

**OKSİNİTRÜR CAMLARIN
KIZILÖTESİ GEÇİRİMLERİNİN
İYİLEŞTİRİLMESİ**

Cem Hüseyin ORHUN
Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak - 2010

Bu tez çalışması TÜBİTAK 1002 Hızlı Destek Projeleri kapsamında desteklenmiştir. Proje No: 108M426

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Cem Hüseyin ORHUN' un **“Oksinitrür Camların Kızılötesi Geçirimlerinin İyileştirilmesi”** başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki Yüksek Lisans Tezi 05.01.2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	:Yard.Doç.Dr. EMRAH DÖLEKÇEKİÇ	
Üye	: Prof. Dr. HASAN MANDAL	
Üye	: Prof. Dr. BEKİR KARASU	
Üye	: Doç. Dr. ENGİN TIRAŞ	
Üye	: Yard.Doç.Dr. A.TUĞRUL SEYHAN	

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

OKSİNİTRÜR CAMLARIN KIZILÖTESİ GEÇİRİMLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Cem Hüseyin ORHUN

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Yard. Doç. Dr. Emrah DÖLEKÇEKİÇ
2010, 86 sayfa**

Oksinitrür camlar yapıları itibariyle yüksek mekanik değerlere sahiptirler. Bu özelliğin en temel sebebi azot elementinin yapıda oksijenle yer değiştirmesi ve azot atomlarının üçlü bağ yapabilmeleridir. Kalgojen ve halojen camlar yüksek ışık geçirgenlikleri dolayısıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, oksinitrür camların optik özelliklerinin iyileştirilmesi ile bu camlar, kalgojen ve halojen camların yerine kullanılabilir.

Bu tezde oksinitrür camların optik ve mekanik özellikleri incelenmiş ve farklı nadir elementlerin ve farklı miktarlarda katılan azotun oksinitrür camların özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Sertlik, yoğunluk, optik geçirgenlik, bağ karakterizasyonu ve cam geçiş sıcaklığı testlerinin sonuçları açıklanmış ve yorumlanmıştır. CaSiAlON sisteminde Eu nadir elementi içeren camlarda, YSiAlON sisteminde ise eşdeğerce %5 azot içeren camlarda en yüksek geçirim değerleri tespit edilmiştir. Sertlik, yoğunluk, bağ karakterizasyonu ve T_g testleri sonuçlarında azotun yapıya bağlanabildiği gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada, oksinitrür camların optik ve mekanik özellikleri hakkında elde edilen sonuçlar, fiber cam üretimi amaçlanan başka bir proje için ön çalışma olmuştur. En yüksek kızılötesi geçirime sahip bileşimler fiber cam üretiminde öncelikli olarak kullanılacaktır. Fiber halde üretilecek oksinitrür camların tıp sektöründe kullanılan Er:YAG lazerini taşıyıcı olarak kullanılması planlanmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Oksinitrür cam, mekanik özellikler, karakterizasyon, kızılötesi geçirim.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

IMPROVEMENT OF INFRARED TRANSMISSION OF OXYNITRIDE GLASSES

Cem Hüsein ORHUN

**Anadolu University
Graduate School of Science
Ceramic Engineering Program**

**Advisor: Assit. Prof. Dr. Emrah DÖLEKÇEKİÇ
2010, 86 pages**

Oxynitride glasses have high mechanical properties in view of their structures. The basic reason of these property is the replacement of nitrogen with oxygen and the ability of performing triple bonding in the structure. Chalcojen and halojen glasses are being commonly utilised for their good light transmittance. However, the oxynitride glasses may be an alternative for chalcojen and halogen glasses with the enhancement of their optical properties.

In this study, the optical and mechanical properties of oxynitride glasses were investigated and the effect of different kind of rare earth elements and different nitrogen quantities on the properties of oxynitride glasses were also sought. Besides, the results of hardness, density, optical transmission, bonding characterization tests were explained and interpreted. The highest transmisson values were found in Eu rare earth element doped CaSiAlON and 5 e/o nitrogen included YSiAlON glass systems. Hardness, density, bonding characterisation and T_g tests indicated that nitrogen has the bonding ability to the structure.

The results obtained regarding the optical and mechanical properties of oxynitride glasses are going to be a preparatory work for another project, where the production of fiber-glasses are aimed. The compositions known to possess the highest infrared transmission are going to be used initially for the production of fiber-glasses. It is aimed to use the fiber form oxynitride glasses as the carrier of Er:YAG laser.

Keywords: Oxynitride glass, mechanical properties, characterisation, infrared transmission.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince cihaz kullanımlarında, tezimle ilgili temel konularda ve bunların dışında her türlü maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen Sayın **Yrd. Doç. Dr. Emrah DÖLEKÇEKİÇ'** e,

Proje çalışmalarım ve test sonuçlarımın eldesinde yardımlarını esirgemeyen Sayın **Doç. Dr. Engin TIRAŞ'** a

Projemize sağladıkları maddi katkı ve yardımlarından ötürü, ülkemizin bilim ve teknoloji alanlarında en kapsamlı ve lider kurumu olan **TÜBİTAK'a** ve **tüm çalışanlarına,**

Tez konumla paralel ilerleyen projemize maddi tüm katkı ve desteklerinden ötürü, **Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon üyeleri ve tüm çalışanlarına,**

Yüksek lisans süresi boyunca daha başarılı olmam ve çalışmalarım daha iyi adapte olmam için en yüksek çaba ve gayreti gösteren annem **Remziye ORHUN,** babam **Halit ORHUN** ve ağabeyim **Fatih ORHUN'** a,

Tez yazım dönemimde kaynak ve yayın konusunda çok yardımı dokunan Sayın **Hilmi YURDAKUL'** a, deneysel çalışmalarım yaptığı yardımlardan ötürü **Gülşen Leyla GÜNGÖR** ve **Neslihan TAMSÜ'ye,**

Tez süresi boyunca bursiyer olarak çalıştığım TÜBİTAK proje dönemimde desteğini, zamanını ve dostluğunu esirgemeyen çok kıymetli oda arkadaşım **Sema AKDEMİR'** e,

Sonsuz teşekkürleri borç bilirim.

Cem H. ORHUN

Ocak -2010

İÇİNDEKİLER

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

1. GİRİŞ.....	1
1.1. Camın Tarihi	1
1.2. Cam Nedir?	3
1.3. Camın Doğası ve Yapısı Hakkında	3
1.4. Termodinamik Oluşumlar	4
1.5. Silikat Camların Yapısı	6
1.6. Bazı Cam Türleri	7
1.7. Kızılötesi Geçirgenlik ve Geçirgenliği Etkileyen Faktörler	9
1.8. Camlardaki O-H Bağlanmaları.....	10
2. OKSİNİTRÜR CAMLAR	11
2.1. Oksinitrür Cam Yapısı.....	12
2.1.1. Katı hal nükleer manyetik rezonans (NMR)	14
2.1.2. Kızılötesi ve Raman spektroskopisi yöntemleri.....	15
2.1.3. Oksinitrür cam yapıda bağlanmalar ve şematik gösterimi	16
2.2. Oksinitrür Camların Özellikleri.....	17
2.2.1. Yoğunluk	19
2.2.2. Sertlik	20
2.2.3. Young modülü	21
2.2.4. Kırınım indisi	22
2.2.5. Viskozite.....	23
2.2.6. Elektriksel özellikler	26
2.2.7. Katyon alan mukavemeti (CFS).....	27

2.2.8. Cam geçiş sıcaklığı (T _g).....	28
2.3. Katyon Anyon İlavelerine Göre	
Oksinitrür Camların zelliklerindeki Değişimler	29
2.3.1. Anyon ilavesi.....	29
2.3.2. Katyon ilavesi.....	31
2.4. Oksinitrür Cam Sistemleri ve Oluşum Bölgesi	34
2.5. Oksinitrür Camlarda Kristallenme ve ekirdeklenme	39
2.6. Oksinitrür Camların retim Yöntemleri	39
2.7. Oksinitrür Camların Kullanım Alanları	40
3. DENEYSEL ALIőMALAR	42
3.1. Cam Hazırlama ve Karakterizasyon.....	42
3.1.1. Kullanılan hammaddeler	42
3.1.2. Cam bileşimleri	42
3.1.3. Tartım	44
3.1.4. Karıştırma işlemleri	44
3.1.5. Presleme işlemleri	45
3.1.6. Cam eritme aşaması	46
3.1.7. Kesme parlatma işlemleri.....	48
3.1.8. Yoğunluk lmleri.....	48
3.1.9. Mikrosertlik lmleri.....	49
3.1.10. Cam geçiş sıcaklığı değerleri	49
3.1.11. X-Işını Kırınım analizleri	49
3.1.12. Taramalı elektron mikroskobu	49
3.1.13. FTIR spektrometresi.....	49
3.1.14. Raman spektrometresi	51
4. GENEL SONUÇLAR VE TARTIşMA	52
4.1. Cam Sentezi.....	52
4.2. Yoğunluk Değerleri.....	53
4.3. Kesme ve Parlatma Hassasiyetinin Belirlenmesi	55
4.4. Sertlik Değerleri	58
4.5. X Işını Kırınım Analiz Sonuçları	59

4.6. Taramalı Elektron Mikrosko Analizleri	60
4.7. Cam Geçiş Sıcaklığı Değerlerinin Belirlenmesi	61
4.8. FTIR Testleri, Optik Geçirim ve Bağ Karakterizasyonu	62
4.8.1. Kızılötesi geçirim değerleri	62
4.8.2. Bağ karakterizasyonu	75
4.9. RAMAN Spektrum Testi Sonuçları	77
4.10. Soğutma Hızının ve Safsızlıkların Şeffaflığa Etkisi.....	79
4.11. Suda Çözünürlük Değerlerinin Belirlenmesi	80
5. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....	80
KAYNAKLAR	83

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1.	1750 yılında uygulanan düz cam çekme tekniğine bir örnek	2
1.2.	Dört adet oksijenle bağ yapan silis atomu	3
1.3.	Ani soğutma ve yavaş soğutmada hacim değişimi	4
1.4.	Cam ve kristal halin sıcaklığa bağlı enerji değişimleri.....	5
1.5.	Silikat camındaki atomik dağılımı temsil eden resim.....	7
1.6.	Farklı iki tipteki saf kuvars camlarının geçirim değerleri	8
2.1.	Tane sınırındaki oksinitrür camı gösteren geçirimli elektron mikroskop görüntüsü.....	11
2.2.	Azot atomlarının SiO ₄ tetrahedralarına bağlanma şekilleri	13
2.3.	Farklı Өn bağlanmaları.....	13
2.4.	Azotun cam yapısına katıldıktan sonra gerçekleşen bağlanma şekli.....	14
2.5.	Y _{1.03} Si _{1.27} Al _{1.27} O ₆ kompozisyonuna sahip camın ²⁹ Si NMR spektrası.....	15
2.6.	Amorf Si ₃ N ₄ , SiO ₂ ve azot ilave edilmiş SiO ₂ ince filmin kızılötesi spektrum değerleri	16
2.7.	Oksinitrür camların şematik gösterimleri	17
2.8.	Artan azota göre oksinitrür camların özelliklerindeki değişimler	19
2.9.	Mg ve Ca SiAlON camları için farklı azot miktarlarıyla değişen yoğunluk değerleri.....	20
2.10.	Farklı cam bileşimleri için azota göre değişen sertlik değerleri	21
2.11.	Azot miktarına göre değişen Young Modülü	21
2.12.	Sudan havaya geçen ışığın kırılmasını temsil eden resim	22
2.13.	Azot miktarına bağlı olarak değişen kırınım indisi	22
2.14.	Sıvı hareketlerinde düzlemsel kaymayı temsil eden bir resim	23
2.15.	Farklı cam sistemlerinin viskozite değerleri.....	24
2.16.	875 ve 950 °C arasında artan azota göre değişen viskozite değerleri	25

2.17. Sabit Si ve N içeren camda farklı Al:Y oranlarının viskoziteye etkisi	25
2.18. Sabit azot ve itriyum içeren kompozisyonlarda farklı Al:Si oranlarının viskoziteye etkisi	26
2.19. Azot artışının dielektrik katsayısına etkisi.....	27
2.20. Katyon alan oranındaki değişimin Tg' ye etkisi.....	28
2.21. Azot içeriğine göre cam geçiş sıcaklıklarındaki değişim	29
2.22. Azot ilavesiyle viskozitedeki değişim	30
2.23. Azot içermeyen ve %4.4 azot içeren camların RDF değerleri.....	31
2.24. Al iyonunun viskoziteye etkisi	33
2.25. Sabit Si ⁺⁴ ve N ⁺³ içeren YSiAlON sisteminde Al ve Y nin yer değiştirmesi	33
2.26. Lantanit iyonlarının çaplarına göre (katyon alan etkisi) mekanik özelliklere etkisi.....	34
2.27. Janeeke prizmasında MgSiAlON sisteminin cam oluşum bölgelerinin gösterimi	37
2.28. Eşdeğerce %10 ve %22 azot içeriğinde MgSiAlON sisteminde cam oluşum bölgesi.....	38
2.29. YSiAlON sisteminde cam oluşum bölgesi	38
3.1. Karıştırma işlemi	45
3.2. Presleme işlemi	45
3.3. Tüm camlara uygulanan soğutma eğrisi	46
3.4. Eritme işlemlerinin yapıldığı fırın resmi	47
3.5. Eritmelerde kullanılan BN kroze	47
3.6. Camların görünüşleri.....	48
3.7. Peletlenmiş haldeki FTIR numunesi.....	50
3.8. Geçirim testi için hazırlanmış cam	51
4.1. Yüksek sıcaklığa maruz kalan camlardaki köpürme ve krsitallenme	52
4.2. Elde edilen camların görüntüleri	53
4.3. Yoğunluk değerlerinin sabit miktarda Er ₂ O ₃ varken azot artışına göre değişimleri	54

4.4. Yoğunluğun Er_2O_3 ' e göre artışı.....	54
4.5. Kesme sonrasında (sol) ve parlatma işlemleri sonrasında elde edilen camları gösteren resim.....	55
4.6. Camların her parlatma aşamalarındaki detaylı büyütülmüş resimleri.....	56
4.7. Farklı yüzey kalitesine sahip camlarda dalga sayısına göre geçirim değerleri.....	57
4.8. Parlatılan bazı camlara örnekler	58
4.9. Dokuz farklı reçetede sertlik değerlerinin azot miktarına göre değişiminin incelenmesi.....	59
4.10. X Işını Kırınım analizi sonuçları	59
4.11. Er_2N_{10} bileşenli camdan elde edilen taramalı elektron mikroskop görüntüsü (8KX)	60
4.12. Er_2N_{10} bileşimli camın taramalı elektron mikroskop görüntüsü (500KX)	60
4.13. CaSiAlON ve YSiAlON camlarında T_g değerlerinin kıyaslanması	62
4.14. Er_1N_0 (eşdeğerce %1 Er ve %0 azot) içeren camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi.....	63
4.15. Er_1N_5 (eşdeğerce %1 Er ve %5 azot) içeren camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi.....	63
4.16. Er_1N_{10} (eşdeğerce %1 Er ve %10 azot) içeren camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi.....	64
4.17. Er_3N_0 (eşdeğerce %3 Er ve %0 azot) içeren camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi.....	64
4.18. Er_3N_5 (eşdeğerce %3 Er ve %5 azot) içeren camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi.....	65
4.19. Er_3N_{10} (eşdeğerce %3 Er ve %10 azot) içeren camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi	65
4.20. Er_5N_0 (eşdeğerce %5 Er ve %0 azot) içeren camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi	66
4.21. Er_5N_5 (eşdeğerce %5 Er ve %5 azot) içeren camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi.....	66

4.22. Er ₅ N ₁₀ (eşdeğerce %5 Er ve %10 azot) içeren	
camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi.....	67
4.23. Nd ₁ N ₅ kodlu NdCaSiAlON yapılı camın	
dalgasayısına karşı geçirgenlik eğrisi.....	68
4.24. Yb ₁ N ₅ kodlu YbCaSiAlON yapılı camın	
dalgasayısına karşı geçirgenlik eğrisi.....	68
4.25. CaSiAlON yapılı camın dalga sayısına karşı	
geçirgenlik eğrisi	69
4.26. Dy ₁ N ₅ , DyCaSiAlON yapılı camın	
dalgasayısına karşı geçirgenlik eğrisi.....	69
4.27. EuCaSiAlON yapılı camların	
dalgasayısına karşı geçirgenlik eğrisi.....	70
4.28. YSiAlON camlarla CaSiAlON camlarının	
dalgasayısına göre geçirgenliklerinin kıyaslanması	71
4.29. Eşdeğerce %5, %0 ve %10 azot ve %1 Er içeren	
YSiAlON camlarında dalgasayısına karşı	
geçirgenlik değerleri.....	72
4.30. Eşdeğerce %5, %0 ve %10 azot ve %2 Er içeren	
YSiAlON camlarında dalgasayısına karşı	
geçirgenlik değerleri.....	72
4.31. Eşdeğerce %5, %0 ve %10 azot ve %4 Er içeren	
YSiAlON camlarında dalgasayısına karşı	
geçirgenlik değerleri.....	73
4.32. Eşdeğerce %5, %0 ve %10 azot ve %5 Er içeren	
YSiAlON camlarında dalgasayısına karşı	
geçirgenlik değerleri.....	73
4.33. Eşdeğerce sabit Er değerlerinde en yüksek	
geçirgenlik değerinin eşdeğerce %5 azot değerinde	
elde edildiğini gösteren grafik.....	74
4.34. Ticari camlarla bu çalışmada üretilen	
oksinitrür camın geçirimlerinin kıyaslanması	75
4.35. Er'un eşdeğerce %5 olduğu camlarda azot artışına	
göre elde edilen pikin sağa doğru kayması	76

4.36. Er'un eşdeğerce %5 olduğu camlarda azot artışına göre elde edilen pikin sağa doğru kayması	76
4.37. Er ₃ N ₀ kodlu cama ait Raman sonuçları	77
4.38. Er ₃ N ₅ kodlu cama ait Raman sonuçları	78
4.39. Er ₃ N ₁₀ kodlu cama ait Raman sonuçları	78
4.40. Her camdaki bağlanma türlerinin alan oranlarına göre miktarlarının kıyaslanması.....	79
4.41. Soğutma hızı ve safsızlıkların şeffaflığa etkisi.	80
4.42. Oksinitrür camın pH değerleri	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Farklı katyonların CFS değerlerinin hesaplanmasına bir örnek.....	27
2.2. Azotun cam yapısında koordinasyon sayısının incelenmesi.....	31
2.3. Azot ilavesiyle AlO bağlanmalarının değişiminin gözlenmesi.....	32
3.1. ErYSiAlON bileşimli camların reçeteleri	43
3.2. Eşdeğerce seçilen bileşimlerin atomca yüzdeye çevrilmesi.....	44
3.3. Atomca yüzde değerlerinin grama dönüştürülmesi.....	44
3.4. Eritme için kullanılan ısıtma programı	46

1. GİRİŞ

1.1. Camın Tarihi

Geleneksel anlamda cam, kristallenmeden eriyik halden katı hale geçen malzeme olarak bilinir. Cam insanoğlunun keşfettiği en eski ürünlerden biri olarak kabul edilmekte ve bulgulara göre ilk üretiminin M.Ö. 5500 yıllarında Mısır'da gerçekleştiği sanılmaktadır. M.Ö. 1500'lü yıllarda o ana kadar camın en parlak dönemini yaşadığı bilinmektedir [1]. Dekorlama, cam iplik çekme gibi teknikler o dönemde cam üretiminde kullanılan teknikler arasındaydı. Bulunan bir Babil yazıtında eskiye dair kullanılan bir cam reçetesi şöyle tarif edilmektedir; 60 ölçü kum, 180 ölçü alg ve deniz yosunu külü, 5 ölçü güherçile ve 3 ölçü tebeşir (kireçtaşı) [1]. Şekil 1.1'de 1750'li yıllarda üretilen cam tekniğine bir örnek yer almaktadır.

Cam kelimesinin kökeni araştırıldığında bu kelimenin, toz halde cam yapımında kullanılan bir orman çiçeği olan ve Latince ismi "glastum" olarak bilinen bitkiden türetildiğine inanılmaktadır [2]. Anadolu'da da çeşitli kazılarda, iç kalıp tekniği ile üretilmiş cam kaplar bulunmuştur. Bu buluntu yerleri; Çanakkale Elgios, Çanakkale Dardanos, Çanakkale Salihler, Behranköy – Assos, Çandarlı- Myrina, Menemen- Kyme, Uşak-Meonsa, İzmir- Notion ve Midas Yazılıkaya'dır [3].

