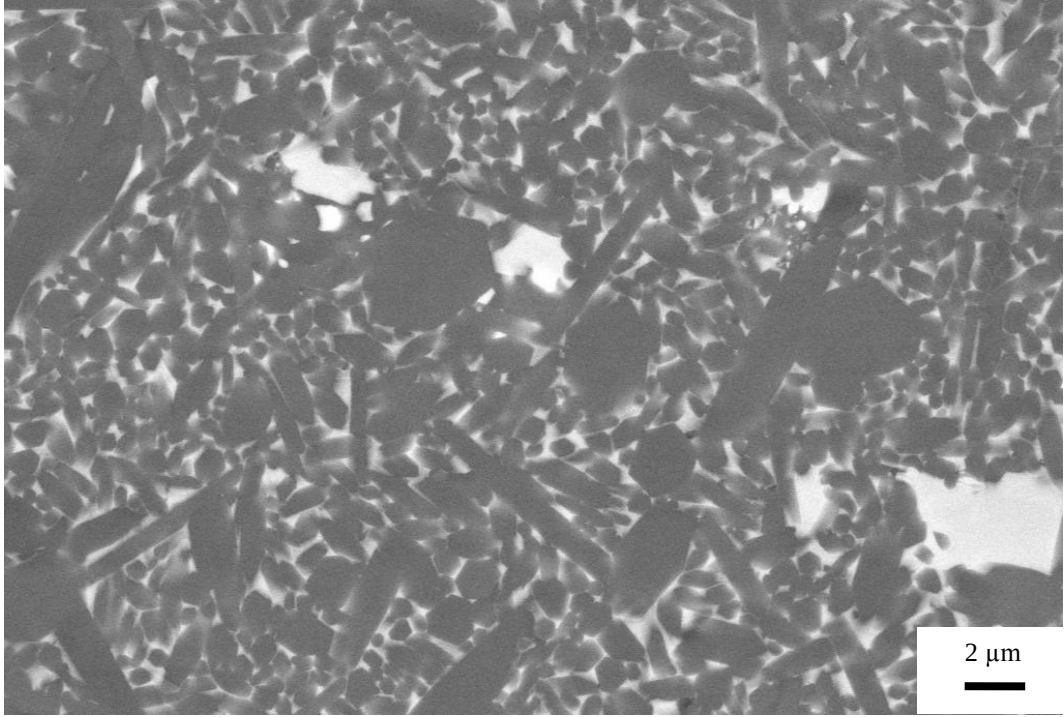
Yoğun malzeme eldesinde sıvı fazın kompozisyonunun önemli etkisi vardır. Faz kristalizasyonu fazla olduğunda yoğunlaşmayı olumsuz etkiler

Daha önce yapılan, Sm’ca zengin kompozisyon içeren bir çalışmada melilit fazı kristalizasyonunun fazla olmasının yoğunlaşmayı olumsuz etkilediği belirtilmiştir. Çalışmadaki R kompozisyonu için melilit fazı oluşumunun yüksek olduğu ve melilit fazı sinterleme sıcaklığında tamamen ergimediyinden dolayı yoğunlaşma davranışını olumsuz etkilediği söylenmiştir. [109]

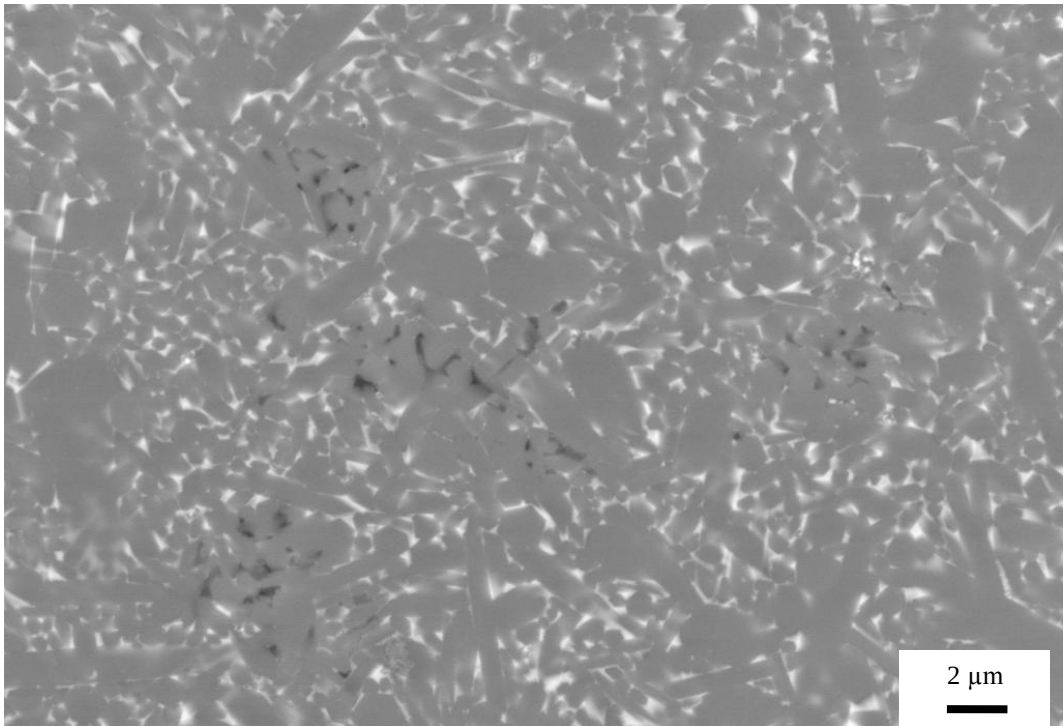
6.11.2. Mikroyapısal karakterizasyon sonuçları

Şekil 6.85-88’de 2000°C’de 5 bar ve 22 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş SiC ilave edilmemiş ve %10 SiC ilave edilmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri verilmiştir.

Şekil 6.89’da ise 2000°C’de 22 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş %10 SiC ilave edilmiş UC numunelerinin mikroyapı görüntüleri verilmiştir.



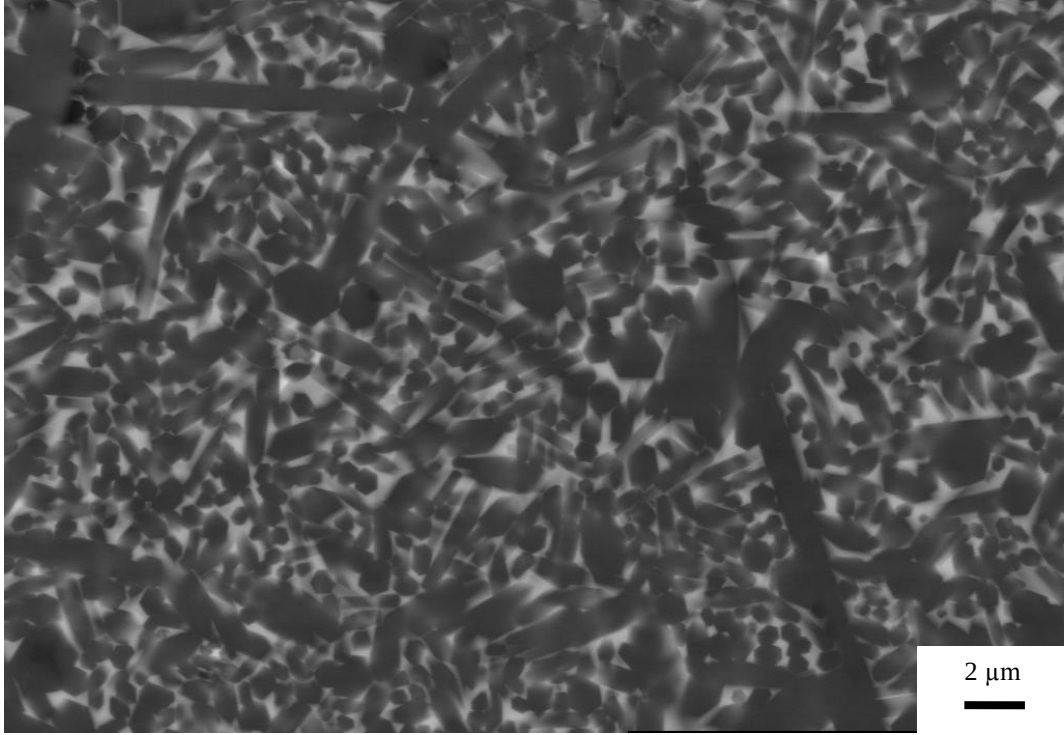
Şekil 6.85. 2000°C-5b-2s sinterlenmiş numunenin mikroyapı görüntüsü