Günümüzdeki teknolojik gelişmelere rağmen bilim dünyasında camın sıvı madde olduğuna yönelik iddia ve tanımlamalar ciddi şekilde artmaktadır. Bunun nedeni şöyle izah edilmektedir; sıvılar akışkandırılar ancak sıvıların tanımında sıvıların akma süreleriyle ilgili hiçbir bilgi yer almaz. Bu, tanıma genişlik kazandırır. Örneğin su bardaktan çok kısa bir sürede boşalırken bal veya ağdalı sıvılar çok daha uzun sürelerde boşalırlar. İşte bu tanıma göre maddenin bardağı yaklaşık 100 yıl veya 1000 yıl içinde boşaltması sıvı olmadığını göstermez. Bir kaba geçen sıvı molekülleri hareketliliğini kaybedince akışkanlık tamamen durur [4]. Buna karşın camlarda bu donma olayına hiç bir zaman rastlanmaz. Bu nedenle, üretim aşamasından oda sıcaklığına kadar soğutulan camların akışkanlığının oldukça azaldığı, ama hiç bir zaman sıfırlanmadığı iddia ediliyor. Yani bu yoruma göre, bir kaba konulan cam parçalarının yüzlerce yıl sonra, belki

de çok daha uzun bir süre geçtikten sonra kaba düzgün yayılıp kabın şeklini alma ihtimali vardır. Donma olayının iki temel özelliği vardır [5]. Birincisi hareketli moleküllerin artık hareket edemez duruma gelip yerlerinde sabit kalması, ikincisi de bu moleküllerin kristal yapı olarak adlandırdığımız düzen içinde yerlerini almasıdır. Doğadaki hemen hemen her katı madde böyle bir kristal yapıya sahiptir. Donma, ortamda bulunan bir kristale diğer moleküllerin eklenmesi, böylece kristalin büyümesi sonucu gerçekleşir. Ama eğer sıvı molekülleri, üzerine düzgün eklenecekleri bir kristal çekirdeği bulamazlarsa donma gerçekleşmez. Bu olaya aşırı soğuma denir. Cam da aşırı soğutulmuş bir sıvıdır. Örneğin, kum, kireç ve karbonat eriyiğinden elde edilen camın normal donma sıcaklığı 800 °C kadardır, fakat karışım 500 °C'ye kadar sıvı özelliğini kaybetmeden aşırı soğutulabilir. Bunun da temel nedeni eriyik içinde büyüme çekirdeği niteliğinde kristallerin oluşamaması, daha doğrusu bu tip çekirdeklerin oluşmasının ve büyümesinin uzun zaman almasıdır [5].



Şekil 1.1. 1750 yılında uygulanan cam üretim tekniğine bir örnek [3]

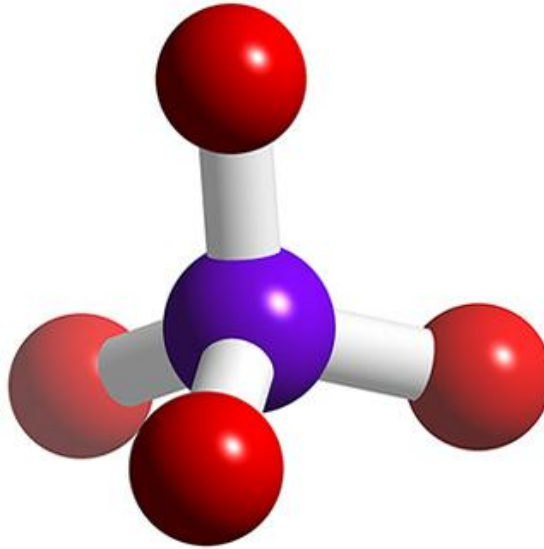
1.2. Cam Nedir

X ışınlarına duyarsız, şeffaf veya renkli halde üretilebilen, atom dizilimlerinde çok kısa periyotlarda düzen bulunan, teknolojik-sanatsal alanlarda ve günlük hayatta sayısız kullanım alanına sahip mühendislik malzemesidir [6].

1.3. Camın Doğası ve Yapısı Hakkında

Yapısında atomik dizilim olarak düzensizlik hâkimdir. Birim boyutta düzen olmasına rağmen bu düzen uzun mesafelerde korunamamaktadır. Bu sebeple kısa erimli (short range) ifadesi geçerlidir. Silikon ve oksijen atomları tetrahedra oluşturacak şekilde bağlanırlar yani Si atomu 4 adet oksijen atomu ile bağ kurar (Şekil 1.2). Her oksijen ise iki tetrahedral yapı arasında yer alır [7].

Tanımda da belirtilen, düzenli atomik yapıya sahip olmamanın getirdiği önemli özelliklerden biri cam geçiş sıcaklığıdır.

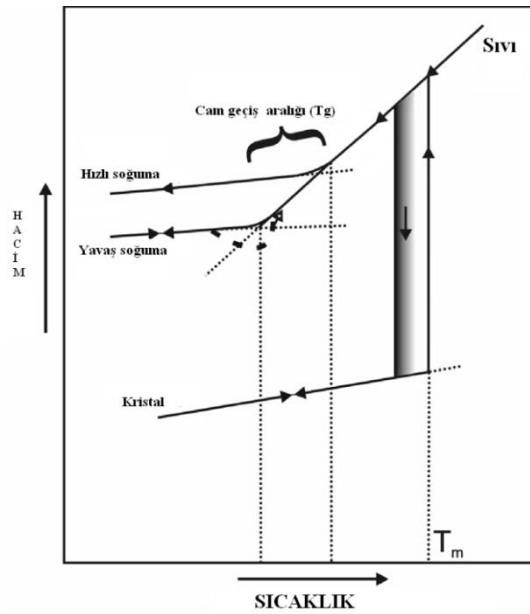


Şekil 1.2. Dört adet oksijenle bağ yapan silis atomu. Mavi renkli atom Silis, kırmızı renkli atom oksijen atomudur [8]

Yapıyı oluşturan oksitler temelde üç grupta toplanır. Bunlar, cam iskeletini oluşturan oksitler (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5), modifiye edici oksitler (Na_2O , K_2O , PbO , MgO , BaO , Fe_2O_3 , FeO), şartlı cam yapıcı oksitler (Al_2O_3) olarak sıralanabilir [7].

1.4. Termodinamik Oluşumlar

Bir sıvı soğutulurken erime noktasında çekirdeklenme ve kristalizasyon, hacim ve entalpideki değişimle ise sıvı – katı dönüşümü gerçekleşir. Şekil 1.3 bu dönüşümü göstermektedir. Ayrıca, Şekil 1.3’de hacim entalpi olarak da gösterilebilir ve cam hale geçişte entalpi değişimi çok ani değildir. Erime noktasının üstünde çekirdeklenme gözlenmez ve uygun hal sıvıdır, cam oluşumunda ani soğutmayla atomların düzenli şekilde dizilimi çok yavaştır, atomların enerjilerinin en az olacak şekilde dizilmesine izin verilmez [9].



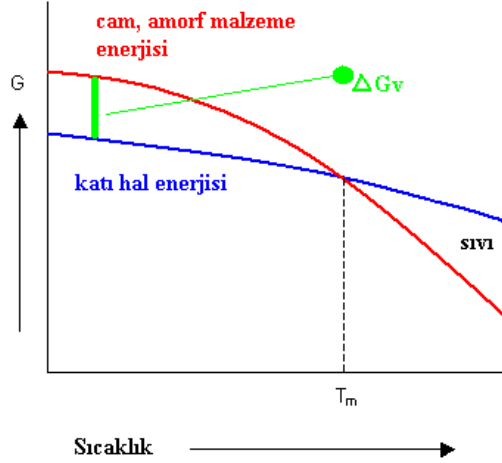
Şekil 1.3. Ani soğutma ve yavaş soğutmada hacim değişimi [10]

Cam ve kristal arasındaki serbest enerji farkı ΔG_v ile gösterilmekle beraber sıcaklıkla değişen kristal ve amorf madde enerjileri Şekil 1.4’de verilmiştir. Erime sıcaklığına kadar, camın serbest enerjisi kristal hale göre daha yüksektir. Malzemenin birim hacmi için cam halden katı hale geçerken serbest enerjisindeki azalma miktarı, serbest enerji farkı ile küre hacmi çarpımı olan,

$$W = \Delta G_v \times [4/3]r^3\pi \quad (1.1)$$

formülüyle elde edilir.

Çekirdeklenme oluşumuna etki eden iki enerji bariyeri vardır. Bunlar termodinamik bariyer ve kinetik bariyer olarak isimlendirilir. Termodinamik bariyerde çekirdeklenme oluşması için gereken serbest enerji değişimi açıklanır.



Şekil 1.4. Cam ve kristal halin sıcaklığa bağlı enerji değişimleri [11]

Bu süreci ifade eden eşitlik

$$I = A \exp[-(W + \Delta G_D)/kT] \text{ ifadesi ile verilir [12].} \quad (1.2)$$

A sabit, W ve ΔG_D çekirdeklenme için termodinamik ve kinetik serbest enerji bariyerleri, k Boltzman sabiti, T mutlak sıcaklıktır. Yapıda yavaş soğutmayla oluşan kristal düzen, serbest enerjiyi düşürecektir. Yani katı halin serbest enerjisi sıvı halinkinden düşüktür. Kristal formda serbest enerjideki bu düşüş yüzey enerjisinin artmasıyla dengelenir. Yani sistem çekirdek oluşturmaya yönelir. Yarıçapı r kabul edilen küre şeklindeki çekirdek için enerjideki net değişim (W),

$$W = 4/3r^3\pi \Delta G_v + 4\pi r^2 \delta \quad (1.3)$$

eşitliği ile verilir.

Eşitlik (1.3)'de ΔG_v hacimsel serbest enerji değişimi, δ yüzey enerjisini ifade eder. Bir başka değişle net değişim, hacimsel serbest enerji ve yüzey enerji değişimlerinin toplamıdır. Çekirdek ihmal edilebilecek kadar küçük çapta ise

yüzey enerjisi sistemin tüm enerjisi olarak kabul edilebilir, çekirdek kararsız halde iken W değeri r 'nin artmasıyla artar. Ancak çekirdek boyutunu yeterince büyütebilecek şartlar oluşursa Eşitlik (1.2)'nin ilk tarafındaki değer daha büyük olacaktır ve W değeri düşüşe geçecek, çekirdek kararlı hale gelecektir.

Enerjideki net değişimin (W), yarıçapa (r) göre türevi alındığında çekirdeğin kararlı konuma geldiği andaki yarıçap bulunacaktır.

$$\frac{dW}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G v + 8\pi r \delta = 0 \quad (1.4)$$

$$r_k = -2\delta/\Delta G v \quad (1.5)$$

olacaktır. Eşitlik (1.3)'de r yerine yazılırsa,

$$W^* = 16 \pi \delta^3 / 3 \Delta G v^2 \quad (1.6)$$

elde edilir. Buradaki W^* değeri kritik çaptaki çekirdek oluştuğunda net enerji değişimini gösterir[12].

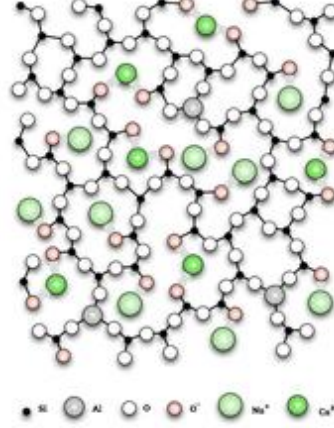
1.5. Silikat Camların Yapısı

Silis, cam yapısı için önemli, asidik karakterli ve cam yapıcı bir oksittir. Ergime sıcaklığı 1710 °C ve yumuşama sıcaklığı 600-800 °C'dir. Doğada polimorflar halinde bulunur. Isıtıldığında tridimit ve kristobalite dönüşür. Camın ısı genleşme katsayısını en az yükselten oksittir [7].

Silikat camların karakteristik yapısı tetrahedral şeklindeki bağlanmalara sahip olmasıdır. Si-O bağlanmasındaki mesafe yaklaşık 1,62Å'dur [13]. Önceden bahsedildiği üzere kısa mesafeli ve düzensiz yapısı vardır. Saf kuvars camı yapısındaki kovalent bağlanma nedeni ile yüksek sıcaklıklarda erir. Erime sıcaklığını düşürmek için yapıya modifiye edici malzemeler (sodyum, potasyum, kalsiyum, vb.) katılır. Amaç katyonların yapıyı parçalayarak SiO₂ bağlarının arasına girmesi ve erime için gereken enerjiyi düşürmeleridir. Şekil 1.5'de ilave katyonların yapıyı nasıl parçaladığı temsili olarak gösterilmektedir.

Oksinitrür camların yapıları hakkındaki ilk düşünceler, silikat camlarının aynı kompozisyona sahip olan malzemelerin çok küçük (7 – 20 Å) kristalcikleriyle aynı yapıda olduğu yönündeydi. Fakat bu düşünce Zachariasen ve Warren tarafından türetilen

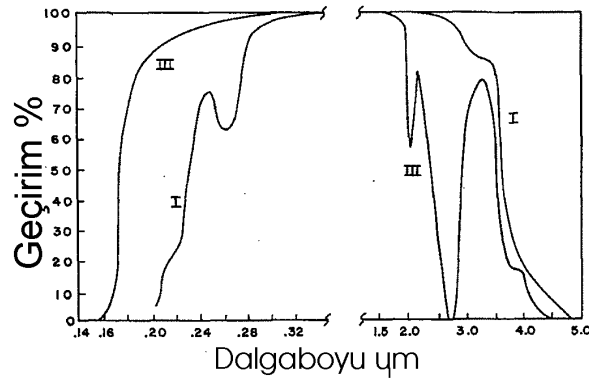
“düzensiz ağ modeli” ile çürütüldü. Silikat camlarda Si^{+4} haricindeki tetrahedra oluşturan katyonlar ağ düzenleyici olarak da düşünülebilirler [13].



Şekil 1.5. Silikat camındaki atomların yerleşmesinin temsili şekilde gösterilmesi. Yeşil atomlar kalsiyum, beyaz atomlar oksijen, pembe atomlar tek bağ yapan oksijenler, gri atomlar alüminyum, siyah atomlar silis atomunu olarak gösterilmiştir [14]

1.6. Bazı Cam Türleri

- **Silis camı** (ergimiş silika); silisin yapısına bağlı olarak kimyasal dayanımı çok yüksektir. Görünür ve mor ötesi ışınları geçirirler. Optik kaliteleri içerdikleri OH^- iyonlarına, metal iyonlarının varlığına, safsızlıklara, kristallenme derecesine bağlıdır. Yüksek saflıkta, yüksek oranda SiO_2 içeren camların, ergitilmeleri için yüksek enerji gerektiğinden dolayı maliyetleri yüksektir. Çok düşük genleşme katsayılarına sahip olduğundan uzay araçlarının camlarında, teleskop aynalarında vb. teknolojik alanlarda kullanım için ideal bir malzemedir. Fused silika camları optik amaçlı kullanımlarda oldukça uygundur. Bunun nedeni görünür ve morötesi bölgede yüksek geçirime sahip olmasıdır. Ultraviyole bölgedeki geçirim değerleri oksidasyon durumu ve safsızlıklara bağlıdır. Şekil 1.6 farklı fused silika camlarının ışınım dalga boylarına göre geçirgenlik grafiğidir [15].



Şekil 1.6. Farklı iki tipteki saf kuvars camlarının geçirir değerleri [15]

- **Soda kireç silika camı;** alkali silikat camının sıvı ortamda çözünürlüğünü azaltmak ve kolay ergitilebilirliğini muhafaza etmek ve kararlılığı sağlamak için kalsit ilavesiyle elde edilen camlardır.

- **Alkali Silika Camlar;** silika camlarına ergime noktalarını düşürecek ve ağ yapıcı olarak kullanılan ilaveler katılmasıyla elde edilen camlardır. Alkali metal oksitler iyi akışkanlaştırıcılar. Camın kimyasal dayanımı silis camlarına göre oldukça azalır. Hatta yüksek alkali eklentilerinde camın suda dahi çözünmesi mümkündür.

- **Borosilikat camlar;** B_2O_3 kendi başına cam yapabilme özelliğine sahiptir. Cam oluştururken silika ile birlikte bulunurlar. Cam yapıcı olan boroksit ısı genleşme katsayısını ağ yapıcılardan daha az arttırdığı için ısı şok dayanımının gerektiği yerlerde kullanılan ticari camların akışkanlaştırıcı elemanıdır.

- **Kurşun camları,** cam yapısında kurşunun yer alması sonucu oluşur. PbO genelde ağ düzenleyicidir. PbO düşük ergime sıcaklığına sahip kurşunlu cam ve sırların en önemli elemanıdır. Alkali ilavesiyle çalışma aralığı genişler.

- **Silikat olmayan camlar,** yapıda ağ oluşturuıcı olarak SiO_2 yerine B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , TeO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 kullanılmaktadır [16]. Cam ağını oluşturan moleküler birimler ağ yapıcı çeşidine bağlıdır. Borat camlarında yapıda BO_4 tetrahedraları ve BO_3 üçgen dizilimleri aynı anda bulunurken tellurit camlarında çok daha düzensiz tetrahedralar yer almaktadır. En sık araştırılan cam

türü yapılarında S, Se ve Te atomlarını içeren kalgojenit camlarıdır. En bilinen özellikleri yüksek kızılötesi geçirimine sahip olmalarıdır. Yapılarında oksijen içermemeleri yaklaşık 15µm dalga boyuna sahip ışınları geçirebilmelerini sağlar.

1.7. Kızılötesi geçirgenlik ve geçirgenliği etkileyen faktörler

Kızılötesi bölge ($14000\text{cm}^{-1} - 10\text{cm}^{-1}$), elektromanyetik radyasyon bölgeleri içinde görünür bölge ve mikro dalga bölgesiyle bitişik olan bölgedir. Enerjileri görünür bölgeye göre daha düşük ancak dalgaboyları daha büyüktür. İşte bu ters orantıdan ötürü bilim insanları enerjiyle doğru orantılı olan dalgasayısı (wavenumber) terimini türetmişlerdir. Enerji azaldıkça dalga sayısında azalma gözlenirken dalgaboyu artar [17].

Çok düşük sıcaklıklara kadar cisimler kızılötesi ışınlar yayabilirler. Bu özellikleri sayesinde görünür bölgeye ait ışın saçan bir kaynak olmamasına rağmen kızılötesi kameralarla cisimler tespit edilebilir [17].

Camlarda kızılötesi geçirgenlik safsızlıklar, bileşenler, bileşenlerin meydana getirdiği bağlanma çeşitleri, sıcaklık, atom büyüklükleri gibi kavramlarla alakalıdır.

Geçirgenlik absorplama olayının tersidir. Absorplama, moleküllerin kütleleri ve bağ mukavemetleriyle, dolayısıyla titreşim frekanslarıyla alakalıdır. Bağların kendilerine has olan bağlanma enerjileri belli enerjiye sahip elektromanyetik radyasyonu absorplar. Diğerleriyle etkileşim göstermez [17].

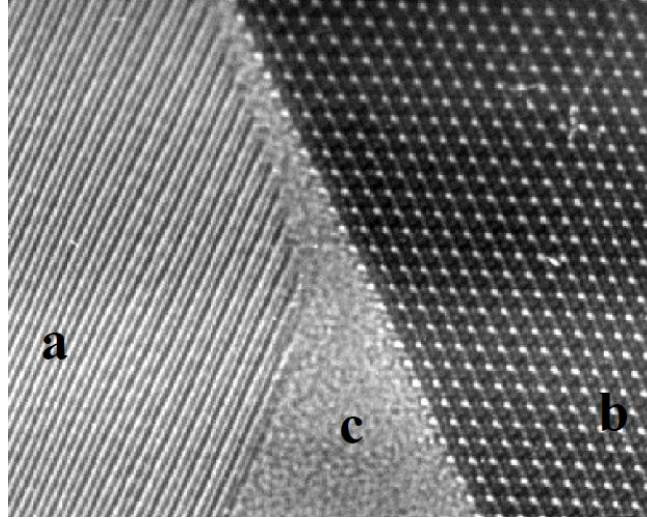
FTIR yönteminde dipol momentleri sıfır olan moleküler bağlanmalardan pik elde edilmez. Yani ışının elektrik alanıyla moleküler arası bağ etkileşim göstermez. Ancak dipol moment sıfır değilse gerçekleşen absorpsiyonu cihaz, ışını elektriksel sinyallere dönüştürerek Fourier transformation isimli matematiksel tekniklerle pik halinde veri olarak sunar [17].

1.8. Camlardaki O-H Bağlanmaları

Camlarda geçirgenliği etkileyen önemli bağlanmalardan birisi de O-H ve türevi bağlanmalardır. Yapıya yüksek sıcaklıkta havada bulunan H atomlarının oksijen atomlarına bağlanmasıyla gerçekleşebilir. Hidrojen atomu kendisinden çok yüksek elektronegatiflik değerine sahip atomlarla (oksijen, flor, azot) bağ kurmaya yatkındır. Eser miktarda su içeren camların 2,7-4,5 μm ($3600\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$) dalga boyu aralığında IR ışınmasını kuvvetli şekilde soğurdukları bilinir. Cam içerisindeki su genelde hidroksil (OH) grupları olarak bulunur. Silikat camlarında OH gruplarına atfedilen çeşitli bantlar Si'ye tek bağlı olanlar ($2,7\mu\text{m}$ (3700cm^{-1})), köprü yapmayan oksijene bağlı hidrojen atomu ($\sim 3,5\mu\text{m}$ (2857 cm^{-1})) veya yüksek alkali metali içerikli camlarda olduğu gibi yüksek hareket etme yeteneğine sahip SiO_4 gruplarıdır ($\sim 4,5\mu\text{m}$ (2222 cm^{-1})). Çok miktarda iki bileşenli, üç bileşenli ve dört bileşenli silikat sistemleri bu bağlamda incelenmiş ve silikat camlarının spektrasında gözlenen üç farklı su soğurmasının yerlerinin ve şiddetlerinin kompozisyona bağlı olarak değiştiği sonucuna varılmıştır. Bu pikler 2,75 ile 2,95 μm ($3636\text{ ile }3389\text{ cm}^{-1}$) arasında, 3,35 ile 3,85 μm ($2985\text{ ile }2597\text{ cm}^{-1}$) arasında ve 4,25 μm (2352 cm^{-1}) bölgesinde yer alır [18].

2. OKSİNİTRÜR CAMLAR

Oksinitrür camlar yapıları itibariyle yukarıda bahsedilen cam türleri içinde bulunan kurşunlu camlar, borosilikat camlar, alkali silikat camlar ve soda kireç camlarına nazaran daha yüksek sertlik ve mukavemet değerlerine sahiptirler. Oksinitrür camların keşfedilmeleri çok eski tarihlere dayanmamaktadır. İlk olarak silisyum nitrür bünyeli seramiklerin tane sınırlarında “yüksek sıcaklık özelliklerini olumsuz yönde etkileyen fazlar” olarak tespit edilmişlerdir (Şekil 2.1). 1960 yıllarının sonlarında yapıları ve üretimleri ile ilgili ilk sistematik çalışmalar başlamıştır [19]. Yapısındaki azot bağlanmaları nedeni ile özel bir türü oluşturan bu camlar isimlerini de bu özelliklerinden dolayı alırlar.



Şekil 2.1. Tane sınırındaki oksinitrür camı gösteren geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü. a ve b bölgeleri Si_3N_4 taneleri, c bölgesi oksinitrür camı fazını göstermektedir [20]

Yeni, daha kapsamlı özelliklere sahip, teknolojik alanlarda kullanıma uygun silikat camlarını elde etme ihtiyacı ve çabası, ağ yapıcı silikon katyonlarıyla alüminyum, bor ve fosfor gibi katyonların yer değiştirebilme yeteneklerine paralel olarak veya sodyum, kalsiyum gibi modifiye edici katyonlarla diğer alkali katyonların yer değiştirebilme kabiliyetleri doğrultusunda gelişmiş ve ilerlemiştir. Bunun yanı sıra SiO_4 bağlanmasındaki oksijen atomlarının da kimyasal ve yapısal olarak kendisine benzeyen azot veya flor ile sınırlı ölçülerde yer değiştirdiği

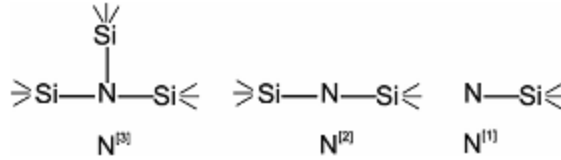
bilinmektedir [21]. Ancak sülfür ve flor yer değiştirmelerinde rastlanan mekanik değerler, azot ile gerçekleşen atomik yer değişmeler sonucu elde edilen değerlerden çok daha düşüktür. Silikon-sülfür bağlanmasının silikon-oksijen bağlanmasından çok daha zayıf olduğu bilinmektedir [21]. Ayrıca oksisülfid camlarının eldesi için yapılan çalışmalar buharlaşma ve sülfürün oksidasyonu sonucu yaşanan zorluklar sonucunda çok ileri gidememiştir. Bu tür camlarda tespit edilen ikinci bir durum ise çok az miktarlarda monovalent floritin divalent oksijenle yer değiştirmesi sonucunda $\text{Si}(\text{O}_3\text{F})$ tetrahedra oluşumudur. Bu madde yüksek sıcaklıkta cam viskozitesini aşırı şekilde düşürür. Bunun aksine, Si-N bağlanmalarının mukavemeti ve yapıda azotun üçlü bağ yapabilme kabiliyetlerinden ötürü oksinitrür camlar araştırılmaya değer malzemeler sınıfında kabul edilmiştir. Mulfinger 1966 yılında oksinitrür-soda kireç camını Si_3N_4 'ü eriyik içinde çözerek üretmiştir [21].

Silikat camlarında katyonların verdikleri özellikler iyonik çaplarına, valans değerlerine ve koordinasyon numaralarına (KN) göre sınıflandırılabilir. Anyon etkileri için oksinitrür camlarda yapılan en yaygın çalışma azot miktarının mekanik değerleri nasıl değiştirdiğine yöneliktir. 1967 yılında Elmer ve Nordberg tarafından yapılan çalışmalarda poroz silika temelli yapıya eklenen azotun oluşan camda kovalentliği arttırması sonucunda daha yüksek refrakterlik ve daha yüksek viskozite gözlenmiştir [22].

2.1. Oksinitrür Cam Yapısı

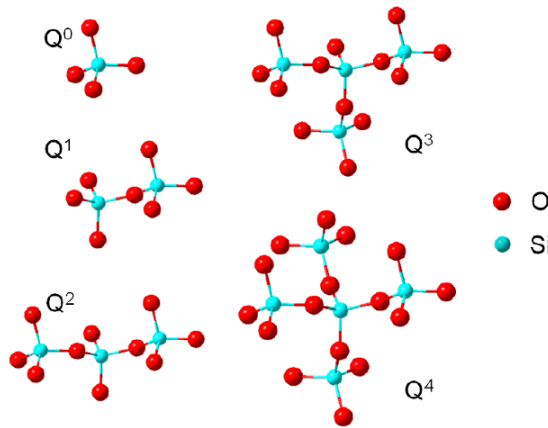
Oksinitrür camların yapıları yakın tarihlere kadar, kompozisyonla beraber değişen fiziksel özelliklere göre sınırlandırılmış ve tanımlanmıştır. Oksit camların yapılarının tanımı, moleküler birimleri, kristal haldekine benzer olacak şekilde ancak, periyodik olmayan ve kısa düzenli dizilime sahip malzemeler olarak yapılır. Alüminosilikat camlar köşelerdeki oksijenleriyle bağ yapan SiO_4 ve AlO_4 birimlerinden ve bunlara serbest kalan oksijen sayesinde bağlanan farklı iyonlardan (Na, Ca, Al, Y) oluşmuştur. Tetrahedral yapının polimerizasyon derecesi modifiye edici katyonların dengesiyle tanımlanır.

Oksinitrür cam yapıları oxosilikat cam yapılarına oldukça benzer şekilde kabul edilir. Yapılarıyla ilgili hâlâ kesin olarak çözülemeyen husus üçlü ve ikili bağlanmalara ($N^{[3]}$, $N^{[2]}$) sahip azotların yapıda ne çoklukta olduğudur. Azot atomlarına mümkün olan bağlanma şekilleri Şekil 2.2’de verilmiştir.



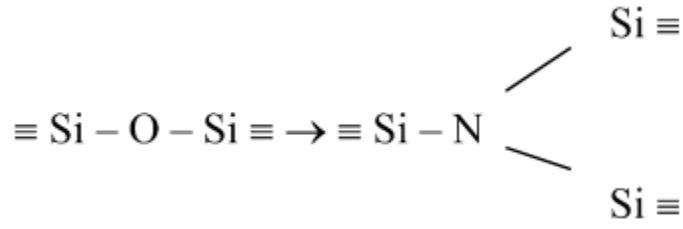
Şekil 2.2. Azot atomlarının SiO_4 tetrahedralarına bağlanma şekilleri [13]

Silikat cam yapılarında farklı oranlarda θn birimleri içerirler. θn birimleri bize yapıdaki bir tetrahedraya kaç adet tetrahedra bağlandığını gösterir. Yani θ_4 , tetrahedradaki silisin 4 adet bağlanmasını da gerçekleştirmiş olduğunu gösterir. θn bağlanma miktarları polimerizasyon derecesine göre değişir. Bu olayın temsili gösterimi Şekil 2.3’de verilmiştir. Mümkün olan n değerleri 0 ile 4 arasındadır çünkü tetrahedraya ya hiç bağlanma yoktur ya da en fazla 4 adet tetrahedra bağlanabilir. Tamamen saf kuvarstan oluşan camlar için 0 ve 4 arasındaki n değerleri SiO_4 bağlanmalarını, Si_2O_7 birimlerini, zincir şeklinde bağlanan tetrahedraları veya tek parça tetrahedraları temsil edebilir.



Şekil 2.3. Farklı θn bağlanmaları [23]

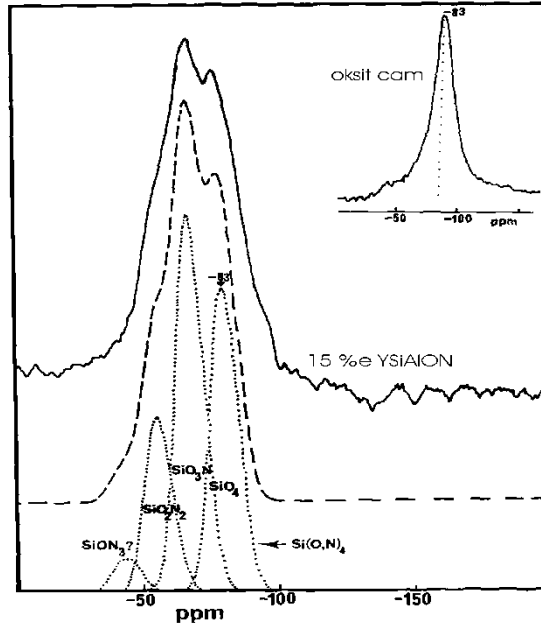
Azot atomları cam yapısında oksijenle yer değiştirmişlerdir. Şekil 2.4' de azotun SiO₄ yapıdaki bir oksijenle yer değiştirmesini temsil eden resim yer almaktadır. Silisin koordinasyon numarası 4 den azdır. SiO₃N bir oksijenin azotla yer değiştirdiğini ve SiO₂N₂ iki oksijenin azotla yer değiştirdiğini temsil etmektedir.



Şekil 2.4. Azotun cam yapısına katıldıktan sonra gerçekleşen bağlanma şekli [23].

2.1.1. Katı hal nükleer manyetik rezonans (NMR)

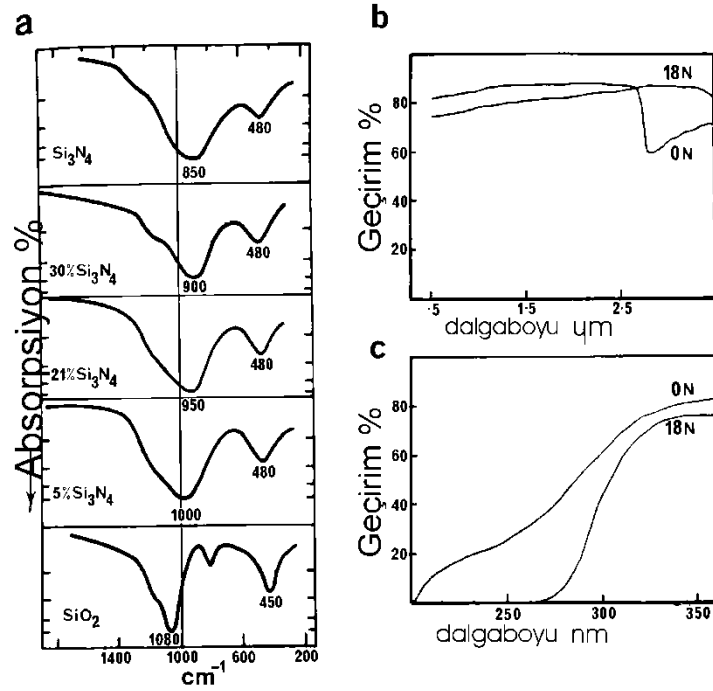
YSiAlON sistemindeki oksinitrür camlarda farklı tetrahedra (SiO₄, AlO₄) yapılarının varlığını ²⁹Si spektral tekniği ile 1986 yılında Aujla ve arkadaşları [21] göstermiştir. Oksit camların (Y_{1.03}Si_{1.27}Al_{1.27}O₆) ²⁹Si spektrası 83 ppm bandında geniş bir SiO₄ piki verir. SiO₄ bağlanmasının farklı çeşitleri farklı bağlanma açılarıyla yani farklı polimerizasyon dereceleriyle ortaya çıkar. (04, 03, 02 birimleri). Bu cam bileşiminde oksijen atomlarının %15'inin azot ile yer değiştirmesi sonucu ortaya çıkan ²⁹Si spektrum grafiği Şekil 2.5'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere azot içeren camda 71 ve 60 ppm dalga boylarında da pikler ede edilmiştir. İşte bu, yapıda, azot ilavesinin Si(O₃N) ve Si(O₂N₂) tetrahedralarını oluşturduğunun bir göstergesidir. Yani yeni fazların dalga etkileşimlerinin farklı olması sonucunda elde edilen pikler farklı konumlarda elde edilmiştir [21].



Şekil 2.5. $Y_{1.03}Si_{1.27}Al_{1.27}O_6$ bileşimine sahip camın ^{29}Si NMR spektrası [21]

2.1.2. Kızılötesi ve Raman spektroskopisi yöntemleri

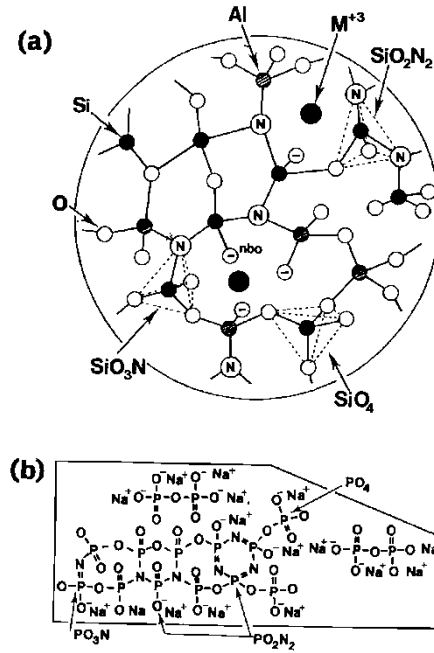
1968 yılında Chu ve arkadaşları [21] tarafından yapılan çalışmada %6, %25, %35 azot içeren amorf $Si_3N_4-SiO_2$ yapısının kızılötesi spektrum verileri elde edilmiştir. Bu çalışmalar sonrasında elde edilen grafik Şekil 2.6'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre 1080 cm^{-1} dalga sayısında elde edilen Si-O-Si bağlanmasından kaynaklanan pik azot ilavesiyle daha düşük dalga sayısına kaymıştır. Bu verinin 850 cm^{-1} dalgasayısında Si-N-Si gerilme titreşiminin oluştuğunun bir göstergesi olduğundan ve Si-N bandının genişliğinin Si-O bağlanmasına göre 4 kat artmasından dolayı, Si-O ve Si-N bağlarının çakışmalarının pikin genişlemesine yol açtığından bahsedilmiştir. Azot ilavesiyle grafikte meydana gelen kaymayı oksinitrür camlarda kızılötesi spektrometre testiyle yakalamadaki zorluğun nedeni, yapıda serbest oksijen atomları ve yüksek azot içeren camların üretimi için gerekli modifiye edici katyonların bulunmasıdır. Bu katyonlar piklerdeki değişimlerin gözlenmelerini zorlaştırırlar. Bunların yanı sıra YSiAlON sistemlerinde cam yapısında Al-N bağlanmasına rastlanmadığından da bahsedilmiştir. Yani Fourier Transform Infrared Radiation (FTIR) testlerinde Al-N bağlanmasına ait herhangi bir pik gözlenmemiştir.



Şekil 2.6. a) Amorf Si₃N₄, SiO₂ ve azot ilave edilmiş SiO₂ ince filmin kızılötesi spektrum değerleri
b) CaSiAlON yapının kızıl ötesi spektrumu
c) CaSiAlON yapının yakın kızıl ötesi spektrumu [21]

2.1.3. Oksinitrür cam yapıda bağlanmalar ve şematik gösterimi

Katı hal manyetik rezonans yöntemiyle son yıllarda oksinitrür camların yapıları üzerinde yapılan çalışmalarla atomik dizilimlerin şematik gösterimleri hakkında daha detaylı bilgiler elde edileceği düşünülmüştür. MSiAlON (M = +3 katyon) yapılu bir camın şematik gösterimi Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Bu şematik gösterim hazırlanırken Si(O,N)₄ gruplarının Al(O,N)₄ gruplarına oranı 1:1 olarak ve M⁺³ katyonunun miktarı Al⁺³ katyonundan fazla olacak şekilde kabul edilmiştir. Şekilde, ilave edilen azot atomlarının SiO₄ tetrahedralarına oksijenle yer değiştirerek bağlandıkları, azot bağlanması sonucunda SiO₄, SiO₃N, SiO₂N₂ yapısal grupları, nitrojenin yaptığı üçlü bağlanmalar gösterilmiştir [21].



Şekil 2.7. Oksinitrür camların şematik gösterimleri. a) MSiAlON camlarının şematik yapısal gösterimi, b) NaPON camının şematik yapısal gösterimi [21]

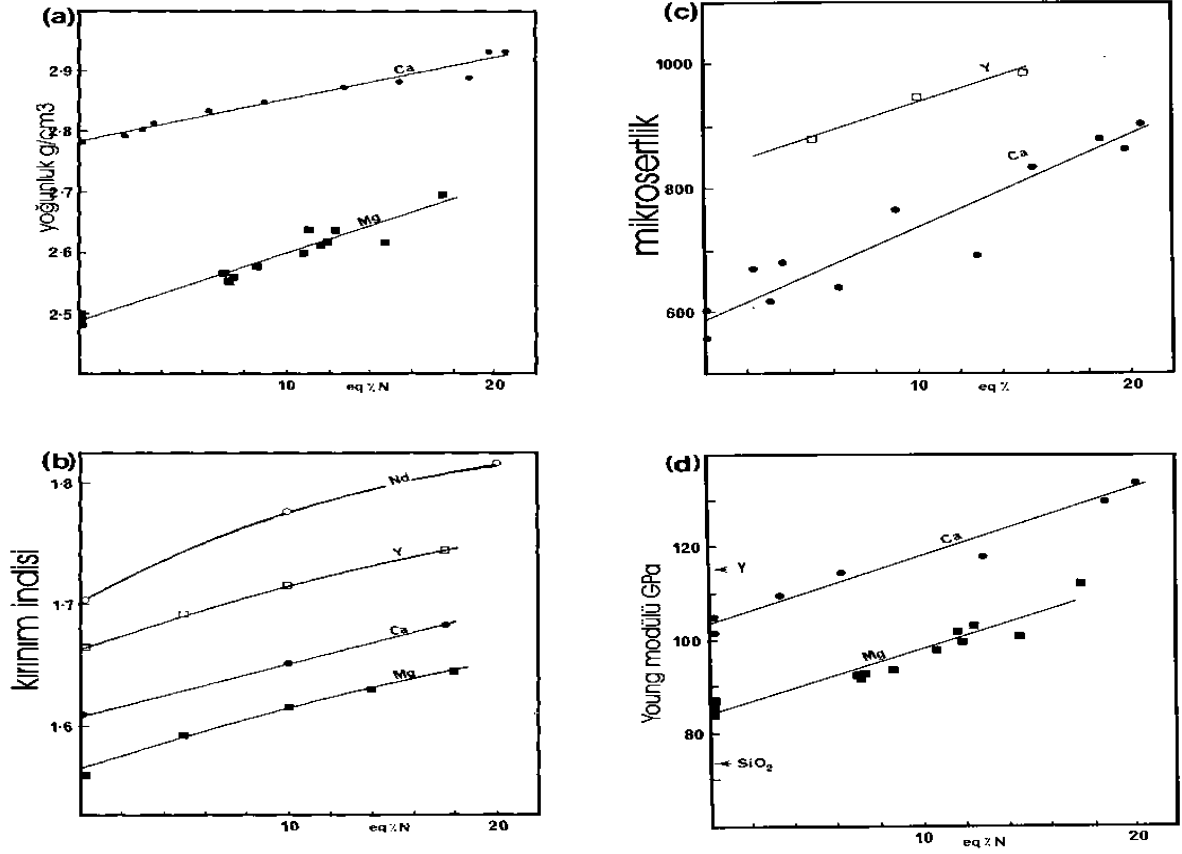
Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere azotun, daha az modifiye edici yapıya ilave edildiğinde, tetrahedrallar arasında ikili bağlar yapabilmesi de mümkündür. Bu, silikat camlarda yüksek miktarda modifiye edici iyon varken bağlı olmayan oksijenlerin bağlı olanlar ile yer değiştirdiklerini göstermektedir. Bu tip bağlanmaların her azot atomunun iki adet SiO₂N₂ grubunun arasına ve bir Y⁺³ katyonuna bağlandığı wollastonit fazlarında olduğu bilinmektedir [21].

2.2. Oksinitrür Camların Özellikleri

Oksinitrür camların bileşime bağlı olarak özelliklerinin değişimi ile ilgili birçok makale yayınlanmıştır. Bu camların özelliklerinin araştırılmasının temel nedeni, yapısında bulunduğu Si₃N₄ bünyeli seramiklerin özelliklerini direk etkilemesi ve bu seramiklerin özelliklerinin iyileştirilmek istenmesiydi. Son yıllarda özelliklerinin araştırılmasındaki sebeplere, direk olarak cam halde uygulama ve kullanıma yönelik ürünlerin üretimlerinin amaçlanması, diğer camların yerlerine aday olarak gösterilebilme çabası eklenmiştir. Bu

araştırmaların temel sebebi oksinitrür camların mekanik özelliklerinin daha önceden de bahsedildiği gibi yüksek olmasıdır. Bu doğrultuda yapılan araştırmalarda çok farklı bileşimlerde camlar, hatta Si içermeyen, ağ yapıcı olarak B ve P içeren camlar denenmiştir. Oksinitrür camların özelliklerinin araştırılmasında genelde Li, Na, Mg, Ca, Y, Al gibi modifiye edici katyonlar denenmiştir. Metal oksit ve silikanın bulunduğu bileşime azot ilave edildiğinde ötektik sıcaklığın düşeceği ve viskozitenin artacağı bilinmektedir. Karakteristik özellik olarak benzer bileşimlerdeki oksit camlara nazaran azot içeren camların yüksek mekanik özellikleri olduğu da kanıtlanmıştır.