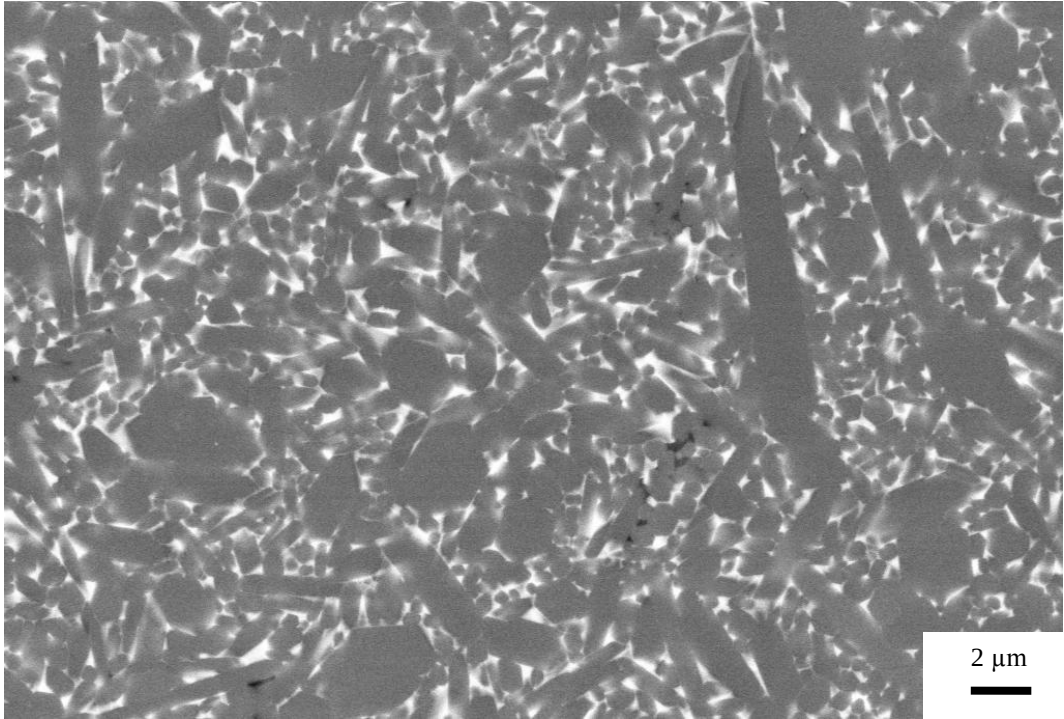
Şekil 6.86. SiC ilave edilmiş, 2000°C-5b-2s sinterlenmiş numunenin mikroyapı görüntüsü

Şekil 85-86’da verilmiş, SiC ilave edilmiş ve edilmemiş, 2000°C’de 5 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntülerine bakıldığında, SiC ilave edilmiş numunenin tane boyutunun, SiC ilave edilmemiş numunenin tane boyutunun daha düşük olduğu görülmüştür. SiC ilavesi tane büyümesini önler. SiC tanelerinin tane sınırlarına yerleşerek tane büyümesini engellediği (Zener etkisi) ve daha küçük taneler elde edildiği literatürde de belirtilmiştir [114].

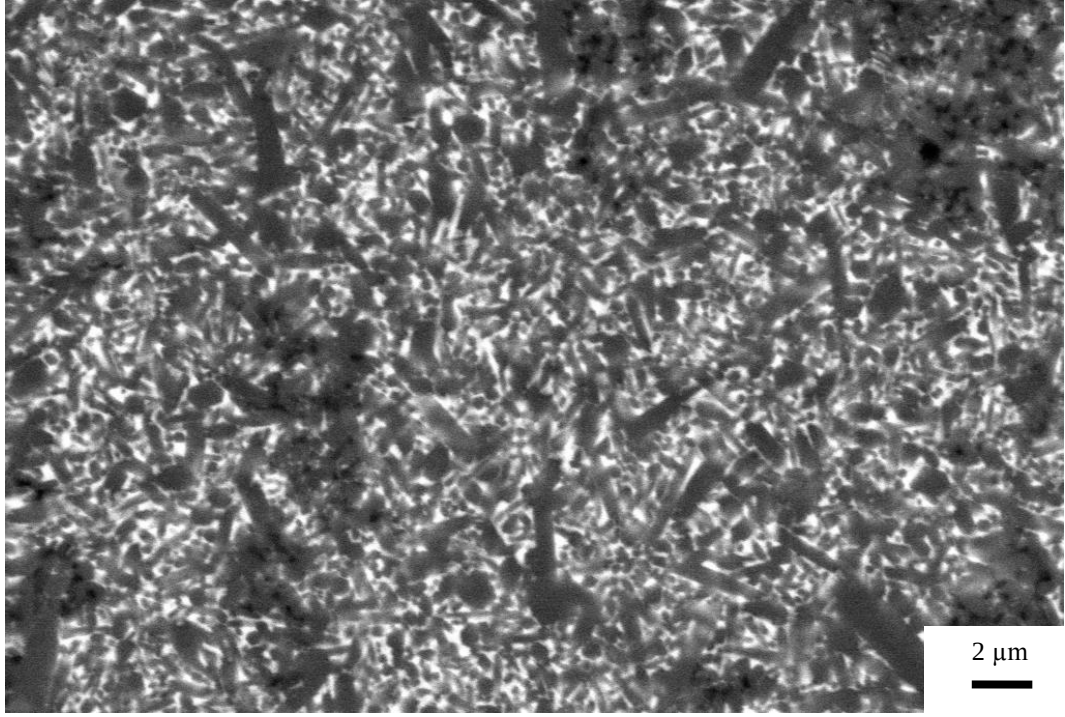
Ayrıca, SiC ilaveli numunelerde bölgesel gözeneklerin varlığı görülmektedir. Bunun nedeni olarak, SiC’nin homojen olarak dağılmaması ve ısı iletkenliğinin artması için üretimde kaba taneli SiC tozunun kullanılmasının tercih edilmesi gösterilebilir. Mikroyapıda görülen gözeneklerin varlığı ve Çizelge 6.29’da verilmiş yoğunlaşma sonuçlarından görüldüğü gibi SiC ilavesiyle yoğunlaşmanın düşmesi sonucu tutarlıdır.



Şekil 6.87. 2000°C-22b-2s sinterlenmiş numunenin mikroyapı görüntüsü



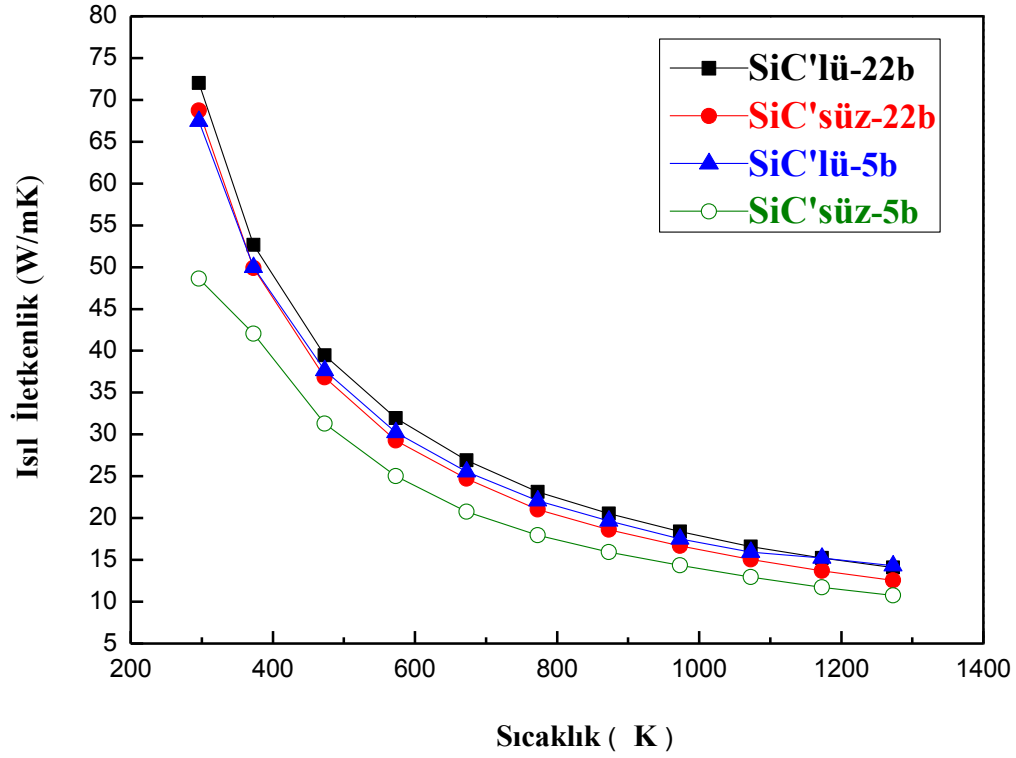
Şekil 6.88. SiC ilave edilmiş, 2000°C-22b-2s sinterlenmiş numunenin mikroyapı görüntüsü



Şekil 6.89. UBE tozu kullanılarak SiC ilave edilmiş, 2000°C-22b-2s sinterlenmiş numunenin mikroyapı görüntüsü

6.11.3. Isıl difüzivite sonuçları

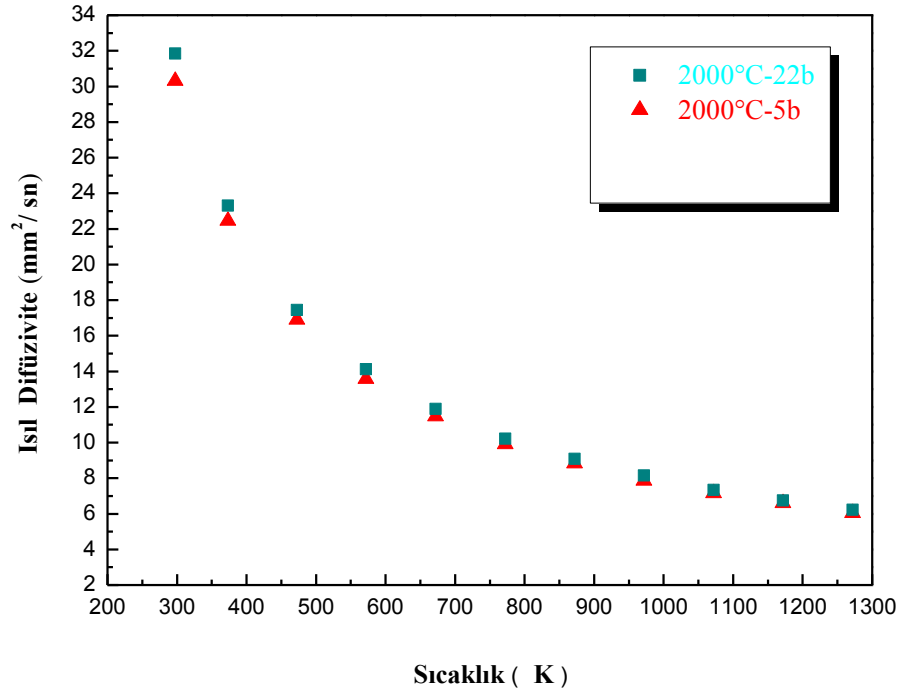
Sinterlenmiş numunelerin ısı difüzivite ve ısı iletkenlik sonuçları Çizelge 6.30’da verilmiştir. Yüksek ısı difüzivite sonuçları elde edilmiş, 2000°C’ de 5 ve 22 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş, SiC ilave edilmiş ve edilmemiş numunelerin ısı iletkenlik-sıcaklık eğrileri ise, Şekil 6.90’da verilmiştir.