Camların özellikleri yapılarından direk olarak etkilenir. Yoğunluk, kırınım indeksi, mikrosertlik değerlerinin sabit M:Si:Al değerlerinde artan azotla beraber artacağından bahsedilmişti. Bu özelliklere ilişkin değerler Sakka ve Hampshire [21] tarafından yapılan testlerde elde edilmiş ve değerler şekil 2.8’de gösterilmiştir.



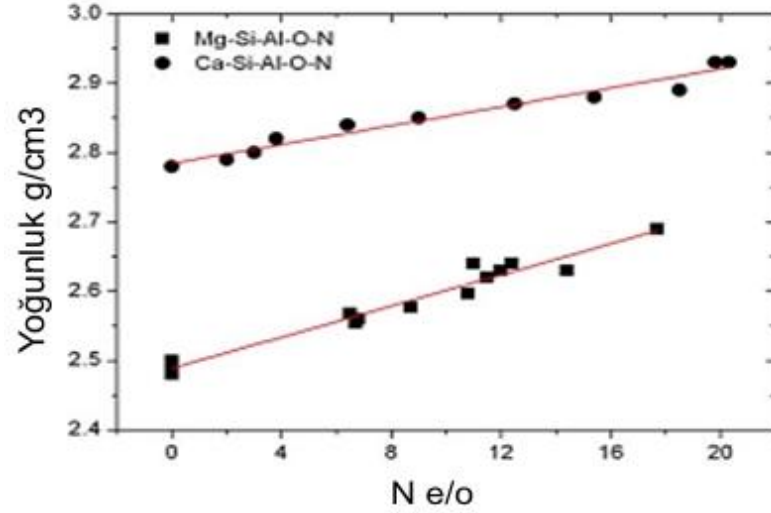
Şekil 2.8. Artan azota göre oksinitrür camların özelliklerindeki değişimler. a) yoğunluk, b) kırınım indisi, c)sertlik, d) Young modülü değişimleri [21]

Azotla beraber bu üç özellikteki doğrusal artış yapıdaki sıkılaşmayı gösterir. Camlarda Young Modülü, ısı genleşme katsayısı ve kimyasal bağlanmanın mukavemeti ile doğrudan alakalıdır. CaSiAlON ve MgSiAlON yapıli oksinitrür camlarda young modülü azot artışıyla doğrusal olarak artar. Artan azotla ısı genleşmedeki doğrusal azalma ise NaSiCaON camlarında Frishat tarafından yapılan çalışmada kanıtlanmıştır [21].

2.2.1. Yoğunluk

Yoğunluk malzemenin birim hacmi başına nekadarklık ağırlığa sahip olduğunun göstergesidir. Kullanılan malzemelerin molekül ağırlıklarıyla, atomik dizilimin sıkı olması ve dizilimiyle alakalıdır. Arşimet prensibine göre yapılan

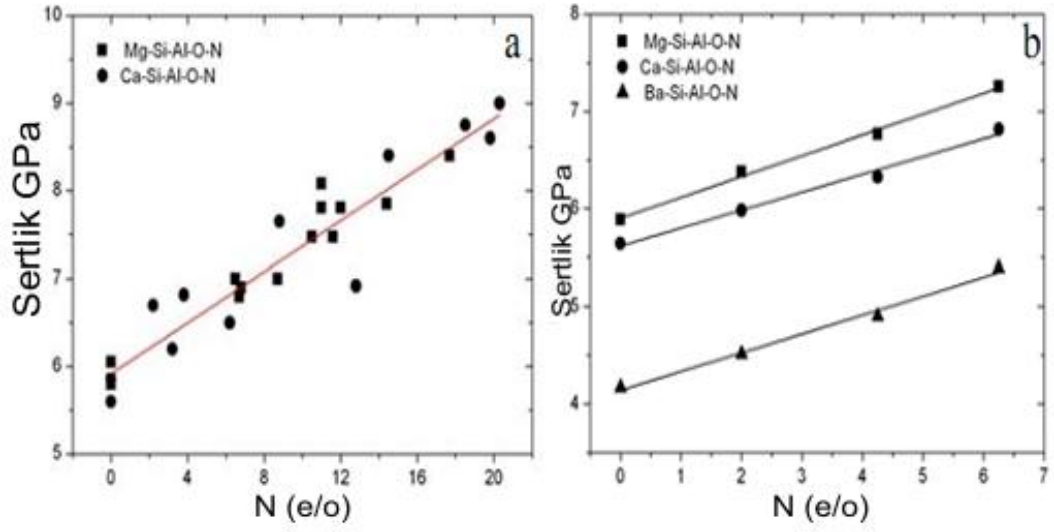
yoğunluk değerleri camların artan azotla doğrusal olarak arttığının göstergesidir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Mg ve Ca SiAlON camları için farklı azot miktarlarıyla değişen yoğunluk değerleri [23]

2.2.2. Sertlik

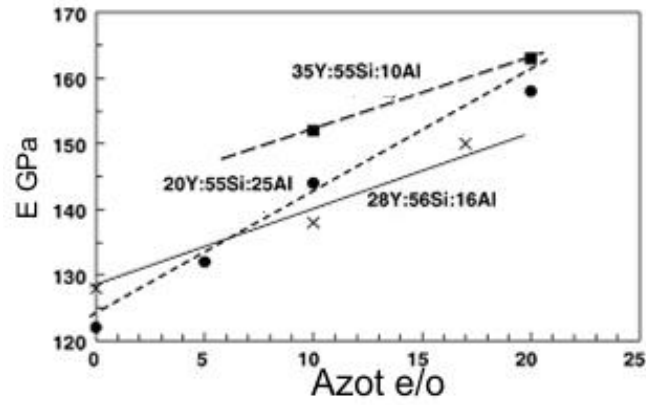
Sertlik, malzeme hakkında deformasyon miktarını belirten önemli bir parametredir. Sertlik testi ile çizilme ve aşınma dayanımı hakkında bilgiler edinilir. En yaygın uygulanan tekniklerden birisi de Vickers sertlik deneyidir. Bu yöntemde malzeme üzerinde bırakılan izin genişliği ve derinliğiyle bağlantılı olarak bir değer elde edilir. Şekil 2.10'da ilave edilen azot oranına göre elde edilen doğrusal artış gözlenmektedir [21].



Şekil 2.10. Farklı cam bileşimleri için azota göre değişen sertlik değerleri [21].

2.2.3. Young Modülü

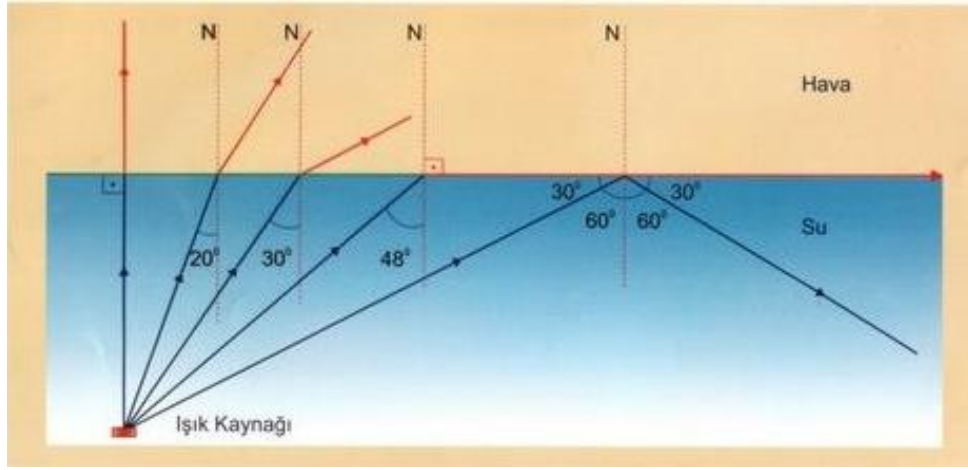
Young Modülü elastik malzemenin deformasyona karşı direncinin bir ölçüsüdür. Diğer bir ifadeyle tek eksenli çekmenin tek eksenli gerilmeye oranıdır. YSiAlON sistemlerde Young Modülünün artan azotla doğrusal artışı Şekil 2.11’de gösterilmiştir.



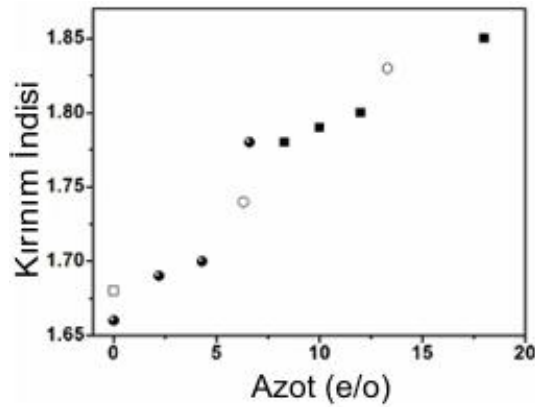
Şekil 2.11. Farklı bileşimlerde azot miktarına göre değişen Young Modülü [24]

2.2.4. Kırınım indisi

Tanım olarak ışığın boşluktaki hızının malzeme içindeki hızına oranı olarak ifade edilir. Şekil 2.12’de ışın kaynağından aradüzleme farklı açılarda gelen ışınların kırınımı gösterilmiştir. Bileşenler ve yoğunluk kırınımı etkileyen temel unsurlardır. Yoğunluğun azotla artması kırınım indisinin de azotla artması sonucunu doğurmaktadır. Hampshire ve arkadaşlarının [24] yaptığı çalışmalarda azotun kırınım etkisi Şekil 2.13’de gösterilmiştir.



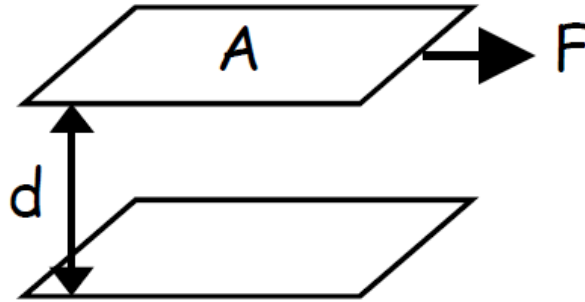
Şekil 2.12. Sudan havaya geçen ışığın kırılmasını temsil eden resim



Şekil 2.13. Azot miktarına bağlı olarak değişen kırınım indisi [24]

2.2.5. Viskozite

Viskozite camın yüksek sıcaklıkta akışkanlığa karşı gösterdiği direnç olarak bilinir. Bu tanımda akışkanlıktan kasıt kayma deformasyonudur. Şekil 2.14’de F kuvveti, alanı A olan düzlemin kendisinden d kadar uzakta olan ikinci düzleme göre sabit V hızında hareket etmesi için gereken teğetsel kuvvetler arasındaki farktır. Bu kabule göre;



Şekil 2.14. Sıvı hareketlerinde düzlemsel kaymayı temsil eden bir resim.

Gerilim veya basınç (σ);

$$\sigma = F/A \quad (2.1)$$

olarak ifade edilir.

$$\text{Deformasyon oranı} = V/d \quad (2.2)$$

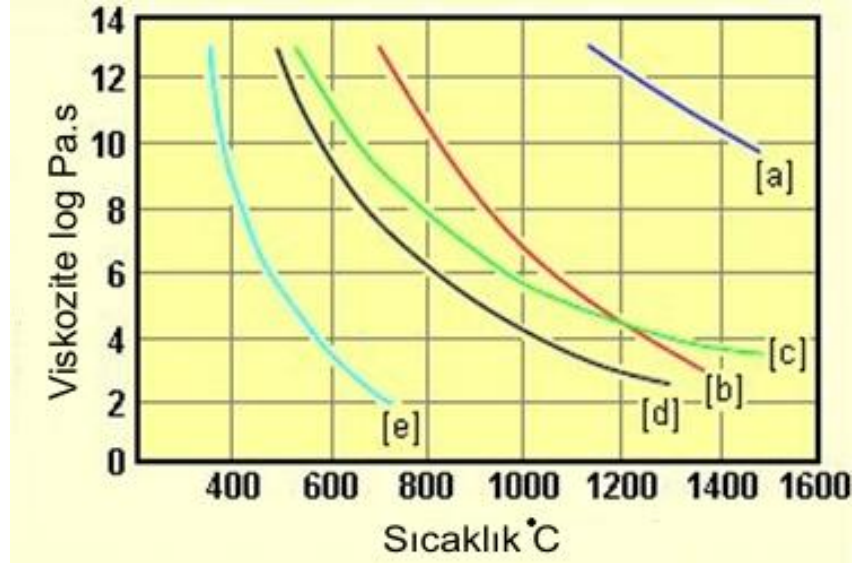
ise

$$\text{viskozite } (\eta) = F \cdot d / A \cdot V \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir.

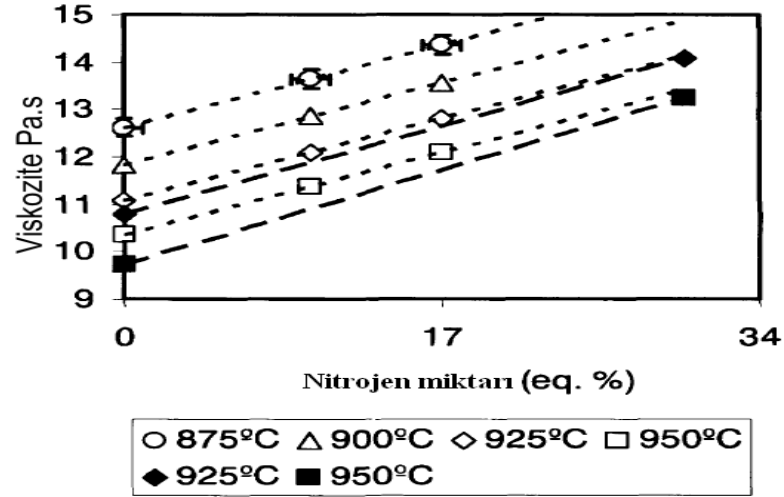
Birim olarak viskozite;

$(\text{dynes}) \cdot (\text{cm}) / (\text{cm}^2) \cdot (\text{cm/s}) = (\text{dynes} \cdot \text{s}) / \text{cm}^2 = \text{Poise (P)}$ olarak, SI biriminde ise $(\text{N} \cdot \text{m}) / (\text{m}^2 \cdot (\text{m/s})) = (\text{N/m}^2) \cdot \text{s} = \text{Pascal-sec}$ olarak verilir. Şekil 2.15’de farklı cam sistemlerinin viskozite değerleri verilmiştir.



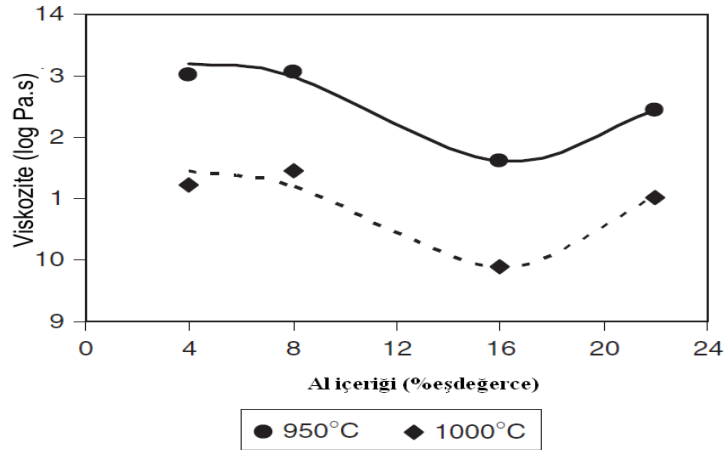
Şekil 2.15. Farklı cam sistemlerinin viskozite değerleri. [a] saf silika camı, [b] aluminosilikat camı, [c] borosilikat camı, [d] soda kireç silis camı, [e] kurşun borat camı

Oksinitrür camlarda viskozite değerlerinin azot ilavesiyle arttığı kanıtlanmıştır. Azotun üçlü bağ yapabilmesi ve kovalentlik derecesinin artması aynı sıcaklıkta azot olmayan cama göre yapıda daha az yumuşamaya neden olur. Yani akışkanlığa karşı direnç artar. Şekil 2.16'daki veriler S. Hampshire ve M. J. Pomeroy tarafından yapılan çalışmadan alınmıştır [25]. Azot artışına göre viskozitenin nasıl değiştiğini göstermektedir. Bu veriler elde edilirken standart YSiAlON bileşimi kullanılmıştır.



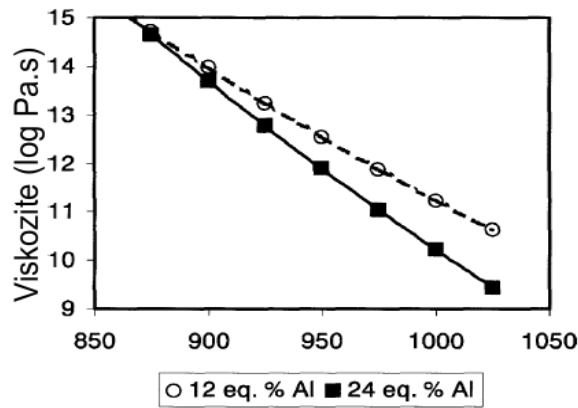
Şekil 2.16. 875 ve 950 °C arasında YSiAlON sisteminde artan azota göre değişen viskozite değerleri [25]

Aynı çalışmada viskozite üzerinde seçilen bir katyonun etkisi de araştırılmıştır. Bilindiği üzere ilave edilen katyonların birbirlerine oranları da bağ çeşitliliği ve sayıları üzerinde etkilidir. Bunun sonucu olarak Al:Y oranlarının değiştirilmesi sonucunda viskozitenin belli sıcaklık değerlerinde azaldığı tespit edilmiştir. Şekil 2.17 sabit Si ve N varken değişen Al ve Y miktarlarında elde edilen değerleri göstermektedir.



Şekil 2.17. Sabit Si ve N içeren camda farklı Al:Y oranlarının viskoziteye etkisi [24]

Sıcaklığın viskozite üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Bu çalışmada Al:Si oranı değiştirilmiş, azot ve itriyum miktarları sabit tutulmuştur [26]. Hazırlanan iki farklı bileşimin sıcaklığa göre viskozite değerleri Şekil 2.18’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere düşük sıcaklıklarda iki bileşim arasındaki alüminyum katyonunu artmasından oluşan viskozite farkı çok azdır. Sıcaklık ve alüminyuma bağlı bu farklılık azotun viskoziteye etkisi ile kıyaslandığında göz ardı edilemeyecek değişimler olduğu ortaya çıkar.

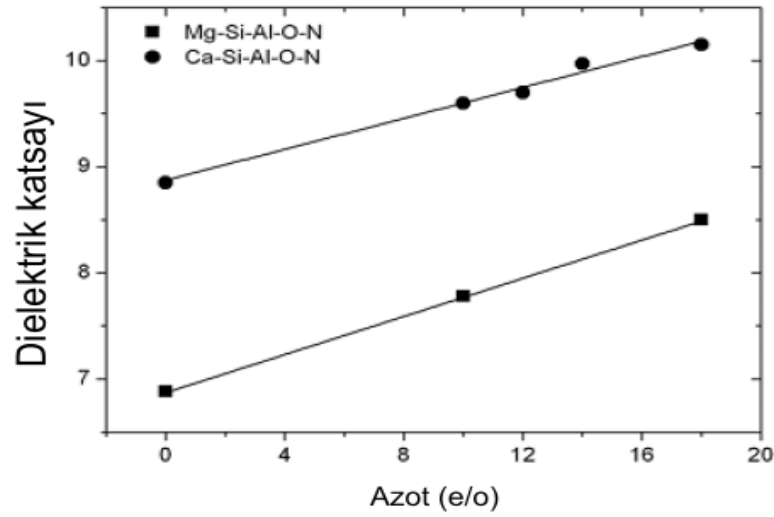


Şekil 2.18. Sabit azot ve itriyum içeren bileşimlerde farklı Al:Si oranlarının viskoziteye etkisi [26]

2.2.6. Elektriksel özellikler

Elektriksel iletim malzemenin elektrik akımlarını iletebilme yeteneğinin bir ölçüsüdür ve akım yoğunluğunun elektriksel alan yoğunluğuna bölümü olarak ifade edilir. Camlarda elektriksel iletkenlik ve dielektrik kayıplar temel olarak modifiye edici iyonların taşıyıcılığına bağlıdır.

Oksinitrür camlarda dielektrik sabit artan azot miktarıyla birlikte arttığı bilinmektedir. Şekil 2.19’da dielektrik sabitin değişimiyle elde edilmiş veriler gösterilmektedir.