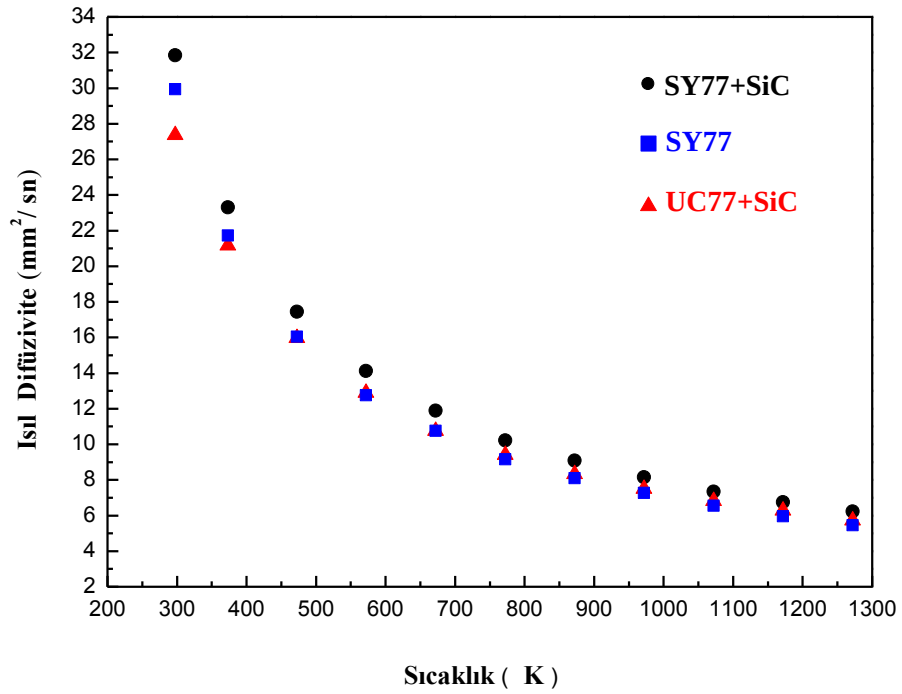
Şekil 6.90. 2000°C'de farklı basınçlarda 2 saat sinterlenmiş, SiC ilave edilmiş ve edilmemiş numunelerin ısı iletkenlik-sıcaklık eğrileri

SiC ilave edilmiş numunelerde, sabit sıcaklıkta, basınç arttırıldıkça ısı iletkenlik değerleri artmıştır. 2000°C sıcaklıkta basınç 5 bardan 22 bar değerine çıkartıldığında ısı iletkenlik değeri artmıştır.

SiC ilave edilmiş 2 saat sinterlenmiş numunelerin farklı basınçlarda sinterlenmiş numunelerin ısı iletkenlik-sıcaklık eğrileri Şekil 6.91'de, UBE tozu kullanılan SiC ilave edilmiş, Silzot tozu kullanılan SiC ilave edilmiş ve edilmemiş numunelerin ısı iletkenlik sıcaklık eğrileri ise, Şekil 6.92'de verilmiştir.



Şekil 6.91. SiC ilaveli, farklı basınçlarda sinterlenmiş numunelerin, ısı difüzyon hızı-ısı eylemleri



Şekil 6.92. Silzot ve UBE tozu kullanılarak SiC ilave edilmiş ve edilmemiş 2000°C-22b-2s sinterlenmiş numunelerin ısı difüzyon hızı-ısı eylemleri

Çizelge 6.30. SiC ilave edilmiş ve edilmemiş numunelerin ısı difüzivite ve ısı iletkenlik sonuçları

Sinterleme Koşulu	Numune	Yoğunluk (g/cm ³)	% A.P.	% A.K.	Isıl Difüzivite (mm ² /sn)	Isıl İletkenlik W/mK	% İlt. Artış
2000°C-5b-2s	İlavesiz	3,21	2,29	19,76	21,65	48,63	%38,75
	SiC ilaveli	3,18	1,46	13,89	30,31	67,47	
2000°C-22b-2s	İlavesiz	3,28	0,77	17	29,93	68,71	%4,8
	SiC ilaveli	3,23	0,78	11,08	31,85	72,01	
2000°C-22b-2s	SiC ilaveli-U	3,27	0,66	7,83	27,37	62,65	

En yüksek ısı difüzivite değeri 2000°C’de, 22 bar azot gaz basıncı altında, 2 saat sinterleme sonucunda elde edilmiştir. Sabit sıcaklıkta düşük azot gaz basıncında SiC ilavesiyle ısı difüzivitedeki artış daha fazladır.

Çalışmada kaba SiC tozu kullanılması sonucu ısı difüzivite sonuçları beklendiği gibi yüksek çıkmıştır. Kaba SiC’ün inceye göre ısı difüziviteyi arttırmasının nedenlerinden biri, daha önce yapılan çalışmalardan birinde perkülasyon teorisi ile açıklanmıştır. Perkülasyon eşiğinin altındaki bir sistemi eşiğin üstüne çekebilmek için yapılması gerekenler; ikincil fazın oranını arttırmak, ikincil fazın tane boyutunu arttırmak ve küresel yerine iğnemi taneler, kullanmaktır [101].

Si₃N₄ esaslı seramiklerin uygulama alanına bağlı olarak özelliklerini iyileştirmek amacıyla SiC, TiC, BN, TiN, MoSi₂ gibi bazı takviye fazlar kullanılmaktadır. SiC, Si₃N₄’e yakın ısı genleşme katsayısına sahiptir ve yüksek mekanik özellikleri nedeniyle, Si₃N₄ seramiklerin mekanik özelliklerini ve yüksek sıcaklık özelliklerini iyileştirmek amaçlı kullanılmaktadır. [115,116].

Sahip olduğu yüksek ısı iletkenlik (~120-180 W/m.K) ve silisyuma yakın ısı genleşme katsayısı (4x10⁻⁶/C) nedeniyle SiC, yarı-iletken endüstrisinde kullanılan altlıklara alternatif olan en önemli malzemelerden birisidir [117].

SiC, yüksek ısı iletkenlik davranışıyla dikkat çeken bir malzemedir. Si ve C atomları arasındaki uyumun sağladığı harmonik hareket bu malzemede fonon

ortalama serbest yolunu arttırmaktadır. Bu nedenle SiC'ün, takviye olarak kullanıldığı Si_3N_4 sisteminde ısı iletkenlik davranışını iyileştirmesi beklenmektedir.

Daha önce yapılmış bir çalışmada 25 A numunesinin ısı difüzivitesi % 25 SiC ilavesi sonucu oda sıcaklığında yaklaşık % 22 artış göstermiştir. Isı difüziviteyi iyileştirmek amacıyla % 10, 15, 20 ve 25 oranlarında SiC ile takviye edilmiş 1940°C 'de, 1 saat, 2,2 MPa azot gazı basıncı altında sinterlenmiş α -SiAlON kompozisyonunda sırasıyla % 28, 39, 51 ve 71 oranında artış gözlenmiş ve bu artış yüksek sıcaklıklarda da korunmuştur [101].

β -SiAlON sisteminde SiC ilavesi yapıldığında yüzey alanı küçük tozun daha yüksek ısı difüzivite elde edilmesine neden olduğu görülmüş ve bu durum ince SiC tanelerinin SiAlON fazı ile çevrelenerek hapsedilmesi etkisi ve kaba tanelerin perkülasyonunun daha düşük olması olarak açıklanmıştır [101].

Kristalin malzemelerde ısı iletkenlik fonon hareketi ile sağlanmaktadır. Fonon hareketi ise yapı içerisinde ilerleyebildikleri ortalama serbest yol ile sınırlıdır [101]. Artan SiC miktarı ile SiC taneleri birbirine yaklaşarak temas haline geçmektedir. Bu nedenle ortalama serbest yol azalarak ısı iletimini sağlamaktadır. Si_3N_4 esaslı seramiklerde çubuksu β - Si_3N_4 tanelerinin ısı iletkenliğinin daha yüksek olduğu bilinmektedir [29]. Buradan yola çıkarak tane sınırlarında oluşan β - Si_3N_4 taneleri ısı difüziviteyi arttırmaktadır. Sıcaklık artışı fonon-fonon saçılımını arttırarak ısı difüzivitenin azalmasına yol açmaktadır. Bu nedenle artan sıcaklıkla kompozitlerin ısı difüzivite değerleri azalmıştır.

Yapılan bir diğer çalışmada, oda sıcaklığında, artan SiC ilavesine bağlı olarak kompozitlerin ısı difüzivite değerleri önemli oranda artmıştır. En yüksek difüzivite değeri sıcaklıktan bağımsız olarak % 10 SiC ilavesinde elde edilmiştir [118].

SiC ilaveli kompozitlerde ısı difüzivite değerlerinin artması iki farklı nedenden dolayı gerçekleşmektedir. Bunlardan birincisi; SiC miktarı ile SiC taneleri arasındaki mesafenin azalması sonucu ısı iletimi için gerekli olan ortalama serbest yolun kısalarak fonon hareketlerini kolaylaştırması ve ikincisi ise artan SiC miktarına bağlı olarak mikroyapıda fazla miktarda yüksek boy/en oranına sahip tanelerin oluşmasıdır [118].

Sonuç olarak, yapılan bu tez çalışmasında, SiC ilavesi ile ısı iletkenlik artmıştır. % 10 SiC ilave edilmiş sistemde ısı difüziviteki artış, 2000°C de sırasıyla 5 ve 22 bar azot gaz basıncı kullanıldığında, % 40,05 ve % 9,35'dir.

7. GENEL SONUÇLAR

Malzemelerin performansları, yapı, özellik ve işlem parametreleri değiştirilerek incelenir. Bu tez çalışmasında, Si_3N_4 seramiklerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılan UBE Si_3N_4 tozuna alternatif olan Silzot ve Yantai Si_3N_4 tozları kullanılarak, Si_3N_4 tozu türü, tane boyutu, tane boyut dağılımı gibi başlangıç toz parametreleri, sinterleme tekniği, sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi, sinterleme basıncı, sinterleme sonrası ısıtma işlemi gibi malzeme üretiminde uygulanan süreç parametreleri, sinterleme ilave türü ve takviye edici olarak ısıtma iletkenliği yüksek SiC gibi ikincil fazların, tane sınır fazlarının amorf veya kristalin olması gibi içyapıyı değiştiren parametrelerin, Si_3N_4 seramiklerinin mikroyapı gelişimi ve ısıtma özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Çalışmada Si_3N_4 seramiklerinde çeşitli parametrelerin, ısıtma iletkenliğe etkisi incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Çalışmada kullanılan başlangıç tozlarına uygulanan öğütme süresinin kısa tutulması ile üretim maliyetinin düşürülmesi çalışması sonucunda, kullanılan tozlara uygulanan öğütme işleminin süresinin yoğunlaşma ve ısıtma difüzyonuna etkisi araştırılmıştır. Bu sonuçlara göre, 6 saat öğütülmüş Silzot tozuyla hazırlanan 1775°C -5b-2s sinterlenmiş Y_2O_3 katkılı numunelerin yoğunluk ve ısıtma difüzyon değeri 3,5 saat öğütülmüş Silzot tozuyla hazırlanan 1775°C -5b-2s sinterlenmiş Y_2O_3 katkılı numunelerin yoğunluk ve ısıtma difüzyon değerlerinden daha yüksektir. Bu sonuçlardan 3,5 saat öğütmenin yüksek yoğunluk ve yüksek ısıtma difüzyonuna sahip malzeme elde edilmesi açısından yetersiz bir süre olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı şekilde 6 saat öğütülmüş Silzot tozuyla hazırlanan 1900°C -5b-2s sinterlenen Y_2O_3 katkılı numunelerin yoğunluk ve ısıtma difüzyon değeri 3,5 saat öğütülmüş Silzot tozuyla hazırlanan 1900°C -5b-2s sinterlenen Y_2O_3 katkılı numunelerin yoğunluk ve ısıtma difüzyon değerlerinden daha yüksektir. Her iki sıcaklıkta sinterleme sonucu elde edilen değerlerden 6 saat öğütülmüş başlangıç tozu kullanılmasının daha iyi sonuçlar elde edilmesine neden olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak 3,5 saat öğütülmüş Silzot tozuyla hazırlanan 1900°C -5b-2s sinterlenen Y_2O_3

ilaveli numunelerin yoğunluk ve ısı difüzivite değerlerinin 6saat öğütölmüş Silzot tozuyla hazırlanan 1775°C-5b-2s sinterlenen Y₂O₃ katkılı numunelerin yoğunluk ve ısı difüzivite değerlerinden daha yüksek olduğu görölmüşür. Bu sonuç sinterleme sıcaklığının önemli bir parametre olduğunu da göstermektedir. Yüksek sinterleme sıcaklığı seçildiğinde daha düşük süre öğütme uygulanarak hazırlanan başlangıç tozları kullanılabilir. Oluşan fazların Si₃N₄ tozunun türü ya da oranından bağımsız olduğu görölmüşür. İnce tane boyutuna sahip Si₃N₄ tozu ile daha yüksek ısı iletkenlik, kaba tane yapılı toz ile ise daha düşük ısı iletkenlik elde edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar ve literatür bilgileri bir arada ele alındığında, tez çalışması sonucunda, sinterlemede kullanılan başlangıç tozunun türü ve tane boyutunun ısı difüziviteyi etkileyen yoğunluk, tane boyutu, oluşan fazların miktarı gibi ısı iletkenliği etkileyen parametreleri değıştirdiğı ve bunun sonucunda ısı iletkenlik sonuçlarının da değıştiğı ortaya konmuştur.

2. Sinterleme ilavesi olarak Y₂O₃, Yb₂O₃ gibi oksit ilavelerin, Si₃N₄ seramiklerin ısı iletkenliğini nasıl etkilediğı araştırılmıştır. Tasarlanan kompozisyonda ilave olarak kullanılan metal iyonun boyutu, ağırlığı ve yapı içinde çözünüp çözünmemesi çok önemlidir. Çalışmada kullanılan metal iyonlarının boyut ve ağırlığı büyük değışiklik göstermediğinden ve yapı içinde çözünmediğinden dolayı, fononların harmonik hareketine olan etkisi kısmen düşüktür. Ancak, mikroyapıyı etkiler. 1775°C-5b-2s sinterlenmiş Yb₂O₃ ilaveli numunelerin sonuçları incelendiğinde Yb₂O₃ ilavesiyle malzemelerin yoğunlukları artarken, yapıdaki MgO gibi ilavelerin, sistemden buharlaşması sonucu ağırlık kayıpları artmıştır. Faz analizleri ve yoğunlukları tespit edilen farklı ilave oksitler içeren numunelerin faz analizinde, Yb₂O₃ ilaveli numunelerde daha fazla kristalleşme gözlenmiştir. Yb katyonunun Y katyonundan daha fazla kristalizasyona meyilli olduğu görölmüşür. Aynı sinterleme koşullarında yapılan deneylerde Yb₂O₃ ilaveli malzemelerin ısı difüzivite değerleri ile Y₂O₃ ilavelilerin ısı difüzivite değerleri arasındaki fark çok azdır. Ancak ısı iletkenlik yoğunluğun bir fonksiyonu olduğu ve Yb₂O₃, Y₂O₃'den daha

yoğun bir malzeme olduğundan Yb_2O_3 katkılı malzemelerin ısı iletkenlik değ erleri daha yüksek çı kmıştır. Sistemdeki sıvı faz miktarı da sonuçları etkilemiştir. Y_2O_3 ilave edilmiş numunenin ısı iletkenlik sonuçlarının, Yb_2O_3 ilave edilmiş numuneden daha d üç ük olmasının nedeni, tane sınır faz miktarının daha fazla olması sonucuna bağ lanmıştır. Yb_2O_3 ilave edilmiş numunedeki porozite ve sıvı faz miktarının, Y_2O_3 ilave edilmiş numunedekinden daha d üç ük olmasına rağ men, ısı ı difüzivitenin az da olsa d üç ük olması, Yb_2O_3 ilaveli numunedeki kristalizasyonun daha fazla olması ile a ık lanmıştır.

3. Tane sınır fazının azaltılması çalışmaları sonucunda, ısı iletkenliğ in beklenen oranda artmadığ ı g ö r ü l m ü ř t ü r. 1775°C, 5bar basınçta, hem 2 saat hem 4 saat sinterlenmiş numunelerde ısı ı difüzivitenin, tane sınırı fazının azalmasıyla birlikte oda sıcaklığ ında azaldığ ı g ö r ü l m e k t e d i r. Bu sonuç beklenen bir sonuç değ ildir  ü n k ü d ü z e n s i z y a p ı y a s a h i p o l m a s ı n ı d a n d o l a y ı t a n e s ı n ı r f a z ı d a h a d ü ř ü k ısı ı difüziviteye sahiptir. Ancak daha yüksek sıcaklık ve basınçlar uygulandığ ında tane sınır fazının azalmasıyla ısı ı difüzivitede artış g ö z l e n m i ř t i r. D ü ř ü k y o ğ u n l u k b e k l e n i l d i ğ i ü z e r e sonuçları etkilemiştir. Isı iletkenliğ i etkileyen sö z ü e d i l e n b i r  o k p a r a m e t r e n i n e t k i d e r e c e l e r i n i k e s i n b i r ř e k i l d e s ö y l e m e k g ü  t ü r. T a n e s ı n ı r f a z ı a z a l t ı l d ı ğ ı n d a 4 s a a t g i b i u z u n b i r s i n t e r l e m e s ü r e s i h a r ı  , 2 s a a t s i n t e r l e m e i  i n u y g u l a n a n h e r i k i d e n e y s ı c a k l ı ğ ı n d a d a y o ğ u n l u k a z a l m ı ř t ı r v e 1850°C’de sinterleme hari, ısı iletkenlik d ü ř m ü ř t ü r. Bu numunede y o ğ u n l u k a z a l ı ř ı n a r a ğ m e n ısı iletkenliğ in artması yapıda g ö z e n e k o l m a m a s ı v e b ü y ü k t a n e l e r i n o l m a s ı y l a a ık l a n m ı ř t ı r. A y r ı c a b u n u m u n e d e k i k r i s t a l i n f a z ı n y ü k s e k o l m a s ı s o n u  l a r ı k e s i n b i r ř e k i l d e y o r u m l a m a y ı g ü  l e ř t i r m e k l e b e r a b e r , a m o r f y e r i n e k r i s t a l i n f a z l a r ı n v a r l ı ğ ı n ı n ısı iletkenliğ i artırdığ ı b i l g i s i y l e p a r a l e l l i k a r z e d e b i l i c e ğ i i f a d e e d i l m i ř t i r.
4. Tane sınır fazının kristalin olmasının y o ğ u n l a ř m a v e ısı ı difüziviteyi nasıl etkileyeceğ i araştırılmıştır. Yavaş soğ utma ile ısı ı difüzivitenin az da olsa olumsuz etkilendiğ i g ö r ü l m ü ř t ü r. Yavaş soğ utulmuş numunelerin y o ğ u n l u ğ u d a h a d ü ř ü k o l u p , ısı iletkenlik değ erleri de daha d ü ř ü k t ü r.