Şekil 2.19. Azot artışının dielektrik katsayısına etkisi [22]

2.2.7. Katyon alan mukavemeti (Cation Field Strength, CFS)

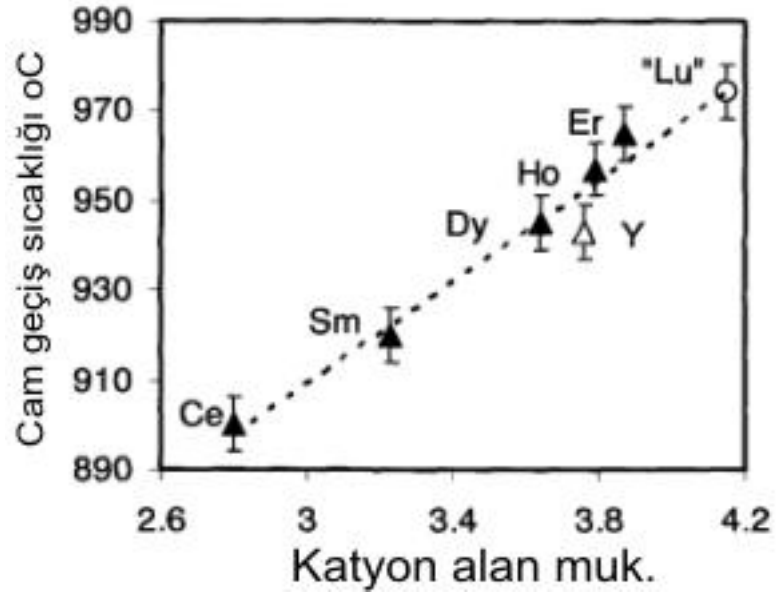
Eklenen nadir elementlerin ve katyonların termal ve mekanik özelliklere ne gibi faydaları olduğunu araştırmak, tespit etmek ve kıyaslama yapabilmek için CFS teriminden çap ve değerliğin fonksiyonu olarak yararlanılmaktadır. Çizelge 2.1’de farklı katyonların hesaplanan CFS değerleri ve bu değerlerle değişen bazı değerler verilmiştir. Buna göre Çizelge 2.1’de M molekül ağırlığını, r_i iyonik yarıçapı, T_g cam geçiş sıcaklığını, α ısı genleşme katsayısını, ρ yoğunluğu, E young modülünü temsil etmektedir.

$$CFS = Z/r^2 \quad (Z = \text{Değerlik}, r = \text{iyonik çap}) \quad (2.4)$$

Çizelge 2.1. Farklı katyonların CFS değerlerinin hesaplanmasına bir örnek

Ln	Renk	M g/mol	r_i Å	CFS Å ⁻²	T_g °C	α 10 ⁻⁶ x °C ⁻¹	ρ g/cm ³	E GPa
Ce	Gri	140,12	1,15	2,27	916	6,4	4,56	122
Eu	Kırmızı	151,96	1,31	2,17	755	9,5	4,76	92
Dy	Gri	162,50	1,052	2,71	911	7,8	5,48	146
Y	Gri	88,91	1,04	2,77	925	7,4	3,98	148
Er	Pembe	167,26	1,03	2,83	904	7,3	5,67	160
Yb	Kahve	173,04	1,008	2,95	876	7,2	5,76	151

CFS değeriindeki artışın aynı kompozisyona sahip camlarda elastik modülü ve sertlik değerlerini arttırdığı bilinmektedir. Şekil 2.20’de CFS’e göre değişen yumuşama noktaları görülmektedir.



Şekil 2.20. Katyon alan oranındaki değişimin cam geçiş sıcaklığına etkisi [26]

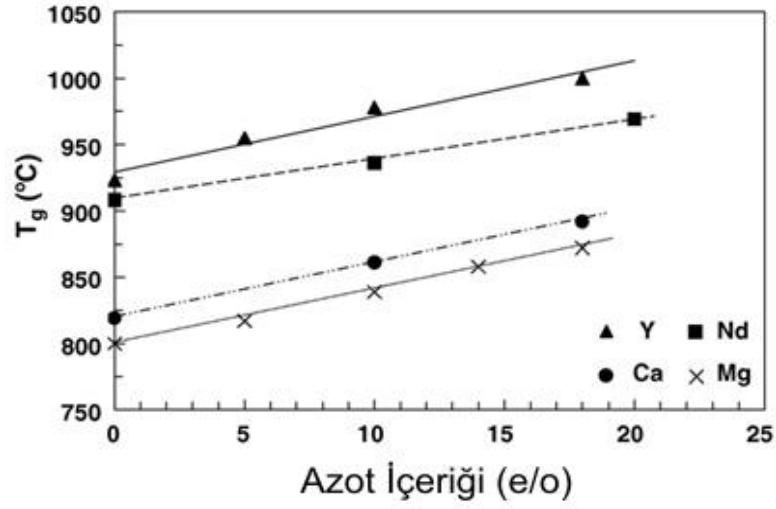
2.2.8. Cam geçiş sıcaklığı (T_g)

Cam geçiş sıcaklığı cam sisteminin akışkan halden katı hale geldiği nokta olarak kabul edilir ancak cam geçiş sıcaklığı aslında belirli sıcaklık aralığından oluşur. Yani tek bir sıcaklıkta meydana gelmez. T_g kinetik bir parametredir ve eriyiğin soğuma hızıyla ve bileşenlerle doğrudan orantılıdır. Önceden de belirtildiği üzere cam geçiş sıcaklığı oksinitrür camlarda azot ilavesiyle daha yüksek değerlere taşınır. Buna paralel olarak camın kristallenme sıcaklığı da artar.

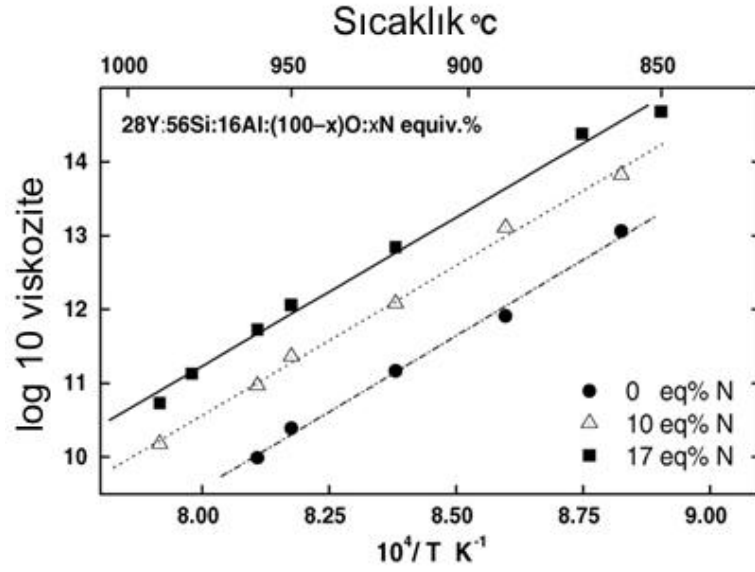
2.3. Katyon – Anyon İlavelerine Göre Oksinitrür Cam Özelliklerindeki Değişimler

2.3.1. Anyon ilavesi

Azot ilavesinin camlardaki kovalentliği arttırdığı bilinen bir olaydır. Yapılan tüm çalışmalarda Y-SiAlON cam sistemlerinde artan azot oranının camda geçiş sıcaklığını, viskoziteyi, kırılma tokluğunu arttırdığı ve genleşme katsayısını azalttığı bilinmektedir [26]. Şekil 2.21 ve Şekil 2.22’de azot katkı miktarına göre cam geçiş sıcaklığı ve viskozitede meydana gelen değişiklikler verilmiştir.



Şekil 2.21. Azot içeriğine göre cam geçiş sıcaklıklarındaki değişim [26]

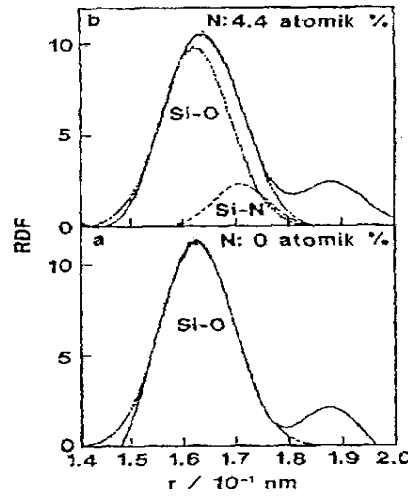


Şekil 2.22. Azot ilavesiyle viskozitedeki değişim [26]

Yapıya ilave edilen azot atomlarının koordinasyon numaraları da incelenen bir diğer konudur. Azot sahip olduğu elektron dizilimine göre üçlü bağ yapabilme kabiliyetine sahiptir. Bunun yanı sıra oksinitrür cam içinde termodinamik şartlar sağlandığında oksijen ile yer değiştirebildikleri de bilinen bir olaydır. İki bağ yapabilen oksijene göre bağlanma sayısı arttığından daha sıkı bir yapı elde edilir [27]. Mekanik özelliklerin iyileşmesi de bu etkileşimle alâkalıdır. Yapıda tüm azot atomlarının üçlü bağ yapmadıkları MAS-NMR, moleküler dinamik hesaplamaları ve nötron saçılım yöntemleriyle yapılan çalışmalarda vurgulanmaktadır. Sakka [27] tarafından yapılan çalışmada nötron kırınım yöntemiyle Na-Si-O-N camlarında azot bağlanma çeşitleri incelenmiştir. Nötron difraksiyon yöntemi hafif elementlere sahip camların yapılarını incelemeye sık kullanılan bir yöntemdir. Yapılan çalışma sonuçlarında ortaya çıkan RDF (radial distribution function) eğrisi (Şekil 2.23) azot içermeyen ve %4,4 azot içeren $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$ reçeteli cama aittir. Şekilde 0,1627 nm'deki pik Si-O bağlarını temsil etmektedir. Şekil 2.23b'de azot ilave edilen camda pikin sağa kayması azotun yapıya bağlandığının bir göstergesidir. Bunun nedeni Si-O bağlanmalarının Si-N bağlanmalarına oranla daha kısa olmasıdır. Yine aynı çalışmada bu camın yapısındaki bağlanma çeşitleri ile ilgili bilgiler Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Azotun cam yapısında koordinasyon sayısının incelenmesi [27]

Kompozisyon	Si-O			Si-N		
	d (nm)	N _{Si-O}	N _{O-Si}	d (nm)	N _{Si-N}	N _{N-Si}
20Na ₂ O.80SiO ₂	0,1627	3,91	1,74	-	-	-
20Na ₂ O.80SiO ₂ (4,4 N %)	0,1626	3,43	1,71	0,1709	0,39	2,42
d=atomik mesafe, N=koordinasyon numarası.						



Şekil 2.23. Azot içermeyen ve %4.4 azot içeren camların RDF değerleri [27]

- a) Azot içermeyen bileşen
- b) %4.4 azot içeren bileşen

Çizelge 2.2’de görüldüğü üzere azotun koordinasyon numarası (KN) değerinin 2,42 çıkması, azotun tüm bağlanmalarının üçlü bağlanma olmadığının göstergesi olarak yorumlanmıştır.

2.3.2. Katyon ilavesi

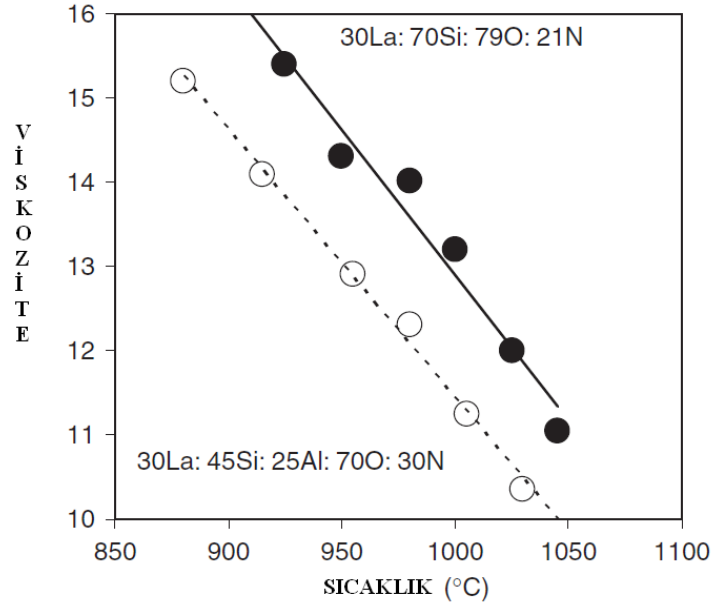
Yapılan çalışmalarda literatürde de belirtildiği üzere farklı katyonların mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. S. Hampshire [24] tarafından yapılan bir çalışmada Al:Y oranı değiştirilerek Y-SiAlON sisteminde alüminyum varlığının viskoziteye etkisi grafiksel şekilde anlatılmıştır. Yine aynı çalışmada Si:Al

oranının artmasının, cam geçiş sıcaklığı ve viskozitenin artmasına, elastik modülü, sertlik ve ısı genleşme katsayısının azalmasına yol açtığından bahsedilmiştir. Alüminyum iyonunun viskozite üzerinde önemli rolü olduğu bilinmektedir. Becher ve Ferber [29] alüminyum iyonunu tamamen kaldırarak benzer reçetede ki viskozite değişimlerini incelemiş ve Al^{+3} katyonunun LaSiON sisteminde viskoziteyi düşürdüğü sonucuna varmışlardır (Şekil 2.24).

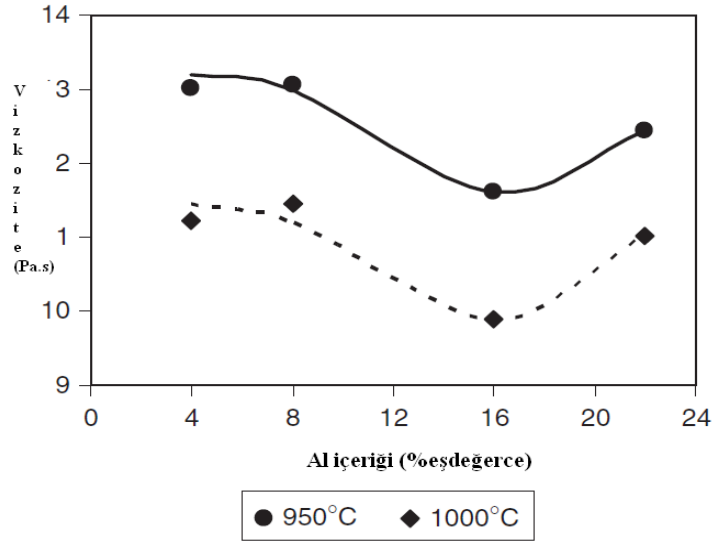
Viskoziteye etkileri yanında Al iyonunun Y-SiAlON sisteminde azotla Al-N bağlanmalarını yapmadığı da tespit edilmiştir. Yine Sakka [30] tarafından yapılan çalışmada YSiAlON sisteminde tespit edilen KN değerleri Çizelge 2.3’ de gösterilmiş ve AlO bağlanma çeşitlerinin KN değerleri azot ilave edilen ve edilmeyen camda hep aynı çıkmıştır. Bu bize Al katyonunun sadece oksijen anyonuyla bağ yaptığını göstermektedir.

Çizelge 2.3. Azot ilavesiyle AlO bağlanmalarının değişiminin gözlenmesi [27]

	Si-O		Si-N			Al-O		
Bileşim	d(nm)	N _{Si-O}	d(nm)	N _{Si-N}	N _{N-Si}	N _{AlO4}	N _{AlO5}	N _{AlO6}
YSiAlON (%0 Azot)	0,164	4.0	-	-	-	56	35	9
YSiAlON (%5 azot)	0,163	2,9	0,173	1,09	2,86	57	32	12
d=atomik mesafe, N=koordinasyon numarası								



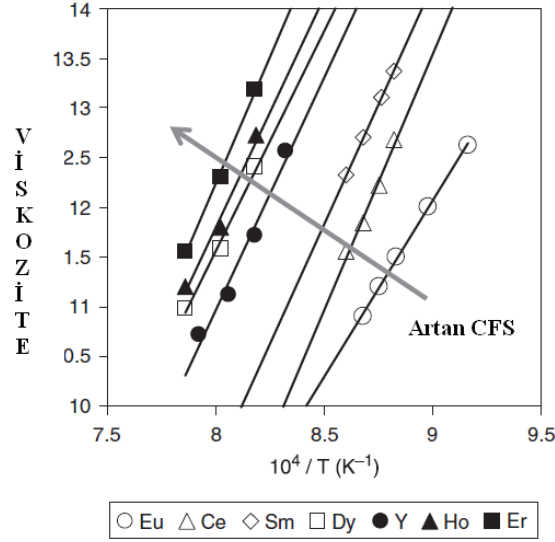
Şekil 2.24. Al iyonunun viskoziteye etkisi [24]



Şekil 2.25. Sabit Si ve N içeren YSiAlON sisteminde Al ve Y nin yer değiştirmesi sonucu viskozitedeki değişim [29]

Lantanit iyonlarının Si-Al-O-N sisteminde viskoziteye etkisi o iyonun çapıyla ilişkilendirilmiştir [29]. Kullanılan lantanit iyonlarının çaplarında meydana gelen azalma cam geçiş sıcaklığını, viskoziteyi, young modülünü ve sertliği arttırdığı bilinmektedir. Buradaki temel düşünce çap değişiminin CFS

(katyon alan mukavemeti, değerlik/iyonikçap²) değerini arttırdığıdır. Çap değişiminin Er>Ho>Dy>Y>Sm>Ce>Eu şeklinde olduğu göz önüne alınırsa viskozite değerlerindeki bu sıraya göre gerçekleşen artış bu tezi doğrulamaktadır (Şekil 2.26). Bu şekilde herhangi bir sıcaklıkta viskozite değerlerinin sadece değişen katyon türüne göre yaklaşık 3 kat değiştiği gözlenmektedir.



Şekil 2.26. Lantanit iyonlarının katyon alan etkilerine göre mekanik özelliklere etkisi [24]

2.4. Oksinitrür Cam Sistemleri ve Oluşum Bölgesi

Oksit camların üretimine kıyasla oksinitrür camların elde edilmesi daha karmaşık ve zordur. Ergitme ve homojenizasyonun istenilen şekilde olması, azot kaynağının dekompoze olmaması, indirgenme koşullarının sağlanabilmesi üretim zorlukları arasında sayılabilir.

Yapıdaki azot kaynağının varlığı bu camların kesinlikle indirgenme şartları oluşmuş bir ortamda ergitilmesini gerektirir. Yani ürün azot veya argon gazı ortamında ergitilmelidir.

Silikat eriyikleri ile sadece atmosferden yapıya bağlanması beklenen azot ile oksinitrür cam üretimi günümüzde tercih edilmemektedir. Bunun nedeni silikat eriyiklerinin atmosferdeki azotla reaksiyona girmesinin son derece yavaş bir süreç olması ve Si₃N₄ katılarak hazırlanan ürünlere göre çok daha az azot ihtiva

etmesidir. En temel ve çok denenen azot kaynağı amorf silikonitür veya $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$ dür.

Oksinitür cam üretimi sırasında oluşabilecek fazların oluşum enerjileri aşağıdaki denkliklerde verilmektedir.



Verilen ΔG^0 değerleri 1900 K için geçerlidir. Eşitlik (2.5)'de görüldüğü üzere oksinitür eriyiği denge bozulmadığı sürece termodinamik olarak bozunmaya elverişli değildir. Eğer kütle kaybı olursa P_{SiO} ve P_{N_2} değerleri düşer ve bozunma meydana gelebilir.

Üretilen camın kompozisyonu eriyiğin kararlılığından etkilenir. Yapılan çalışmalarda kompozisyona göre üretilen camın kalitesinin (görünüş, saydamlık ve amorflik derecesi) değiştiği gözlenmiştir. Bazı kompozisyonlarda köpüklenme ve kristallenme gözlenmiştir. Al_2O_3 , MgO , CaO ilaveleriyle üretilen oksinitür camlar sorunsuz çıkarken TiO_2 veya P_2O_5 eklenen oksinitür camlarda köpüklenme veya köpüksü bir yapı meydana gelmiştir.

Si_3N_4 ve AlN için 1900 K derecedeki oksitlenme reaksiyonları aşağıda verilmiştir.



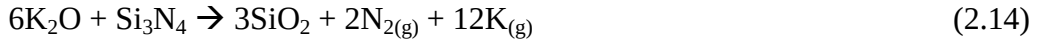
Reaksiyonların oksidasyon veya indirgenme eğilimleri ΔG değerlerinin relatif bileşimlerine bağlı olarak belirlenir. Örneğin; Mg , Al_2O_3 ile oksitlenirken CaO ile oksitlenmez.



Bu reaksiyonlarda elde edilen ΔG_R^0 değeri bu reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Benzer bir hesaplamayla $\text{Mg} + \text{CaO} \rightarrow \text{MgO} + \text{Ca}$ reaksiyonunun ΔG_R^0 değerinin pozitif olduğu yani reaksiyonun gerçekleşmediği görülür.

Verilen sıcaklıkta ΔG_f^O değeri -384,674 kcal'den büyük olan bir oksit kullanılması halinde Si_3N_4 dekompoze olacaktır. ΔG_f^O değeri -384,674 kcal'den küçük olan oksit kullanılırsa verilen sıcaklıkta kararlı şekilde kalacaktır. Tüm bu termodinamik şartlara göre indirgenme ve oksidasyon şartları incelendiğinde cam sentezi için Al_2O_3 , CaO ve MgO uygun bileşenlerdir. Bunun aksine Fe_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 ve MnO eriyik içerisinde Si_3N_4 'ü oksitler ve bozunma sonrası açığa çıkan N_2 köpürmeye yol açabilir.