Mikroyapı görüntülerinden de yavaş soğutulmuş numunelerdeki gözenek miktarının biraz daha fazla olduğu görülmüştür. Gözenek miktarı ve yoğunluk sonuçları etkilemiştir. Yavaş soğutma uygulanan numunelerin XRD paternlerinde daha yüksek şiddette piroksen kristalin fazı gözlenmiştir. Kristalizasyon ısı difüziviteyi olumsuz etkilemiştir.

5. Sinterleme sıcaklığının ısı difüziviteye etkisini araştırmak için yapılan deneysel çalışmalarda sinterleme sıcaklığının artışıyla birlikte Si_3N_4 seramiklerin ısı difüzivitelerinin arttığı görülmüştür. Genellikle oda sıcaklığındaki ısı difüzivite değerleri geniş bir aralıkta değişirken, sıcaklığın artışıyla birlikte ısı difüzivite değerlerindeki bu fark gittikçe azalmış ve neredeyse birbirine eşitlenmiştir. Bunun nedeni, düşük sıcaklıkta mikroyapıdaki farklılığın ısı difüzivitede daha etkili olması, yüksek sıcaklıklarda ise iç fonon saçılım proseslerinin ısı difüzivitede baskın mekanizma olmasından kaynaklanmaktadır. Sinterleme sıcaklığı arttıkça ısı iletkenlik de artmıştır. Tane boyutunun artması ve çubuksu tane gelişimi olması durumunda, yüzey alanının ve tane sınırının azalmasına bağlı olarak taneler arası faz miktarı da azalmaktadır. Bu durum dış saçılımı azalttığından mikroyapısı değişim gösteren Si_3N_4 seramiklerinde ısı difüzivite değeri, tane boyutunun artmasıyla beraber artış göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda sinterleme sonrası daha büyük taneler içeren mikroyapı görülmüştür. UBE tozu ile hazırlanan numunelerde, sinterleme sıcaklığı arttıkça ısı difüzivitenin en yüksek olmasının sebebi yoğunluk ve tane irileşmesi olabileceği gibi, kristalin fazın sadece bu numunede olması sebebiyle kesin bir yorum yapılamamış, ancak, 1650°C ve 1700°C sinterleme sıcaklıkları baz alındığında artan sinterleme sıcaklığıyla ısı difüzivitenin ve ısı iletkenliğin arttığı belirlenmiştir. Silzot tozu ile hazırlanan numunelerde ise, 1775°C’de bölgesel gözenekler mevcut olduğundan dolayı, ısı difüzivite ve ısı iletkenlikte en düşük değerler elde edilmiştir. 1900°C’de ise mikroyapıda gözenek gözlenmemiştir. Fakat 2000°C’de sinterlenmiş numunenin bulk yoğunluğu, buharlaşmadan dolayı çok az bir miktarda düşmüş ve taneler büyümüş olup, XRD analizinde piroksene ek olarak melilit ikincil kristalin fazı

görülmüştür. Bu sebeplerin üçü bir arada düşünüldüğünde ve ısıl iletkenliğin yoğunluğun bir fonksiyonu olduğu göz önüne alındığında, 2000°C’de sinterlenmiş numunenin yoğunluğu düşük çıkmasına rağmen ısıl iletkenliğin daha yüksek çıkması tane büyümesiyle açıklanmıştır.

6. Tez çalışmasında kristal fazın ısıl iletkenliğe etkisini daha açık bir şekilde görebilmek için daha kalın numuneler hazırlanarak sinterleme yapılmış ve bu numuneler kesilerek orta ve üst yüzeylerin XRD ile faz analizi ve mikroyapı analizleri yapılmıştır. Numunelerin orta ve üst yüzeylerinin faz analizi sonuçları farklılık göstermiştir. Bu numunelerin detaylı TEM incelemeleri sonrasında, Yb_2O_3 ilaveli Si_3N_4 seramiklerin kristal yapısında birden fazla kristalin faz tespit edilmiştir. Yb_2O_3 kullanılarak hazırlanan numunelerin ısıl difüzivite ölçümleri sonucu elde edilen ısıl difüzivite-sıcaklık eğrilerinde, numune yüzeyinde (kristalin fazların fazla olduğu numune) ölçülen ısıl difüzivite değerinin numune iç katmanından ölçülen ısıl difüzivite değerinden daha düşük olduğu görülmüştür. İncelenen bu numunede, yüzeyde daha yüksek şiddette oluşmuş kristalin faz, ısıl difüzivitede azalışa neden olmuştur. Birden fazla faz oluşumundan dolayı sistemin karmaşık olması yorumlamayı güçleştirmiştir. Literatürle de paralel olarak, çok fazlı sistemlerde ısı iletiminin karmaşık olduğu ve kompozit modelli yaklaşımın uygulanabileceği ifade edilmiştir. Sonuç olarak, numune dış yüzeyinde yapılmış TEM analizleri sonucunda tane sınır fazının ve farklı kontrasttaki fazın kristalin olduğunun tespit edilmesi ve iç yüzeyin difraksiyon sonuçları ile, iç yüzeyde mevcut fazın amorf olduğunun ispatlanması, XRD sonuçlarını ve numune yüzeyinde, azot difüzyonundan dolayı kristalizasyonun fazla olduğunu doğrulamıştır. Yoğunluk ve tane boyutu etkisini minimize ederek, ısıl difüzivitenin azalmasında kristalizasyonun etkisini daha net açıklayabilmek için yapılmış bu çalışma sonucunda ise kristalizasyonun artmasıyla ısıl difüzivitenin azaldığı açıkça görülmüştür.

7. Isıl iletkenliği arttırmak amacıyla bazı numunelere sinterleme sonrası ara vermeden 4 saat ısıl işlem uygulanmıştır. 3,5 (kaba) ve 6 (daha ince) saat öğütülmüş Silzot tozları kullanılarak hazırlanarak 1775°C’de 5 bar azot

gaz basıncı altında 2 saat sinterlenmiş numunelerde sinterleme sonrası ısıtıl işlem uygulandıktan sonra gözeneklerin azaldığı ve tane büyümesinin arttığı görülmüştür. Tane büyümesi artışı çok fazla değildir. Kaba β - Si_3N_4 tozundan oluşan kaba Si_3N_4 taneleri yavaş çözündüğü için 2 saat sinterleme sonrası uygulanan ısıtıl işlem süresinin tane büyümesi için yeterli gelmediği düşünülmüştür. Sonuç olarak, sinterleme sonrası ısıtıl işlem uygulanması sonucunda yüksek yoğunluk elde edilmiş, numunelerin düşük poroziteye ve daha büyük tanelere sahip olduğu görülmüştür. Isıl difüzivite ve ısıtıl iletkenlik artmıştır.

8. Sinterlemede uygulanan azot gaz basıncının mikroyapı ve ısıtıl iletkenliğe etkisini incelemek amacıyla numuneler 1950°C 'de 2 saat, 22 ve 50 bar basınçta sinterlenmişlerdir. Farklı gaz basınçlarında (22 ve 50 bar) sinterleme sonrasında farklı mikroyapı gelişimleri ve farklı ısıtıl difüzivite değerleri elde edilmiştir. Azot gaz basıncı 22 bar uygulandığında mikroyapıda iğnemsiz uzun taneler gözlenmiştir. 1950°C 'de 2 saat, 22 ve 50 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunelerde piroksen ve melilit fazları görülmüştür. 1950°C 'de 2 saat, 50 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş Yb_2O_3 ilaveli numunenin yoğunluğu, 22 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmiş numunelerden biraz daha düşüktür. Yoğunluk azalışı ve oluşan fazlar nedeniyle azot gaz basıncının 22 bardan 50 bara artışıyla ısıtıl iletkenlik azalmıştır.
9. Bazı Si_3N_4 numunelere, ısıtıl difüziviteyi iyileştirmek amacıyla % 10 oranında SiC ile takviye edilmiş olup, bunun sonucu olarak ısıtıl difüzivitede artış gözlenmiştir. Sabit sıcaklıkta basınç arttırıldıkça ısıtıl difüzivite değerleri artmıştır. 2000°C sıcaklıkta basınç 5 bardan 22 bar değerine çıkartıldığında ısıtıl difüzivite artmıştır. En yüksek ısıtıl difüzivite değeri 2000°C 'de, 22 bar azot gaz basıncı altında 2 saat sinterleme sonucunda elde edilmiştir. Sabit sıcaklıkta düşük azot gaz basıncında SiC ilavesiyle ısıtıl difüzivitedeki artışın daha fazla olduğu görülmüştür. Çalışmada kaba SiC tozu kullanılması sonucu ısıtıl difüzivite sonuçları beklendiği gibi yüksek çıkmıştır. % 10 SiC ilave edilmiş sistemde ısıtıl difüzivitedeki artış, 2000°C de sırasıyla, 5 ve 22 bar azot gaz basıncı kullanıldığında, % 40,05 ve %

9,35'dir.

- 10.** Sinterleme süresinin ısı iletkenlik üzerinde etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalar sonrasında, sabit sıcaklık ve basınç uygulandığında (1775°C-5bar) sinterleme süresi arttırılarak 2 saatten 4 saate çıkarıldığında tane boyutu artmış, yoğunluk ve ısı ıfüzivite değerlerinde artış gözlenmiştir.

Si₃N₄'de ısı ıfüziviteyi etkileyen çalışılmış parametreler, izelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Sonuç: Si_3N_4 'de ısı difüziviteyi etkileyen parametreler ve ısı difüziviteye etkileri

Etki Eden Parametre	Isıl Difüziviteye Etkisi	Önemli Açıklamalar
Başlangıç tozu tane boyutu	İnce taneli toz kullanıldığında ısı difüzivite artmıştır.	İnce taneli toz ile daha iyi yoğunlaşma gerçekleşmiştir.
Başlangıç tozu türü	Silzot tozuyla daha iyi ısı difüzivite elde edilmiştir	Silzot tozundaki β -fazı oranı daha yüksektir.
Sinterleme ilavesinin türü	Yb_2O_3 ilavesiyle Y_2O_3 ilavesine oranla ısı difüzivite de az da olsa azalış olmuş ancak ısı iletkenlik yüksek çıkmıştır.	Birbirine yakın ötektik nokta içeren sistemlerle çalışıldığından çok büyük bir fark gözlenmemiştir. Metal iyonun boyut ve ağırlığı büyük değişiklik göstermediğinden, fonon harmonik hareketine olan etkisi kısmen düşüktür.
Tane sınır fazı miktarı	Tane sınır faz miktarının azaltılması, ısı difüziviteyi düşürmüştür.	Tane sınır faz miktarının azaltılması, yoğunluğu düşürmüştür. Si_3N_4 sistemlerinde tane sınır fazı miktarı genel olarak hacimce % 5'i geçmediği için önemi nispeten düşüktür.
Soğutma hızı	Kristalizasyon sonucu, ısı difüzivite az da olsa azalmıştır.	Belirgin piroksen kristal fazı oluşumu gerçekleşmiştir, yoğunluk düşmüştür. Yavaş soğutma sonucu kristalizasyon olması, ısı difüziviteyi düşürmüştür.
Süre	Artan süre ile ısı difüzivite artmıştır.	Artan süre ile yoğunluk ve tane boyutu artmıştır.

Çizelge 7.1. (Devam) Sonuç: Si_3N_4 'de ısı difüziviteyi etkileyen parametreler ve ısı difüziviteye etkileri

Etki Eden Parametre	Isıl Difüziviteye Etkisi	Önemli Açıklamalar
Kristalizasyon	Isıl difüzivite az da olsa azalmıştır.	Birden çok faz oluşumundan dolayı sistem karmaşıktır ve yorumlamak güçleşmiştir. Kompozit modeli yaklaşım uygulanabilir.
SiC İlavesi	İkincil faz, SiC ilavesi ile ısı difüzivitede yüksek artış olmuştur.	Yapılan uygun.%10 ilave ile yüksek ısı iletkenlik elde edilmiştir. SiC ilavesi yoğunluğu düşürmüştür. Ancak, 2000°C'de 22 bar basınçta en yüksek iletkenlik elde edilmiştir.
Sinterleme sıcaklığı	2000°C'de en yüksek ısı difüzivite elde edilmiştir.	Daha iri taneli mikroyapı elde edilmiş, ikincil faz oluşumu gözlenmiştir. Tane boyutu arttıkça tane fonon saçılımı azalır, ortalama serbest yol artar. Isıl iletkenlik artar.
Sinterleme sonrası ısı işlem	Isıl difüzivitede artış olmuştur.	Yoğunluk artmış, gözenekler azalmış, tane boyutu artmıştır.
Basınç	Artan basınçla ısı difüzivite az da olsa azalmıştır.	Azot gaz basıncı 22 bar uygulandığında mikroyapıda iğnemsiz uzun taneler gözlenmiştir.

8. GELECEĞE YÖNELİK ÖNERİLER

Tamamlanmış olan bu doktora tez çalışması ile, ısı iletkenliğı arttıran en önemli parametrenin ikincil faz ilavesi (SiC) olduğı, ikincil bir faz ilave edilmemesi durumunda ise ısı iletkenliğı etkileyen en büyük parametrenin katyon türü ve sıcaklık olduğı bulunmuştur. Bunun nedeni, ısı iletiminde en baskın saçılım mekanizmasının fonon saçılımı olmasıdır. Bu nedenle fonon saçılımını azaltmak amacıyla daha az oksijen içeren Si_3N_4 sistemi hazırlanarak ve tane büyümesini arttırarak ısı iletkenlik davranışı incelenebilir.

Bu tez çalışmasında en büyük zorluk ikincil kristalin fazların ısı difüziviteye olan etkisini yorumlamakta olmuştur. İkincil kristalin fazların ısı iletkenliğe etkisinin kesinleştirilebilmesi için ısı işlem uygulanabilir.

Mikroyapı oluşumunda ikincil fazlar ve tane büyüme mekanizmaları hakkında detaylı bilgi edinebilmek için, sıcaklığa bağılı olarak hangi fazların oluştuğı yüksek sıcaklıklarda XRD analizi ile ve oluşan tane yapıları SEM ile incelenebilir. SiC tanelerinin dağılımını görebilmek için TEM analizi yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Hirao, K., Zhou, Y., Hyuga, H., Ohji, T. and Kusano, D., “High Thermal Conductivity Silicon Nitride Ceramics”, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 49(4), 380-384, 2012.
- [2] Yurdakul, H., *Geçirimli Elektron Mikroskopi (TEM) Teknikleri ile SiAlON Esaslı Malzemelerin Atomik Ölçekte Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2012.
- [3] Callister W.D., Rethwisch, D.D., *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*, 8. Basımdan Çeviri, Nobel Akademik Yayıncılık, 2014.
- [4] Çengel A.Y., *Isı ve Kütle Transferi Pratik Bir Yaklaşım*, 3. Basım, Güven Bilimsel Yayıncılık, İzmir, 2001.
- [5] Srivastava, G.P., “Theory of Thermal Conduction in Nonmetals”, *Mrs Bulletin*, 26(6), 445-450, 2001.
- [6] Watari, K. ve Shinde, S.L., “High Thermal Conductivity Materials”, *MRS Bull.*, 440-441, 2001.
- [7] Berman, R., *Thermal Conduction in Solids*, Oxford Clarendon Press, Oxford, 1976,
- [8] Klemens, P. G., Thermal Conductivity and Lattice Vibrational Modes, *Solid State Phys.* (Ed: Seitz, F. And Turnbull, D.), 7, Academic Press, New York, 1-98, 1958.
- [9] Furuya, K., Munakata, F., Matsuo, K., Akimune Y., Ye, J. ve Okada, A., “Microstructural Control of Silicon Nitride Ceramics to Improve Thermal Conductivity” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 69, 873–879, 2002.
- [10] Hirao, K., Watari, K., Brito, M.E., Toriyama, M. ve Kanzaki, S., “Hot Isostatic Pressing to Increase Thermal Conductivity of Si_3N_4 ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 2485-2488, 1996.
- [11] Parrott, J.E. ve Stuckes, A.D., *Thermal Conductivity of Solids*, Pion Publishers, London, 1975.
- [12] Pampuch, R., *Ceramic Materials*, Elsevier Science Publ. Comp. Oxford, 1976.

- [13] Bruls R.J, *The Thermal Conductivity of Magnesium Silicon Nitride and Related Materials*, Doktora Tezi, Eindhoven University of Technology, 2000.
- [14] Richerson, D.W., *Modern Ceramic Engineering*, Marcel Dekker Inc, NewYork, 1992.
- [15] Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R., *Introduction to Ceramics*, Wiley Series of Science and Technology of Materials, 1975.
- [16] Eucken, A., *Ann. Phys.* 34, 185, 1911.
- [17] Kingery, W.D., “Thermal Conductivity: XII, Temperature Dependence of Conductivity for Single-Phase Ceramics”, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 38, 251-255, 1955.
- [18] Speyer, R. F., *Thermal Analysis of Materials*, Marcel Dekker Inc, 1994.
- [19] ASTM E1461-01, *Standard test method for thermal diffusivity of solids by the flash method*, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- [20] Watari, K., Hirao, K., Toriyama, M. ve Ishizaki, K., ‘Effect of Grain Size on the Thermal Conductivity of Si_3N_4 ’, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 777-779, 1999.
- [21] Roosen, A., “Modern Substrate Concepts for the Microelectronic Industry,” *Electroceramics IV*, (Ed. Wasser, R., Hoffmann, S., Bonnenberg, D. Ve Hoffmann, Ch.), 2, 1089-1093, 1994.
- [22] Hirao, K., Watari, K., Hayash, H., ve Kitayama, M., ‘High Thermal Conductivity Silicon Nitride Ceramic’, www.mrs.org/publications/bulletin Mrs Bulletin/June 2001.
- [23] Hampshire, S., Park, H. K., Thompson, D. P. ve Jack, K.H., “ α SiAlON ceramics,” *Nature*, 274, 880-882, 1978.
- [24] Watari, K., “High Thermal Conductivity Non-Oxide Ceramics”, *J. Ceram. Soc. Japan*, 109[1], 7-16, 2001.
- [25] Hirosaki, N, Okamoto, Y., Ando, M., Munakata, F. ve Akimune, Y., “Thermal Conductivity of Gas-pressure Sintered Silicon Nitride”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 2978-2982, 1996.