Messier ve Dequire tarafından yapılan bir çalışmada KSiAlON sisteminin hazırlanmasında K_2O 'ın kullanılmasının büyük ağırlık kayıplarına yol açtığından bahsedilmiştir [28].



Yukarıdaki reaksiyona göre N_2 ve K 'un her ikisinin de sıvıdan buharlaşarak uzaklaştığı ve Si_3N_4 'ün oksitlendiği görülmektedir.

Oksinitrür camların yüksek sıcaklıkta oksidasyona meyilli olmalarından ötürü eritme sırasında redükleyici atmosferin (okside olmayan) fırın içerisinde tutulması gerektiği bildirilmiştir. Bu, genelde çok yüksek saflıkta azot gazının (%99,999) fırın içerisinden akıtılmasıyla sağlanır. Bu sayede cam içerisinde çözünebilir, azot miktarını artırabilir ve Si_3N_4 'ün bozunması önlenir.

Fırın içerisinde oksijen bulunması halinde aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşebilir.



Bu reaksiyondaki büyük negatif değer sonrasında azotun uzaklaştığı görülmektedir. Ayrıca bu reaksiyonun denge sabiti kısmi basınç ile belirtilebilir.

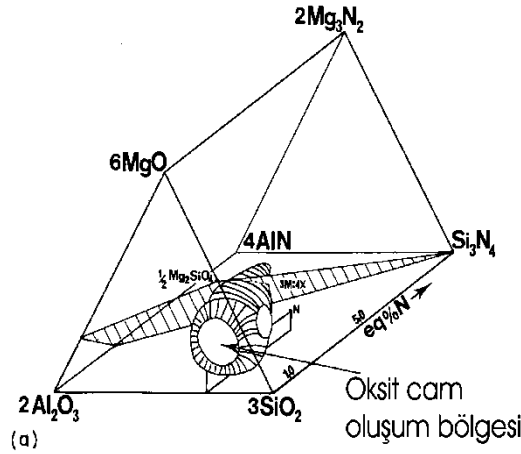
$$K = [\text{PSiO} \times \text{P}^2\text{N}_2] / \alpha\text{Si}_3\text{N}_4 \times (\text{P}_{\text{O}_2})^{3/2} = \text{P}_{\text{SiO}}^3 \times \text{P}_{\text{N}_2}^2 / \text{P}_{\text{O}_2}^{3/2} \quad (\alpha_{\text{kati}} = 1) \quad (2.16)$$

Eğer sistemdeki N_2 'nin kısmi basıncı artarsa denge sabitini korumak için aynı şekilde O_2 'nin kısmi basıncının artması gerekir çünkü sıcaklık aynı kaldığı sürece denge sabiti değişmeyebilir. Bu durumda reaksiyon tersinir hale gelebilir. Makishima ve arkadaşları [30] 30atm değerinin üzerinde bir azot basıncı ile eşdeğerce %36,8 azot içeren bir LaSiON camı hazırlayabilmişlerdir.

Fırın atmosferinde veya hammadde yüzeyinde su varsa aşağıdaki reaksiyonla azot kaybı gerçekleşebilir.

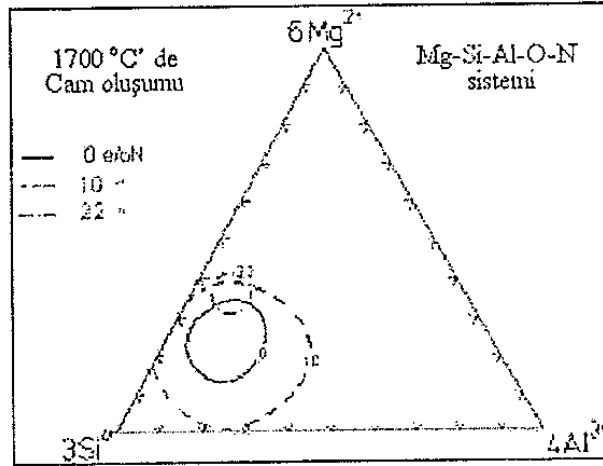


Bu nedenledir ki kurutma ve vakum alma işlemleri son derece önem taşır [30]. Faz diyagramları olarak SiAlON ve MSiAlON sistemlerinin her ikisini gösteren uygun metotlar geliştirilmiştir. Şekil 2.27’de beş bileşenli Janecke’ nin üçgen prizması gösterilmektedir. Karenin üst sağ köşesi Si_3N_4 ’dür ve 12 pozitif, 12 negatif valans birimlerini bütünüyle korumaktadır. Diğer köşeler Si_3O_6 , Al_4O_6 ve Al_4N_4 dür. Bütün bileşenlerin konsantrasyonları sistemin her noktasında 12 pozitif ve 12 negatif değerliklerin kombinasyonunu tekrar göstermek için eşdeğerce birimler olarak gösterilmektedir. Her dikey düzlem sabit bir oksijen : azot oranına sahiptir.



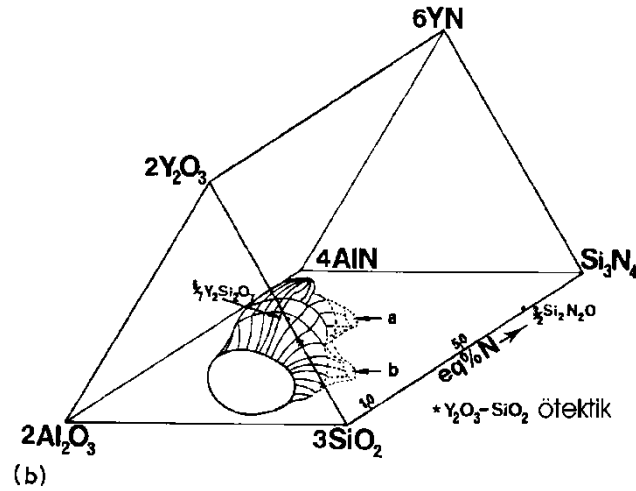
Şekil 2.27. Janecke prizmasında MgSiAlON sisteminin cam oluşum bölgelerinin gösterimi [29]

Şekil 2.28, MgSiAlON sisteminde camlaşma bölgesinin eşdeğerce %10 azot ilave edilmesine kadar oksit yüzeyinden uzağa doğru genişlediğini göstermektedir. Azot metal oksit silika sistemlerinde ötekliği düşürür. Bir öneriye göre Mg, oksit sistemlerde genellikle 6 koordinasyon sayısına sahip olup ağ modifiye edicisiyken oksinitrür sistemlerde 4 koordinasyon sayısına sahiptir ve ağ oluşturunucudur. Azot ile oksijenin yer değişimleri arttıkça kristallenme eğilimi artar ve cam oluşum bölgesi daralır. Cam oluşum bölgesinde azotun cam oluşum bölgesini daraltması azotun çözünürlüğü ile ilişkilidir.



Şekil 2.28. Eşdeğerce %0, 10 ve %22 azot içeren MgSiAlON sisteminde cam oluşum bölgelerini gösteren kesit [30]

YSiAlON sisteminde azami azot çözünürlüğü Mg'un çözünürlüğünden fazladır. 1700 °C'deki YSiAlON sisteminin cam oluşum bölgesi Şekil 2.29'da gösterilmektedir. Farklı sistemlere göre değişmekle birlikte azot çözünürlüğü şu ana kadar en yüksek %30 olarak bulunmuştur. MSiON sistemlerinde cam oluşum bölgesinin çok dar olması Al_2O_3 varlığının cam bölgesini genişlettiği kesindir.



Şekil 2.29. YSiAlON sisteminde cam oluşum bölgesi [31]

2.5. Oksinitrür Camlarda Kristallenme ve Çekirdeklenme

Oluşabilecek tüm fazlar bileşime ve bu bileşime uygulanan sıcaklıklara bağlıdır. Bazı camlar kristallendirme süreci için çekirdeklendirici ilavesiyle takviye edilirler.

YSiAlON camları hakkında daha geniş kapsamlı çalışmalar Lewis ve Lengward tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarında 1250 °C'de oksit camın tamamen kristalize olup, itriyumdisilikat, müllit, Al_2O_3 yapılarını barındırdığından bahsetmişlerdir [32]. Bu sistemde artan azotla birlikte, disilikat fazın artan şekilde itriyum alüminyum garnetle yer değiştirdiğini ve azotun çoğunlukta Si_2N_2O yapısında bulunduğunu ve 1100 °C'de kısmi kristalleşme olduğunu tespit etmişlerdir.

2.6. Oksinitrür Camların Üretim Yöntemleri

Oksinitrür camlar genelde iki yöntem kullanılarak hazırlanabilmektedir. İlki ve yaygın olanı yüksek sıcaklıkta (1500 – 1800 °C) azot veya argon atmosferi içinde oksit ve azot içeren hammaddelerin (SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , Er_2O_3 vb.) doğrudan karıştırılıp ergitilmesidir.

İkinci yöntem ise oksijen katkısını sağlayan oksitli bileşiklerin atmosfer tarafından nitridasyonunun sağlanmasıdır. Bu yöntem katı – gaz faz reaksiyonu gerektirdiğinden sisteme girebilen azot çok az olacaktır. Diğer yandan bu süreçte oksit kaynakları azot veya amonyak gazı nedeniyle kabarcıklanma problemi gösterebilir [30].

Sol-jel yöntemi günümüzde solüsyon yöntemleri ile cam hazırlamada kullanımı araştırılan bir yöntemdir. Üç adımlı bir işlem gerektirmektedir;

- a. Bir temel oksit monolitik poroz jelinin hazırlanması
- b. T_g ve T_c ' nin altında jelin nitridasyonu
- c. Son olarak T_g ' nin hemen üzerinde azotlaştırılmış jelin cama dönüşümü [30]

Diğer yöntemlere göre sol-jel yönteminde proses sıcaklığının düşük olması bir avanta olarak görülmektedir. Böylece Si_3N_4 'ün bozunma şansını ortadan kalkmaktadır.

2.7. Oksinitrür Camların Kullanım Alanları

Azot camlarının uygulama alanlarına yönelik çalışmalar ve uygulama alanları çok azdır. Maliyetlerinin kullanılan hammaddelerinin yüksek saflıkta olması ve yüksek sıcaklıklar gerektirmesinden dolayı yüksek olması, sürecin zor ve hassas olması, şeffaflık problemleri, sınırlı çalışılabilirlik aralığı gibi etkenler ticari anlamda üretim ve kullanımını olumsuz yönde etkilemektedir.

Şu ana kadar bilinen bir uygulama alanı fiber halde çekilen oksinitrür camların çimento ve betonun içine belli oranlarda katılıp betonun mukavemet değerlerini yükseltmesi ile ilgilidir. CeSiAlON camlarının nükleer atıkları depolamakta alternatif bir ürün olduğu düşünülmekte ve bu konuda çalışılmaktadır [33].

Oksinitrür camların optik özelliklerine yönelik araştırmaların bu camlara yeni kullanım alanları katacağı düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasında oksinitrür camların mekanik ve optik özelliklerine yönelik yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar paylaşılmıştır. Çalışmadaki temel sebep, fiber halde, ışık geçirgenliği yüksek bir ürün üretmenin amaçlandığı bir projeye yön verecek ön çalışma olacağına inanılmasıdır. Buna yönelik elde edilmesi amaçlanan şeyler, oksinitrür camların kızılötesi bölgede ($7500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$) geçirgenlik değerleri ve bunların azot miktarına göre kıyaslanması, mekanik özelliklerinin literatüre paralelliğinin incelenmesi ile laboratuvar şartlarında istenen yapıya sahip oksinitrür cam üretilbildiğinin gösterilmesi olarak belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçların belirli bileşimlerdeki oksinitrür camların geçirgenlik özellikleri hakkında literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Fiber halde belirli dalgaboylarını ($2,94 \mu\text{m}$ ve yakın dalgaboyları) absorplamadan ve yüksek geçirim değerlerine sahip olacak şekilde ileten oksinitrür camların tıp alanında, cilt ve dişlerde yaşanan doku problemlerini iyileştirmede kullanılan Er:YAG lazerlerde kullanılabileceği düşünülmektedir.

Kaynak lazerden çıkan 2,94 μm 'lik dalgaboyuna sahip ışının kayıpsız taşınması fiberin sahip olasmı gereken en önemli özelliklerinden biridir. Mekanik özelliklerinin yüksek olması nedeniyle şu anda kullanılan camlara nazaran yüksek kullanım ömrüne sahip olacağı düşünülmektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Cam Hazırlama ve Karakterizasyon

3.1.1. Kullanılan hammaddeler

Bu çalışmanın tüm aşamalarında yüksek saflıkta hammaddeler kullanılmıştır. Hammaddeler, saflık dereceleri ve markaları aşağıda belirtildiği gibidir;

SiO₂ (Fluka analytical), Y₂O₃ (Alfa aesar %99,99), Al₂O₃ (Sigma Aldrich %99,7), Si₃N₄ (UBE SN 10), Er₂O₃ (Alfa aesar %99,9), CaO (Aldrich chemistry %99,9), Eu₂O₃ (99,5), Nd₂O₃ (99,5), Yb₂O₃ (99,5), Sm₂O₃ (Aldrich %99,7).

3.1.2. Cam bileşimleri

Çalışmalarda 5, 10 ve 20 gr'lık oksinitrür cam reçeteleri hazırlanmıştır. Çalışılan bileşimler Çizelge 3.1'de gösterilmiştir. Hesaplamalar yapılırken UBE10 marka Si₃N₄ tozunun yüzeyinde ağırlıkça %2,4 SiO₂ (üreticinin belirttiği miktardır) hesaplamalarda ihmal edilmemiş ve fazla SiO₂, kuvars hammaddesinden azaltılarak dengelenmiştir. Üzerinde çalışılan tüm bileşimler 28:56:16:X:Z = (M):Si:Al:O:N katyon – anyon oranına göre yapılmıştır. M harfi, ErYSiAlON bileşimleri için itriyum Y⁺³ ve Er⁺³ elementin toplamını, CaSiAlON bileşimleri için kalsiyum ve herhangi bir nadir elementin toplamını göstermektedir. Reçeteler içerdiği nadir elementin sembolü ve eşdeğerce yüzdesiyle, sonra azotun sembolü ve eşdeğerce yüzdesiyle temsil edilmiştir. Örneğin Er1N5, bileşimin eşdeğerce %1 Er ve %5 azot içerdiğini gösterirken, Nd2N10 eşdeğerce %2 Nd ve %10 azot içerdiğini göstermektedir.

Çizelge 3.1. ErYSiAlON bileşimli camların reçeteleri

Örnek	Er: Y:Si:Al:O:N	Er ₂ O ₃ (gr)	Y ₂ O ₃ (gr)	SiO ₂ (gr)	Al ₂ O ₃ (gr)	Si ₃ N ₄ (gr)	Toplam Ağırlık (gr)
Er1N0	1:27:56:16;100:0	0,5814	9,2676	7,6714	2,4796	0,0000	20,0000
Er1N5	1:27:56:16;95:5	0,5859	9,3385	7,0266	2,4986	0,5504	20,0000
Er1N10	1:27:56:16;90:10	0,5904	9,4105	6,3720	2,5179	1,1092	20,0000
Er3N0	3:25:56:16;100:0	1,7037	8,3815	7,4929	2,4219	0,0000	20,0000
Er3N5	3:25:56:16;95:5	1,7164	8,4441	6,8620	2,4400	0,5375	20,0000
Er3N10	3:25:56:16;90:10	1,7293	8,5077	6,2215	2,4584	1,0830	20,0000
Er5N0	5:23:56:16;100:0	2,7749	7,5357	7,3225	2,3669	0,0000	20,0000
Er5N5	5:23:56:16;95:5	2,7952	7,5907	6,7048	2,3842	0,5252	20,0000
Er5N10	5:23:56:16;90:10	2,8157	7,6465	6,0780	2,4017	1,0580	20,0000

Reçetelerimizi hazırlarken en önemli noktalardan birisi de faz diyagramlarına göre belirlenen bölgelerde eşdeğerce yüzde olarak seçilen bölge için, kullanılacak hammaddelerin gram cinsinden hesaplanmasıdır. Bu yöntemde eşdeğerce yüzde miktarları grama çevrilir. Aşağıdaki denklemler camın yapısında bulunması istenen her atom için ayrı ayrı yapılır. Bu yöntemin detayları aşağıdaki gibidir.

$$\frac{\text{Eşdeğerce yüzde}}{\text{atomun valans değeri}} = \text{atom miktarı} \quad (3.1)$$

$$\frac{\text{atom miktarı}}{\text{toplam atom miktarı}} \times 100 = \text{atomca yüzde} \quad (3.2)$$

$$\text{Molekül ağırlığı} \times \text{mol} = \text{Bileşiğin kütlesi} \quad (3.3)$$

$$\frac{\text{Bileşik kütlesi}}{\text{tüm bileşenlerin kütlesi}} \times 100 = \% \text{ ağırlık} \quad (3.4)$$

Aşağıdaki çizelgelerde katyon oranları eşdeğerce (e/o) 28:56:16:95:5 = Ca+Er:Si:Al:O:N olarak seçilen cam reçetesinin hesaplanmasına bir örnek verilmiştir.

Çizelge 3.2. Eşdeğerce seçilen kompozisyonun atomca yüzdeye çevrilmesi

	Er	Ca	Y	Si	Al	O	N	Toplam
Eşdeğerce yüzde	1,00	27,00	0,00	56,00	16,00	95,00	5,00	
Valans değer	3	2	3	4	3	2	3	
Atom miktarı	0,33	13,50	0,00	14,00	5,33	47,50	1,66	82,33
Atomca yüzde	0,40	16,39	0,00	17,00	6,47	57,69	2,02	100,00

Çizelge 3.3. Atomca yüzde değerlerinin grama dönüştürülmesi

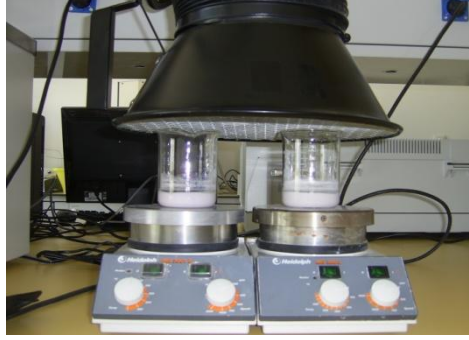
	Er ₂ O ₃	CaO	Y ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	Toplam
Molekül ağırlığı	382,5150	56,0774	225,8200	60,0830	101,9590	140,2790	
Mol	0,2024	16,3968	0,0000	15,4858	3,2389	0,5061	
Toplam ağırlık	77,4322	919,4877	0,0000	930,4351	330,2316	70,9914	2328,5
Yüzdece ağırlık	3,3253	39,4871	0,0000	39,9572	14,1817	3,0487	100,0

3.1.3. Tartım

Belirlenen eşdeğerce yüzdelere göre hesaplanan reçetelerin tartımları $\pm\%0,1$ hassasiyetinde yapılmıştır.

3.1.4. Karıştırma işlemi

Karıştırma işleminde, tartılan tozlar cam beherlerde isopropil alkol içinde 75 °C’de karıştırılmıştır. Şekil 3.1 karıştırma anını göstermektedir. İki saatlik karıştırma işleminden sonra numuneler 100 °C’lik etüvde alkolün uzaklaşması için kurutulur. Karıştırma esnasında karışımın, alkolün kaynama noktası olan 88 °C’ye çıkmamasına dikkat edilmiştir.



Şekil 3.1. Karıştırma işlemi

3.1.5. Presleme işlemi

Kurutulan toz haldeki numuneler 13 mm çapında olan kalıpta 30 MPa basınçta şekillendirilmiştir. Şekil 3.2’de presleme işleminde kullanılan düzenek göstermektedir.



Şekil 3.2. Presleme cihazı

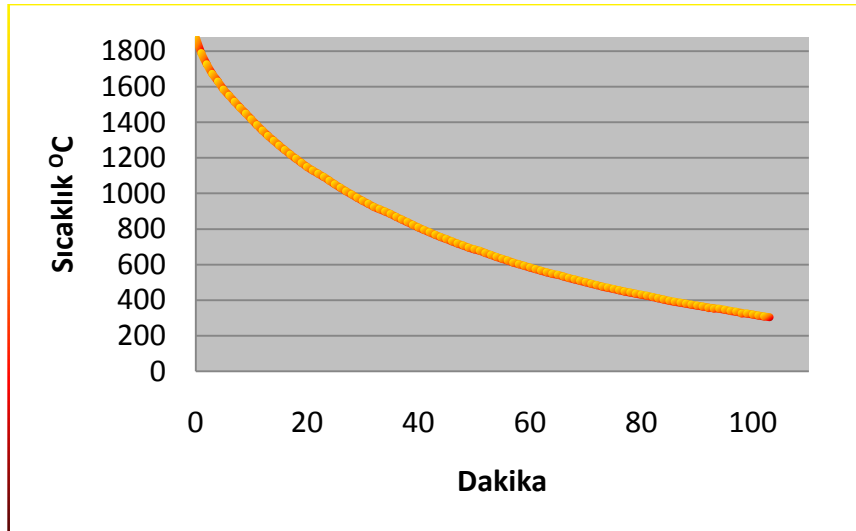
Uygulanacak olan basıncın hesaplanmasında kullanılan yöntem aşağıda açıklanmıştır. Kalıp boşluğunun çapı = 0,13cm ise, kalıp yüzey alanı $1,327 \text{ cm}^2$ olur. $30\text{MPa} = 305,9 \text{ kg/cm}^2$ eşitliğinden, uygulanacak pres yükü yaklaşık 406 kg olarak hesaplanır.