- [26] Akimune, Y., Munakata, F., Matsuo, K., Hirosaki, N., Okamoto, Y. ve Misono, K., “High Thermal Conductivity in Silicon Nitride with Anisotropic Microstructure”, *J. Ceram. Soc. Japan*, 107, 339-342, 1999.
- [27] Haggerty, J. S. ve Lightfoot, A., “Opportunities for Enhancing the Thermal Conductivities of SiC and Si₃N₄ Ceramics Through Improved Processing”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 16, 475-487, 1995.
- [28] Watari, K., Hirao, K., Toriyama, M. ve Kanzaki, S., “Effect of grain size on the thermal conductivity of Si₃N₄”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 777-779, 1999.
- [29] Kitayama, M., Hirao, K., K., Toriyama, M. ve Kanzaki, S., “Thermal Conductivity of β -Si₃N₄: I. Effect of Various Microstructural Factors”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 3105-3112, 1999.
- [30] Kitayama, M., Hirao, K., Tsuge, A., Watari, K., Toriyama, M. ve Kanzaki, S., “Thermal Conductivity of β -Si₃N₄: II. Effect of Lattice Oxygen”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 1985-1992, 2000.
- [31] Hayashi, H., Hira, K., Toriyama, M., Kanzaki, S. ve Kiyoshi, K. “MgSiN₂ Addition as a Means of Increasing the Thermal Conductivity of Silicon Nitride”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 3060–62 2001.
- [32] Lange, F., Siebeneck, K.J. ve Hasselman, D.P.H., “Thermal Diffusivity of Four Si-Al-O-N Compositions”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 454-455, 1976.
- [33] Kuriyama, M., Inomata, Y., Kujima, T. ve Hasegawa, Y., “Thermal Conductivity of Hot-pressed Si₃N₄ by the Laser Flash Method”, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 57, 1119-1122, 1978.
- [34] Ziegler, G. ve Hasselman, D.P.H., “Effect of Phase Composition and Microstructure on the Thermal Diffusivity of Silicon Nitride,” *J. Mater. Sci.*, 16, 495-503, 1981.
- [35] Tsukuma, K., Shimada, M. ve Koizumi, M., “Thermal Conductivity and Microhardness of Si₃N₄ with and without Additives”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 60, 910-912, 1981.
- [36] Bentsen, L.D., Hasselman, D.P.H. ve Tien, T.Y., “Effect of Crystallization of the Grain Boundary Phase on the Thermal Diffusivity of a SiAlON Ceramic”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 85-86, 1984.

- [37] Hirosaki, N., Okamoto, Y., Munakata, F. ve Akimune, Y., “Effect of Seeding on the Thermal Conductivity of Self-Reinforced Silicon Nitride”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 2183-2187, 1999.
- [38] Lin, Y., Ning, X.S., Zhou, H., Chen, K., Peng, R. ve Xu, W., “ Study on the thermal conductivity of silicon nitride ceramics with magnesia and yttria as sintering additives”, *Materials Letters*, 57,15-19, 2002.
- [39] Hirai, T., Hayashi, S. ve Niihara, K., “Thermal Diffusivity, Specific Heat and Thermal Conductivity of Chemically Vapor-Deposited Si_3N_4 ”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 57, 1126-1130, 1978.
- [40] Watari, K., Brito, M. E., Toriyama, M., Ishizaki, K., Cao, S. ve Mori, K., “Thermal conductivity of Y_2O_3 -doped Si_3N_4 ceramic at 4 to 1000 K”, *J. Mater. Sci. Lett.*, 18, 865-867, 1999.
- [41] Hirao, K., “Microstructure Control of Silicon Nitride Ceramics by Seeding and their Enhanced Mechanical and Thermal Properties”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 114(8), 665-671, 2006.
- [42] Lu, H.H., Huang, J.L., “Effect of Y_2O_3 and Yb_2O_3 on the microstructure and mechanical properties of silicon nitride”, *Ceramics International*, 27, 621-628, 2001.
- [43] Huang, J.L., Shih, Z.H., Lu, H.H. ve Chen, C.Y., “The effects of post heat-treatment on the microstructure and fracture behaviors of Yb_2O_3 -doped Si_3N_4 ”, *Materials Chemistry and Physics*, 63, 116-121, 2000.
- [44] Ye, J., Okada, A., “Micro-thermal analysis for advanced silicon nitrides”, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 441-448, 2004.
- [45] Kitayama, M., Hirao, K. ve Kanzaki, S., “Effect of Rare Earth Oxide Additives on the Phase Transformation Rates of Si_3N_4 ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89[8], 2612–2618, 2006.
- [46] Xu, W, Ning, X., Zhou, H., Lin, Y., “Study on the thermal conductivity and microstructure of silicon nitride used for power electronic substrate”, *Materials Science and Engineering B99*, 475-478, 2003.
- [47] Hampshire, S. ve Jack, K. H., “The kinetics of densification and phase transformation of nitrogen ceramics”, *Special Ceramics* 7, 37-49,1981

- [48] Sorrell, C.C., McCartney, E.R., “Engineering Nitrogen Ceramics: Silicon Nitride, SiAlON and Cubic Boron Nitride”, *Materials Forum*, 148-161, 1986.
- [49] Zhu, X., Zhou, Y., Hirao, K., Ishigaki, T., ve Sakka, Y., “Potential use of only Yb_2O_3 in producing dense Si_3N_4 ceramics with high thermal conductivity by gas pressure sintering”, *Sci. Technol. Adv. Mater*, 11, 2010. <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1468-6996/11/6/065001/pdf>
- [50] Kitayama, M., Hirao, K., Watari, K., Toriyama, M., ve Kanzak, S., “Thermal Conductivity of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$: III, Effect of Rare-Earth (RE = La, Nd, Gd, Y, Yb, and Sc) Oxide Additives”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84[2], 353-58 , 2001.
- [51] Watari, K., Seki, Y., ve Ishizaki K., “Temperature Dependence of Thermal Coefficients for HIPped Silicon Nitride”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 97[2], 174-81, 1989.
- [52] Guo, G.F, Li, J., Kong, X.Y., Lin H, Liang L., He M., Yang L., Wu J., ve Cui B., “Phase Evolution in Heat-Treated Si_3N_4 with Additions of Yb_2O_3 ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91[2], 611-614, 2008.
- [53] Nishimura, T, Mitomo, M. ve Suematsu, H., “High temperature strength of silicon nitride ceramics with ytterbium silicon oxynitride”, *J. Mater. Res.* 12 203, 1997.
- [54] Park, H.J., Kim, H.E. ve Niihara, K., “Microstructural evolution and mechanical properties of Si_3N_4 with Yb_2O_3 as a sintering additive”, *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 750, 1997.
- [55] Lee, W.H., Kim, H.E. ve Cho, S.J., “Microstructural evolution of gas-pressure-sintered Si_3N_4 with Yb_2O_3 as a sintering aid”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 2737, 1997.
- [56] Okamoto, Y., Hirosaki, N., Ando, M., Munakata, F. ve Akimune, Y. “Effect of sintering additive composition on the thermal conductivity of silicon nitride”, *J. Mater. Res.*, 13(12), 3473-77, 1998.
- [57] Miyazaki, H., Yoshizawa, Y., Hirao, K., “Fabrication of high thermal-conductive silicon nitride ceramics with low dielectric loss”, *Materials Science and Engineering B* 161, 198-201, 2009.

- [58] Miyazaki, H., Yoshizawa, Y. ve Hirao, K., “Effect of crystallization of intergranular glassy phases on the dielectric properties of silicon nitride ceramics”, *Mater. Sci. Eng. B*, 148, 257-260, 2008.
- [59] Ziegler, A., Idrobo, J. C., Cinibulk, M. K., Kisielowski, C., Browning, N. D., ve Ritchie, R. O., “Interface Structure and Atomic Bonding Characteristics in Silicon Nitride Ceramics”, *Science*, 306, 1768-1770, 2004.
- [60] Kitayama, M., Hirao, K., Toriyama, M., ve Kanzaki, S, “Modeling and Simulation of Grain Growth in β -Si₃N₄: II. The α - β Transformation”, *Acta Mater.*, 46[18], 6551-6557, 1998.
- [61] Miyazaki, H., Hirao, K., Yoshizawa, Y., “Effects of MgO addition on the microwave dielectric properties of high thermal-conductive silicon nitride ceramics sintered with ytterbia as sintering additives”, *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 3297-3301, 2012.
- [62] Zhu, X.W, Sakka, Y., Zhou, Y. ve Hirao, K., “Effect of MgSiN₂ addition on gas pressure sintering and thermal conductivity of silicon nitride with Y₂O₃”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116 [6] 706-711, 2008.
- [63] Zhu, X, Zhou, Y. ve Hirao, K, “Effects of processing method and additive composition on microstructure and thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 711–718, 2006.
- [64] Akbulut A., Tatlı Z., Çalışkan F “Si₃N₄ seramiklerin Al₂O₃, MgO katkıları kullanılarak basınçsız sinterlenmesi, 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS09), 2009.
http://iats09.karabuk.edu.tr/press/bildiriler_pdf/IATS09_04-02_600.pdf
- [65] Pullum, O.J. ve Lewis, M.H., “The Effect of Process Atmosphere on the Intergranular Phase in Silicon Nitride Ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, 16, 1271-1275, 1996.
- [66] Zhu X. W, Sakka, Y., Zhou, Y. ve Hirao, K., “The Effect of Embedding Conditions on the Thermal Conductivity of β -Si₃N₄”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 114[11], 1093-1096, 2006.
- [67] Yokota, H., Ibukiyama, M., “Effect of lattice impurities on the thermal conductivity of β -Si₃N₄”, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 55-60, 2003.