3.1.6. Cam eritme aşaması

Presleme işlemiyle şekillendirilen ErYSiAlON ve CaSiAlON camlar sırasıyla 1700 °C ve 1600 °C’de eritilmişlerdir. Eritme sürecinde uygulanan ısıtma programı Çizelge 3.4’de verilmiştir. Soğutma programı, kullanılan fırının kontrollü soğutulamamasından ötürü her cam için aynıdır ve Şekil 3.3’de gösterilmiştir. Eritme, önceden sebeplerinden bahsedildiği üzere, çok yüksek saflıkta (%99,999) azot gazı atmosferinde tamamlanmıştır. Tüm reçetelerin eritildiği eritme fırını Şekil 3.4’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.4. Eritme için kullanılan ısıtma programı

Sıcaklık °C	Artış hızı °C/dk	Varılan sıcaklık °C	Bekleme (dk)
25	15	600	1
600	20	1150	1
1150	25	1700	45



Şekil 3.3. Tüm camlara uygulanan soğutma eğrisi



Şekil 3.4. Eritme işlemlerinin yapıldığı fırının resmi

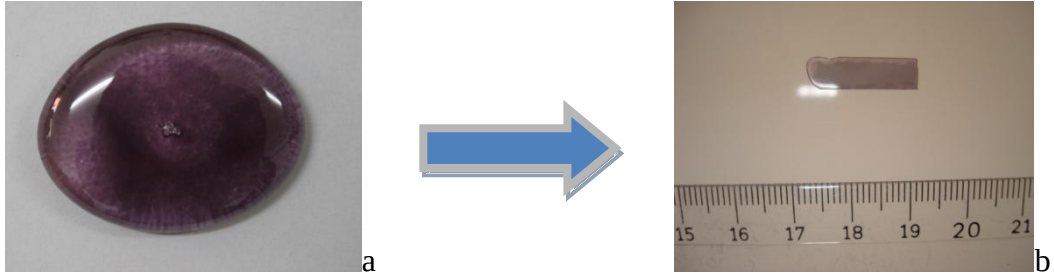
Eritilecek olan bileşimler fırın içinde yüksek saflıkta bor nitrür (BN) krozenin içine konularak eritilmiştir. Kullanılan krozenin resmi Şekil 3.5’de verilmiştir. BN yüksek derecede inert yani reaksiyon ve etkileşim göstermeyen bir malzemedir. Bunun anlamı üretilen camlarla krozenin yüksek sıcaklıkta reaksiyona girmemesi demektir.



Şekil 3.5. Eritmelerde kullanılan BN kroze

3.1.7. Kesme – parlatma işlemleri

Camlaşmış numunelere istenen geçirgenlik testlerinin yapılabilmesi için kesme, inceltme ve parlatma işlemleri uygulanmıştır. Bu süreçte camlar kızılötesi bölgesi geçirim ve RAMAN spektrum testlerine uygun hale gelmesi için 1,2 mm kalınlığına sahip olacak şekilde inceltilmişlerdir. 0,4 mm kalınlığında metal bağlı elmas kesme bıçaklarıyla kesilen camların yüzeyleri sırasıyla 120, 800, 1200 ve 2500 gridlik SiC aşındırıcı kâğıtlarıyla, son olarak 0.05 µm çapında Al₂O₃ taneleri içeren süspansiyonla parlatılmıştır. Fırından çıkan cam ile kesme – parlatma işlemlerinden geçen camlar Şekil 3.6’da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Camların görünümleri. (a) fırından çıktıktan hemen sonra, (b) kesme parlatma işlemlerinden sonra

3.1.8. Yoğunluk ölçümleri

Tüm camların yoğunlukları Arşimet prensibine göre hesaplanmıştır. Numuneler önce kuru olarak tartılmışlar, 4 saat kaynayan suda bekletilmişlerdir. Soğumadan sonra ıslak halleri tartılmıştır. Daha sonra saf su içinde tartılmışlardır (askıdaki ağırlık). Elde edilen tartımlar aşağıda verilen formülde yerine konmuş ve kompozisyon değişimlerinin yoğunluğu nasıl etkilediği incelenmiştir. Su emiş ağırlıkları ve kuru ağırlıkları poroz yapıya sahip olmamaları nedeniyle tamamen aynı çıkmıştır.

$$\text{Kuru ağırlık} / (\text{su emmiş ağırlık} - \text{askıdaki ağırlık}) = \text{Yoğunluk}$$

3.1.9. Mikrosertlik ölçümleri

Sertlik ölçümlerinin tamamı Emcotest M1C 010 test cihazında, yüzeyleri düzgün şekilde parlatılmış camlara uygulanmıştır. Ölçümler her cam için aynı olup 0,3 kg'lık yük 10 saniye süre ile uygulanmıştır. Uç olarak 136⁰'lik piramidal elmas uç kullanılmıştır.

3.1.10. Cam geçiş sıcaklığı değerleri

Cam geçiş sıcaklıkları NETZSCH STA409PG test cihazıyla 1200 °C'ye kadar 20 °C/dk hızla tespit edilmiştir. Numunelerin hepsinin aynı gramajda ve kuru halde olmalarına dikkat edilmiştir.

3.1.11. X-Işını Kırınım analizleri

X ışın spektrometresi Rigaku Rint 2200 XRD marka cihazla yapılmıştır. Tüm ölçümler 20 ve 80 dereceler arasında çekilmiştir.

3.1.12. Taramalı elektron mikroskobu

ZEISS Supra 50 V markalı taramalı elektron mikroskobu (SEM) camların homojenizasyonunun tespitinde kullanılmıştır. Numuneler altın elementiyle yaklaşık 5 nm boyutunda kaplanmıştır.

3.1.13. FTIR spektrometresi

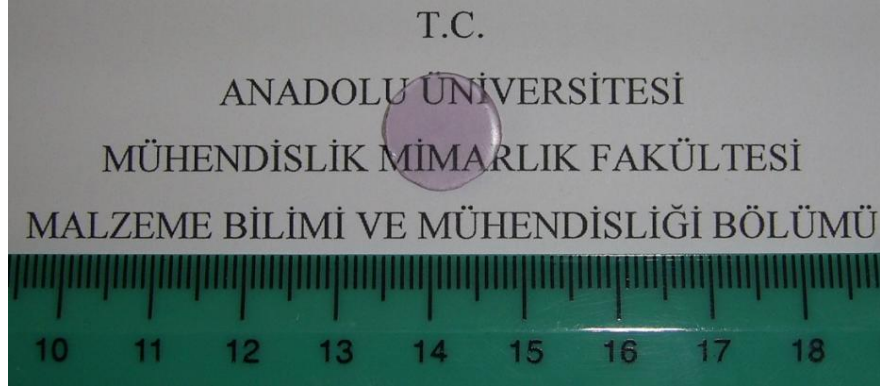
Çalışmalar süresince yapılan FTIR spektrometresi iki amaç için kullanılmıştır. Birincisi bağ karakterizasyonu ikincisi ise bulk halde geçirim değerlerinin tespitidir. Bağ karakterizasyonunda ölçümler numuneler toz hale getirildikten sonra, geçirim testlerinde ise ölçümler parlatılmış haldeki camlara uygulanmıştır. Testler Bruker Tensor27 marka spektrometre ile 7500 – 370 cm⁻¹ dalga sayıları arasında yapılmıştır.

Bağ karakterizasyonunda, çok yüksek saflıkta potasyum bromüre (KBr) gömülen cam tozlarından, kızılötesi ışığa maruz bırakılarak, cihaz tarafından elde edilen pikler değerlendirilmiştir. Her malzemenin kendine özgü bağ enerjileri vardır ve bunlar belirli dalga boyundaki elektromanyetik radyasyonu belirli oranda etkilerler. Elde edilen pikler bu absorpsiyon sonucunda oluşur. Numuneler 0,2 gramlık olup her biri 0,004 gr cam tozu ve 0,196 gr KBr içermektedir. Homojen karıştırılan cam tozu ve KBr tozu Şekil 3.7’de görüldüğü gibi pelet hale getirilmiştir.



Şekil 3.7. Peletlenmiş haldeki FTIR numunesi

Geçirim testlerinde camlar 1,2 mm kalınlığında çok düzgün şekilde parlatılmış olarak teste tabi tutulmuştur. Burada camın belirli dalgaboylarını hangi yüzdeyle geçirebildiğinin tespiti yapılmaktadır. Şekil 3.8’de geçirim testleri için hazırlanmış cam numunesi görüntülenmiştir.



Şekil 3.8. Geçirim testi için hazırlanmış cam

3.1.14. Raman spektrometresi

RAMAN testlerinin amacı da bağ karakterizasyonunun tanınmasıdır. Bu yöntemde FTIR testlerinde elde edilemeyen pikler de tespit edilebilir. Bu çalışma azot ilavesinin arttırılmasıyla azotun bağlanma sayılarının ne yönde değiştiğinin tespiti amaçlıdır.

4. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Cam Sentezi

Deneysel çalışmalar kısmında belirtilen bileşenlerle hazırlanan reçetelerde genelde camlar istenilen kalitede elde edilmiştir. Ancak sıcaklığın çok yüksek (1800 °C) olduğu zamanlarda veya fırındaki soğutma problemlerinden dolayı (soğutmanın yeteri kadar hızlı yapılamaması, geç soğutma) Şekil 4.1’de görüntülenen köpürme ve kristallenme problemleri görülmüştür. Bu problem sıcaklığın düşürülmesi ve daha hızlı bir soğutmayla çözülmüştür. Fırında yaşanan problemler ortadan kaldırıldığında istenilen cam yapılar sorunsuz olarak elde edilmişlerdir. Elde edilen camların bazıları Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



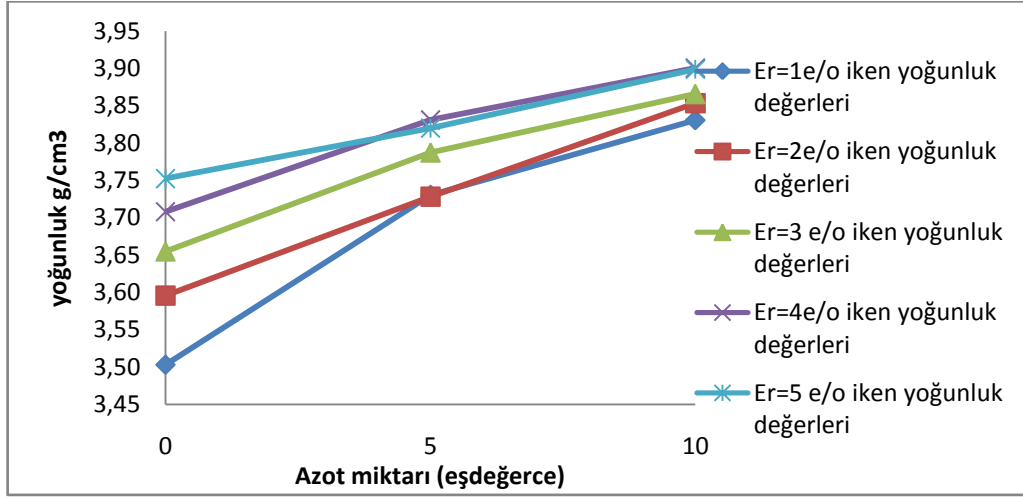
Şekil 4.1. Yüksek sıcaklığa maruz kalan camlardaki köpürme ve kristallenme



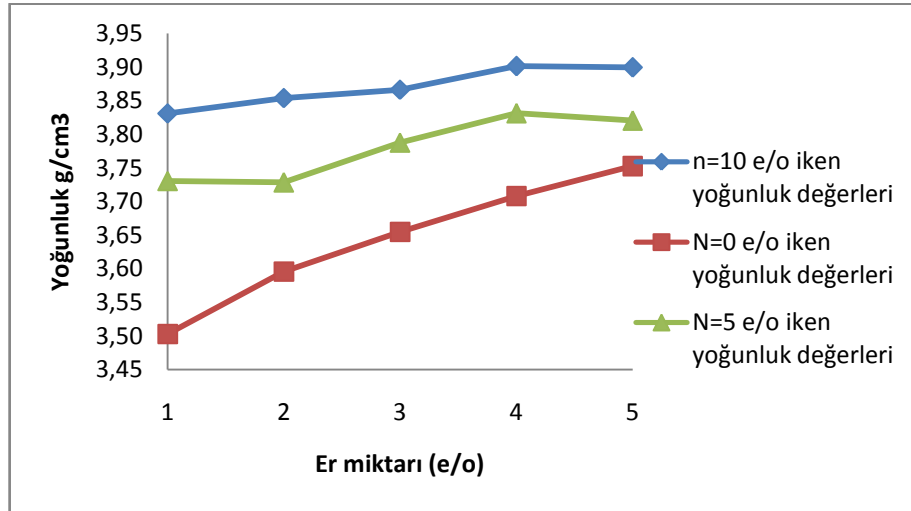
Şekil 4.2. Elde edilen camların görüntüleri

4.2. Yoğunluk Değerleri

Üretilen camların yoğunluk değerleri değişen kompozisyonlara göre (artan azot veya değişen nadir element) hesaplanmış ve yoğunluk değerlerinin ne yönde değiştikleri kıyaslanmıştır. Sonuçlara göre Er_2O_3 ve azot miktarının artışıyla yoğunluklarda gözle görünür bir artış tespit edilmiştir. Bu, azotun yapıya istenildiği şekilde bağlandığını gösteren sonuçlardan yalnızca bir tanesidir. Yapıya bağlanan azot kovalentliği arttırmış aynı hacimde daha sıkı bir yapı oluşturmuştur. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de bu artışlar Er_2O_3 ve Si_3N_4 ilavelerine göre ayrı grafiklerde gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Yoğunluk değerlerinin sabit miktarda Er_2O_3 varken azot artışına göre değişimleri



Şekil 4.4. Yoğunluğun Er_2O_3 'e göre artışı

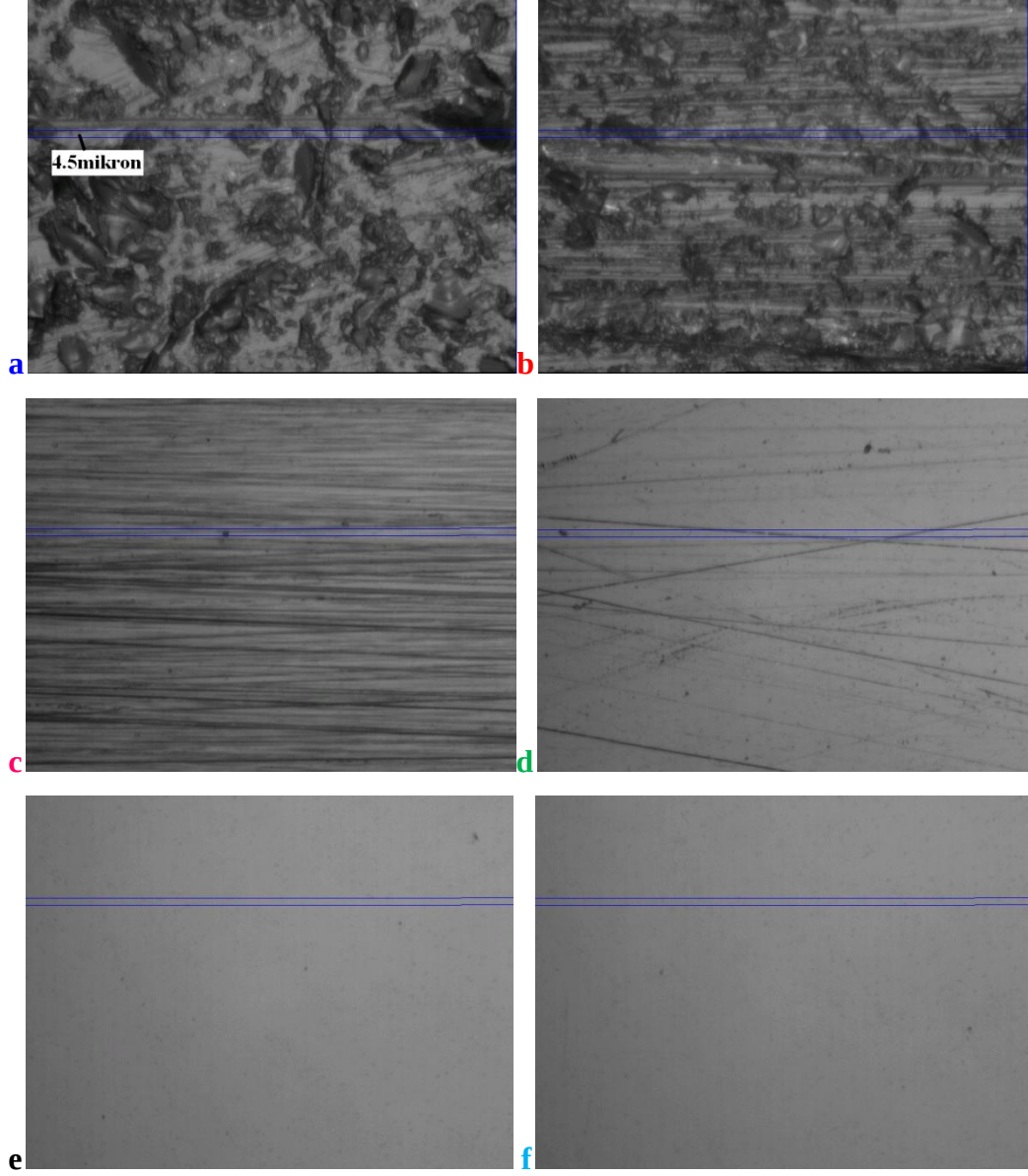
4.3. Kesme ve Parlatma Hassasiyetinin Belirlenmesi

Şekil 4.5’de sol taraftaki şeffaflığı düşük olan cam kesmeden hemen sonraki hal (1,6mm, $\pm 0,1$ mm), sağ taraftaki ise inceltme ve parlatma işlemlerinden sonraki haldir (1,2 mm, $\pm 0,1$ mm).



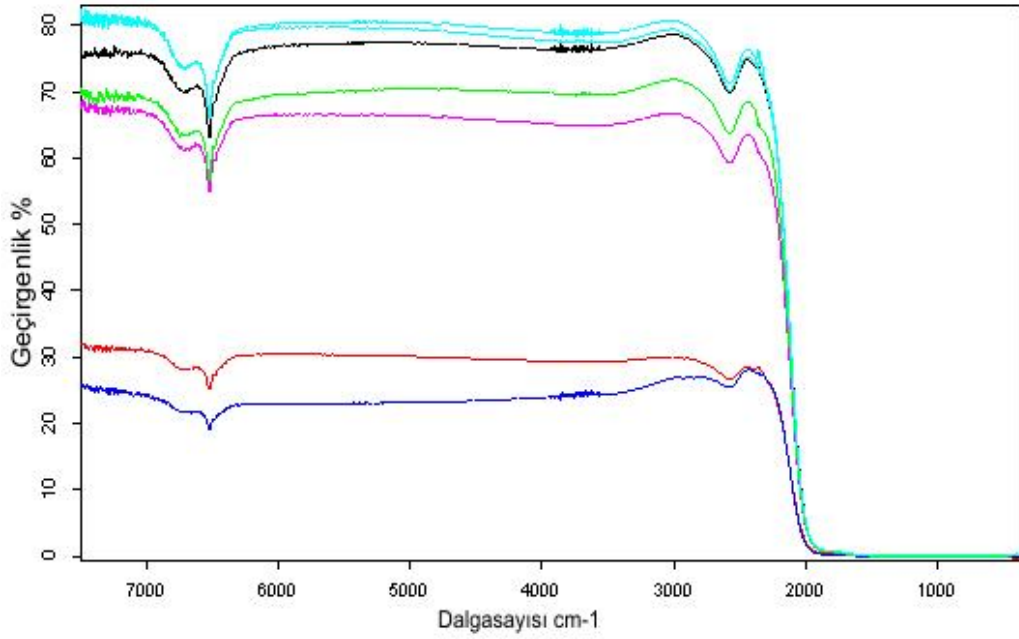
Şekil 4.5. Kesme sonrasında (sol) ve parlatma işlemleri sonrasında elde edilen camları gösteren resim

Kesme sonrası yüzeyde oluşan çiziklerin, yüksek geçirim eldesi amacıyla, hangi hassasiyette giderilmesi gerektiğinin çalışması şöyle yapılmıştır. Her parlatma evresi arasında camın FTIR geçirimleri ve optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. 622 büyütmeli optik mikroskopta resmedilen ve aşama aşama parlatılan camın her aşamadaki yüzey resimleri ölçekli halde Şekil 4.6’da verilmiştir. Bu yüzeylerin sahip oldukları geçirgenlik değerleri Şekil 4.6’da temsil edildiği harfin aynısıyla Şekil 4.7’de açıklamalı olarak gösterilmiştir. Resimdeki mavi çizgilerin aralığı 4,5 μm ’yi temsil etmektedir.