- [68] Yokota, H., Abe, H., Ibukiyama, M., “Effect of lattice defects on the thermal conductivity of β -Si₃N₄”, *Journal of the European Ceramic Society* 23, 1751-1759, 2003.
- [69] Wang, C. M., Pan, X., Gu, H., Duscher, G., Hoffmann, M. J., Cannon, R. M. ve Ruhle, M., “Transient growth bands in silicon nitride cooled in rare-earth-based glass” *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(6), 1397–1404, 1997.
- [70] Yokota, H., Yamada, S., Ibukiyama, M., “Effect of large β -Si₃N₄ particles on the thermal conductivity of β -Si₃N₄ ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society* 23, 1175-1182, 2003.
- [71] Yokota, H., Ibukiyama, M., “Effect of the addition of β -Si₃N₄ nuclei on the thermal conductivity β -Si₃N₄ ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 1183-1191, 2003.
- [72] Watari, K., Hirao, K., Brito, M.E., Toriyama, M. ve Kanzaki, S., “Hot Isostatic Pressing to Increase Thermal Conductivity of Si₃N₄”, *J. Mater. Res.*, 14, 1538-1541, 1999.
- [73] Wasanapiarnpong, T., Wada, S., “Thermal Conductivity Improvement by Heat-Treatment in Si₃N₄ Ceramics Using SiO₂-MgO-Y₂O₃ Additive System”, *Key Engineering Materials*, 352, 233-238, 2007.
- [74] Sekimoto, Y., Wasanapiarnpong, T., Imai, M., Katayama, K, Yano, T., “Effect of Heat Treatment on Thermal and Mechanical Properties of Silicon nitride Ceramics at Room and High Temperatures”, *Key Engineering Materials*,. 352, 35-39, 2007.
- [75] Wasanapiarnpong, T., Wada, S., Imai, M., Yano, T., “Effect of post-sintering heat-treatment on thermal and mechanical properties of Si₃N₄ ceramics sintered with different additives” *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 3467–3475, 2006.
- [76] Wasanapiarnpong, T., Wada, S., Imai, M. ve Yano, T., “Effect of post sintering heat treatment on thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics containing different additives” *Journal of the ceramic society of japan* 113 (6), 394-399, 2005.
- [77] Gazzara, C.P. ve Messier, D.R., “Determination of phase content of silicon nitride by X-ray diffraction analysis”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56 777–780, 1977.

- [78] Goldstein, J., Newbury, D., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L. ve Michael, J., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Kluwer Academic/Plenum, New York, A.B.D., 2003.
- [79] Shibata, M., “Cross section specimen preparation device using argon Ion beam for SEM-cross section polisher (CP) SM-09010”, *Jeol News*, 39, 28-31, 2004.
- [80] Williams, D.B. ve Carter, C.B., *Transmission electron microscopy*, Plenum Press, New York, A.B.D., 1996.
- [81] Joy, D.C., Roming A.D. Jr. ve Goldstein, J.I., *Principles of analytical electron microscopy*, Plenum Press, New York, A.B.D., 1986.
- [82] Mrotek, D., *Effect of compositional variations on the microstructural development of Ca/ α - β SiAlON materials*, PhD Thesis, New Jersey, USA, 1998.
- [83] Hoffmann, M. J. ve Petzow, G., “Tailored microstructures of silicon nitride ceramics”, *Pure & Appl. Chem.*, 66, 1807-1814, 1994.
- [84] Mitomo, M., Hirosaki, H., Suematsu, H. ve Nishimura, T., “Fine-Grained Silicon Nitride Ceramics Prepared from β -Powder”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 211-14, 1995.
- [85]. Mitomo, M., Hirosaki, N., Nishimura, T. ve Xie, R.J., “Microstructure Control in Si_3N_4 ceramics- A Review”, *J. Ceram. Soc. Japan*, 114, 867-872, 2006.
- [86]. Rhee, S.H., Lee, J.D ve Kim, D.Y., “Effect of α - Si_3N_4 initial particle size on the microstructural evolution and phase transformation during sintering of Si_3N_4 ceramics”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 20, 1787-1794, 2000.
- [87] Lee, C.J., Chae, J.I. ve Kim, D.J., “Effect of β - Si_3N_4 starting powder size on elongated grain growth in β - Si_3N_4 ceramics”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 20, 2667-2671, 2000.
- [88] Hampshire, S., Jack K.H., *Special Ceramics 7*, (Ed: Taylor D. ve Popper), 37, 1981
- [89] Zhu, X, Hayashi, H., Zhou, Y. ve Hirao, K. “Influence of additive composition on thermal and mechanical properties of Si_3N_4 ceramics”, *J. Mater. Res.*, 19(11), 2004.
- [90] http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/vapor_pressure (10.05.2015)

- [91] Nishimura, M. Mitomo, H. Suematsu, “High temperature strength of silicon nitride ceramics with ytterbium silicon oxynitride”, *J. Mater. Res.* 12(1), 203–209, 1997.
- [92] Matovic, B., *Low temperature sintering additives for silicon nitride*, PhD. Thesis, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, 2003.
- [93] Caliş Acıkbaş, N., Yurdakul, H., Mandal, H., Kara, F., Turan, S., Kara, A., Bitterlich, B, “Effect of sintering conditions and heat treatment on the properties, microstructure and machining performance of α/β -SiAlON ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society* 32, 1321-1327, 2012.
- [94] Mandal, H., *Heat Treatment of SiAlON ceramics*, PhD. Thesis, University of Newcastle Upon Tyne, Department of Mechanical, Materials and Manufacturing Engineering, U.K., 1992.
- [95] Shannon, R.D., “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Cryst.*, A32, 751-767, 1976.
- [96] Mandal H., Thompson D.P., Ekstrom T., “Reversible α/β SiAlON Transformation in heat-treated SiAlON ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, 12, 421-429, 1993.
- [97] Mandal, H., Thompson, D.P., Ekstrom, T., “Heat treatment of Ln–Si–Al–O–N glasses”, *Key Engineering Materials*, 72-74, 187-203, 1992.
- [98] Hampshire, S. ve Pomeroy, M. J., “Effect of composition on viscosities of rare earth oxynitride glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 344, 1-7, 2004.
- [99] Hampshire, S. ve Pomeroy, M., “Oxynitride glasses and their properties-implications for high temperature performance of silicon nitride-based ceramics”, *Key Engineering Materials*, 317-318, 419-424, 2006.
- [100] Hampshire, S. ve Pomeroy, M., “Viscosities of oxynitride glass and the effects on high temperature behavior of silicon nitride-based ceramics”, *Key Engineering Materials*, 287, 259-264, 2005.
- [101] Kuşhan, ř.R., *SiAlON seramiklerinde ısıl iletkenliğin incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006.

- [102] Shackelford, J. F. ve Alexander, W., *Materials Science and Engineering Handbook*, (Ed. James F. Shackelford ve W. Alexander Boca Raton), CRC Press LLC, 2001.
- [103] Slack, G.A., Seutz, F., Turball, A.G., "The Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals," *Solid State Physics*, (Ed: Seitz, F., Turnbull, D. ve Ehrenreich, H.), 34, Academic Press, New York, 1-71, 1979.
- [104] Peng, H., Shen, Z. ve Nygren, M., "Formation of in situ reinforced microstructures in α -SiAlON ceramics: II, In the Presence of a Liquid Phase," *J. Mater. Res.*, 17, 1336-1142, 2002.
- [105] Shen, Z., Peng, H. ve Nygren, M., "Formation of in situ reinforced microstructures in α -SiAlON ceramics: I, Stoichiometric oxygen-rich compositions," *J. Mater. Res.*, 17, 336-342, 2002.
- [106] Zhang, C., Narimatsu, E., Komeya, K., Tatami, J. ve Meguro, T., "Control of Grains Morphology in Ca- α -SiAlON by changing the Heating Rate," *J. Mater. Sci. Lett.*, 43, 315-319, 2000.
- [107] Nishimura, T., Mitomo, M., "Phase relationships in the system Si_3N_4 - SiO_2 - Yb_2O_3 ", *J. Mater. Res.*, 10(2), 1995.
- [108] SiAlON and related phases X-Ray powder diffraction data, Materials Division Department of MMME University of Newcastle UK, 1995
- [109] Çalış Açıkbaz, N., *Tribolojik uygulamalara yönelik SiAlON seramiklerinin geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.
- [110] Rosenflanz, A., *α -SiAlON: phase stability, phase transformations and microstructural evolutions*, PhD Thesis, Michigan University, 178-179, USA, 1997.
- [111] Lemerrier, H., Rouxel, T., Fargeot, D., Besson, J.-L. ve Piriou, B., Yttrium SiAlON glasses: structure and mechanical properties elasticity and viscosity, *J. Non-Cryst. Solids*, 201, 128-145, 1996.
- [112] Rouxel, T., Lemerrier H. ve Besson, J.L., "Rheological behaviour of YSiAlON glasses-its incidence on the high-temperature deformation of Si_3N_4 ceramics sintered with Al_2O_3 and Y_2O_3 additives," *Tailoring of Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramics*, (Ed. M.J. Hoffman ve G. Petzow), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 175-85, 1994.

- [113]. Hampshire, S., Oxynitride glasses, their properties and crystallisation a review, *J. Non-Crystall. Solids*, 316, 64-73, 2003.
- [114] Petzow, G. ve Herrmann, M. “Silicon nitride ceramics”, *Structure and Bonding*, 102, 47-166, 2002.
- [115] Niihara, K., New Design concept of structural ceramics: ceramic nanocomposites, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 99 [10], 974-982, 1991.
- [116] Kloster, B., “Silicon Carbide and Related Materials,” *Proc. 3rd Eur. Conf. on Silicon Carbide and Related Materials*, (Ed. G. Pensl, D. Stephani ve M. Hundhausen), Trans Tech Publications Ltd., 2001.
- [117] Lange, F.F., “Effect of microstructure on the strength of Si_3N_4 -SiC composite system”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, 445-450, 1973.
- [118] Ayas, E., *Si_3N_4 esaslı kompozit malzemelerin elektriksel ve ısı iletkenliklerinin geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.