Şekil 4.6. Parlatma aşamalarında cam yüzeylerinin detaylı ve büyütülmüş resimleri

- a- Kesmeden hemen sonraki cam yüzeyi,
- b- 80 gridlik aşındırma sonrası cam yüzeyi (yaklaşık 40 sn)
- c- 1200 gridlik aşındırma sonrası cam yüzeyi (yaklaşık 40 sn)
- d- 2500 gridlik aşındırma sonrası cam yüzeyi (yaklaşık 40 sn)
- e- 0,05mikrometrelik Al_2O_3 toz içeren süspansiyonla parlatılan cam yüzeyi (yaklaşık 40 sn)
- f- Tekrar 0,05mikrometrelik Al_2O_3 toz içeren süspansiyonla parlatılan cam yüzeyi (yaklaşık 40 sn)



Şekil 4.7. Farklı yüzey kalitesine sahip camlarda dalgasayısına göre geçirgenlik değerleri

Şekil 4.7’de **Mavi** renkli çizgi Şekil 4.6a resmine ait geçirgenlik değerleridir. Kesmeden hemen sonra yüzeydeki tane kopmaları ve derin çizikler görünür ve kızılötesi bölge geçirimini engellemektedir.

Şekil 4.7’de **Kırmızı** renkli çizgi Şekil 4.6b resmine ait geçirgenlik değerleridir. Tane kopmalarının etkisi azaltılmış geçirimin yaklaşık %6 artmasıyla sonuçlanmıştır.

Şekil 4.7’de **Eflatun** renkli çizgi Şekil 4.6c resmine ait geçirgenlik değerleridir. Görüldüğü üzere tane kopması ve çizilmeler giderek azalmış ve geçirim yaklaşık %35 artmıştır.

Şekil 4.7’de **Yeşil** renkli çizgi Şekil 4.6d resmine ait geçirgenlik değerleridir. 2500 gridlik aşındırma sonrasında artık yüzey mükemmel yakın düzlüktedir. Kesme sonrası %25lerde olan geçirim bu aşamadan sonra %70 lerdedir.

Şekil 4.7’de **Siyah** renkli çizgi Şekil 4.6e resmine ait geçirgenlik değerleridir. Parlatmanın son aşaması olan toz içinde parlatmada yüzeyin 621 büyütmede çok iyi derecede düzeldiği görülüyor ve geçirim yaklaşık %75’e ulaşıyor.

Şekil 4.7’de **Açık mavi** renkli çizgiler Şekil 4.6f resmine ait geçirim değerleridir. Bu renge ait iki adet eğri yer almaktadır. Bunun nedeni 0,05mikrometre çaplı Al_2O_3 tozlarla parlatma süresinin uzatılmasının geçirime nasıl etki edebileceğini görmektir. Yüzey görüntüsü değişmemesine rağmen siyah renkli grafiğe oranla geçirim yaklaşık %5 artmaktadır. Diğer **açık mavi** renkli grafiğe göre geçirim değişmemektedir. Bu sonuçlardan, üretilen sertlikteki camlar için Al_2O_3 toz içinde yaklaşık 120 saniyelik parlatma işleminin yeterli olduğu görülmektedir. Devam eden parlatma işleminde kalınlık değişmediği sürece geçirim değişmemektedir.

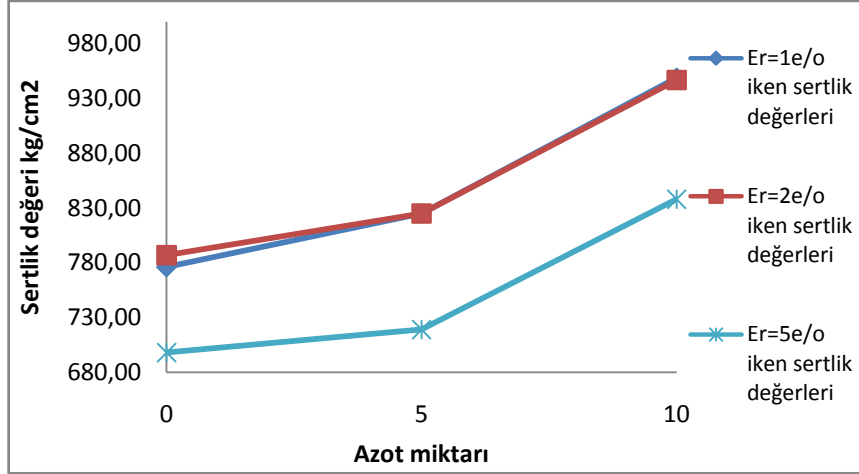
Tüm bu parlatma işlemlerinden sonra elde edilen bazı camlara örnekler Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8. Parlatılan bazı camlara örnekler

4.4. Sertlik Değerleri

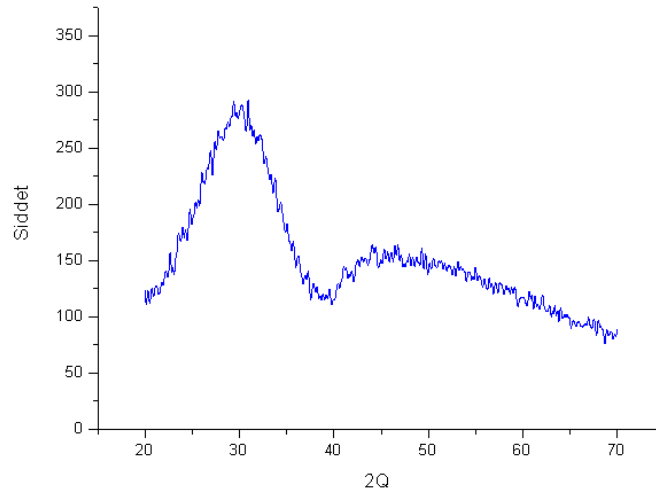
Önceden de belirtildiği üzere sertlik, azot miktarının artmasıyla birlikte artmaktadır. Çalışmalarımızda yoğunluk testlerinin yapıldığı camlara yapılan sertlik testlerinde de azot miktarıyla değerlerin arttığı gözlemlenmiştir. Vickers sertlik testi sonuçları Şekil 4.9’da verilmiştir. Artan sertlik değerlerinin katılan nadir element miktarına bağlı olmadığı sonucu da doğrulanmaktadır. Bu sonuçlar azotun yapıya istenen şekilde bağlandığını gösteren başka bir çalışmadır.



Şekil 4.9. Dokuz farklı reçetede sertlik değerlerinin azot miktarına göre değişiminin incelenmesi

4.5. X Işını Kırınım (XRD) Analizi Sonuçları

Üretilmiş tüm camların tamamen camsı fazda olduğu, kristal faz içerip içermediği XRD cihazıyla tespit edilmiştir. Yapılan tüm XRD sonuçlarına göre geniş ve düşük şiddetli pik camların amorf yapıya sahip olduklarını göstermektedir (Şekil 4.10).



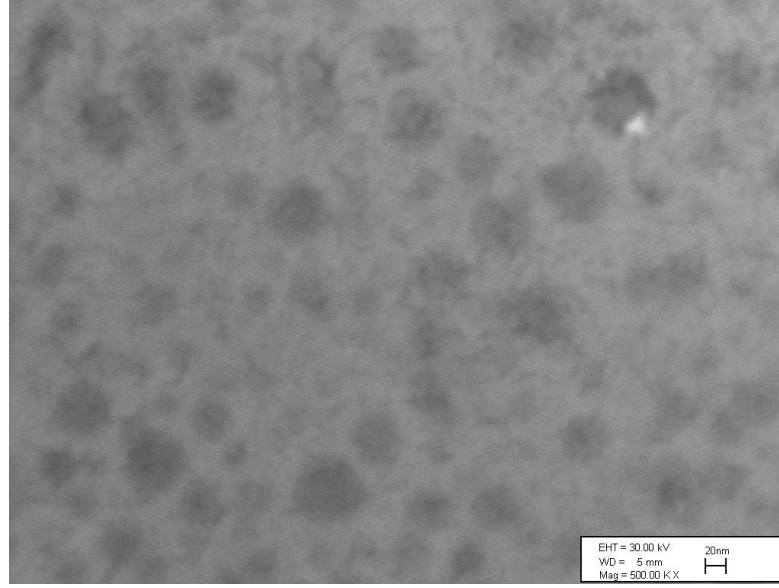
Şekil 4.10. X Işını Kırınım analizi sonuçları.

4.6. Taramalı Elektron Mikroskop Analizleri

Yapıdaki homojenliğin tespiti yüksek büyütmede elde edilen görüntülerde elde edilmiştir. Homojenliğin yanı sıra çok daha yüksek büyütmelerde serbest silis kümelenmeleri olduğu düşünülen lekelenmeler cam yüzeyinde tespit edilmiştir. Serbest silis yapıdaki Si_3N_4 'den uzaklaşan azot sonucunda serbest halde kalan metalik silistir. Bunların hammaddelerden gelen safsızlıklarla, özellikle Fe^{+3} ile, reaksiyona girme eğiliminin yüksek olduğu ve yapıda çökeltme şeklinde kaldığı bilinmektedir [34]. 500KX büyütmelerde mikroskopta gözlenen lekelenmelerin kümelenmeler olma ihtimali olmasına karşın kesin bir yorum getirilememiştir. Şekil 4.11. ve 4.12' de sırasıyla homojenlik ve elde edilen lekelenmelere örnekler verilmiştir.



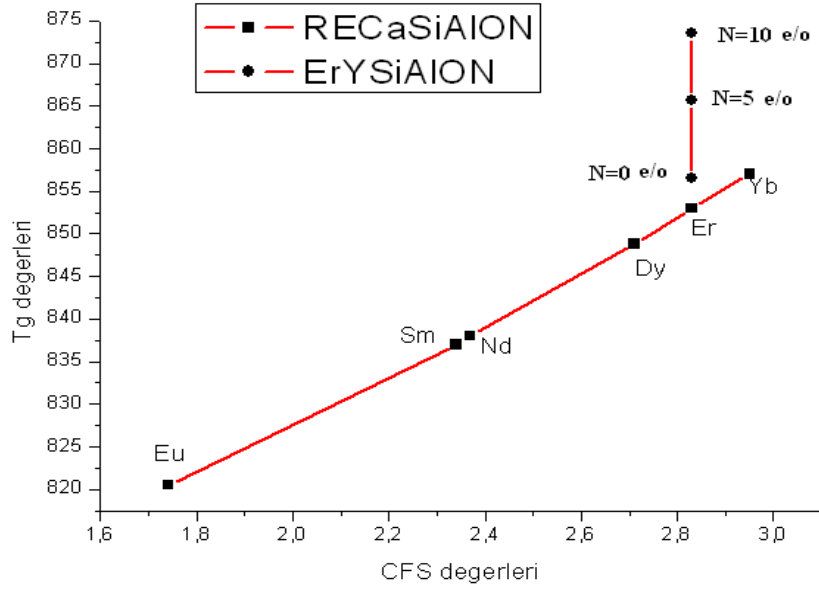
Şekil 4.11. Er₂N₁₀ bileşimli camdan elde edilen taramalı elektron mikroskop görüntüsü (8KX)



Şekil 4.12. Er₂N₁₀ bileşimli camın taramalı elektron mikroskop görüntüsü (500KX)

4.7. Cam Geçiş Sıcaklığı (T_g) Değerlerinin Belirlenmesi

T_g değerleri RECaSiAlON camlarında artan CFS'e göre, YSiAlON camlarında ise artan azot oranına göre kıyaslanmıştır. Bu kıyaslamalar aynı anda Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Tespit edilen sonuçlarda CaSiAlON camlar için artan CFS ile beraber T_g değerlerinde doğrusal bir artış gözlenmiştir. YSiAlON değerlerindeki azot miktarına bağlı artış doğrusal değildir. Cam geçiş sıcaklıklarının artan CFS ile artması, bağlanmaların katyon çeşitliliği ile kuvvetlendiğinin göstergesidir. Azot ve CFS'e göre gerçekleşen artışlar literatürde belirtilen çalışmalarla da paraleldir [29, 35] .

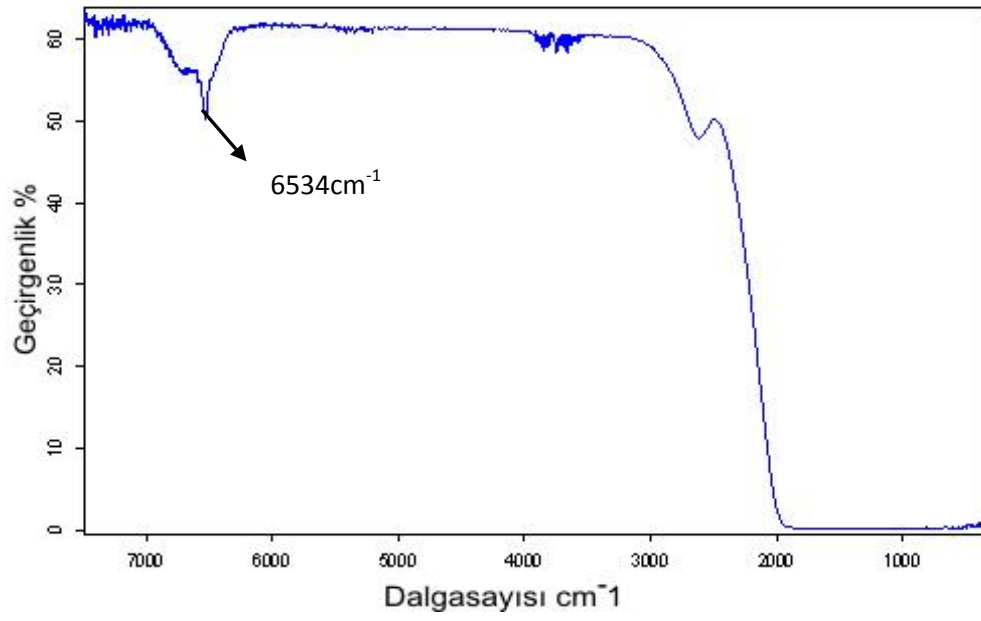


Şekil 4.13. CaSiAlON ve YSiAlON camlarda T_g değerlerinin kıyaslanması

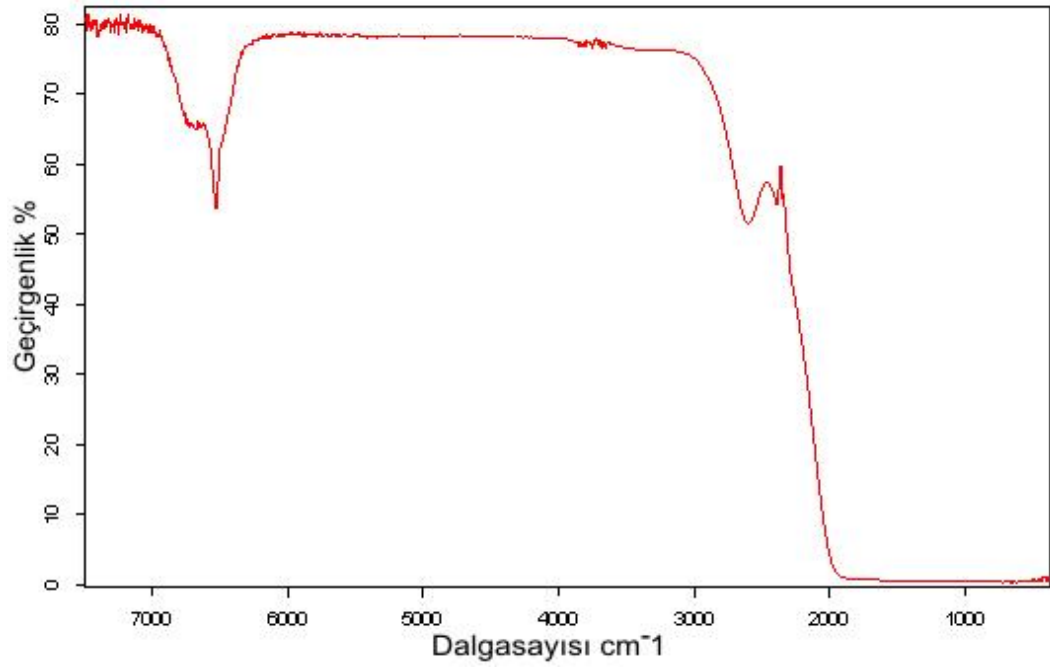
4.8. FTIR Testleri, Optik geçirim ve Bağ Karakterizasyonu

4.8.1. Kızıl ötesi geçirim değerleri

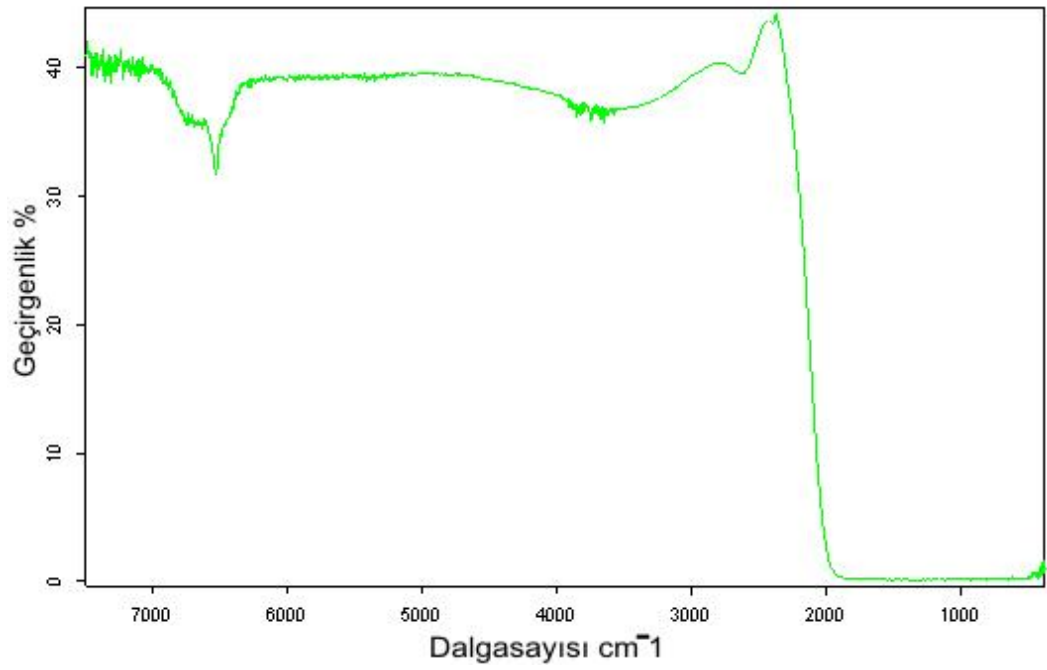
Elde edilen tüm camların kızılötesi bölgedeki geçirimlerinin incelenmesi için önceki bölümlerde bahsedilen hassasiyette parlatılmışlardır. Şu ana kadar elde edilen tüm camlar içinde en yüksek geçirim değeri $7500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ ($1,3 - 5 \mu\text{m}$) dalga sayıları arasında %92 olarak elde edilmiştir. ErYSiAlON ve CaSiAlON camları arasındaki genel geçirim farklarına bakıldığında CaSiAlON camlarının ışık geçirim değerlerinin daha yüksek olduğu ortaya çıkmıştır. Aşağıdaki şekillerde bileşimlere göre elde edilen geçirimler gösterilmiştir.



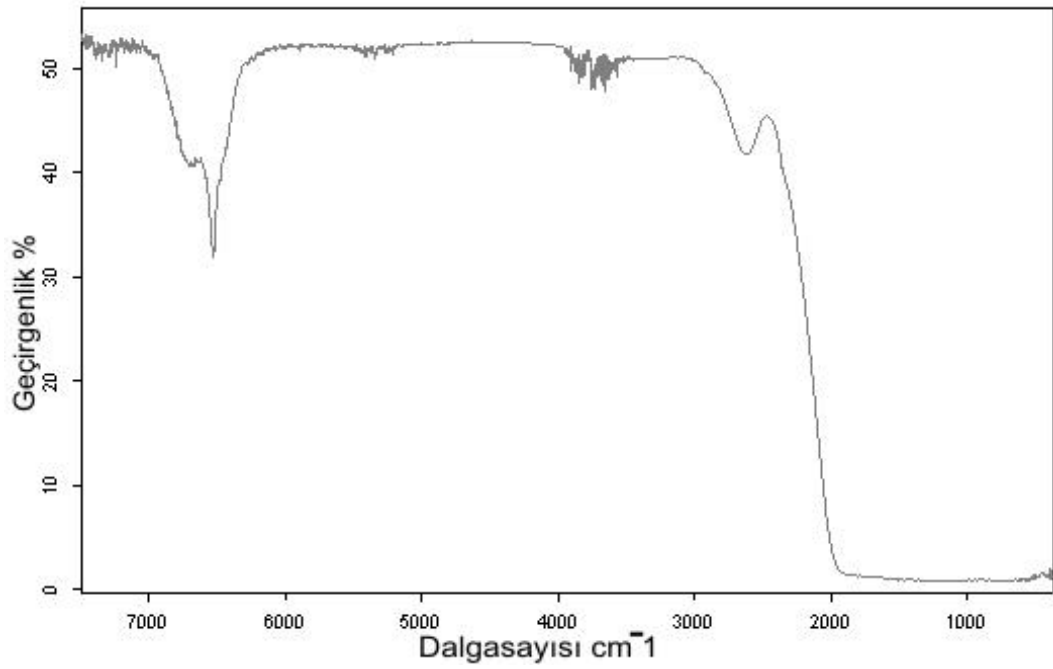
Şekil 4.14. Er1N0 (eşdeğerce %1 Er ve %0 azot) içeren camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi



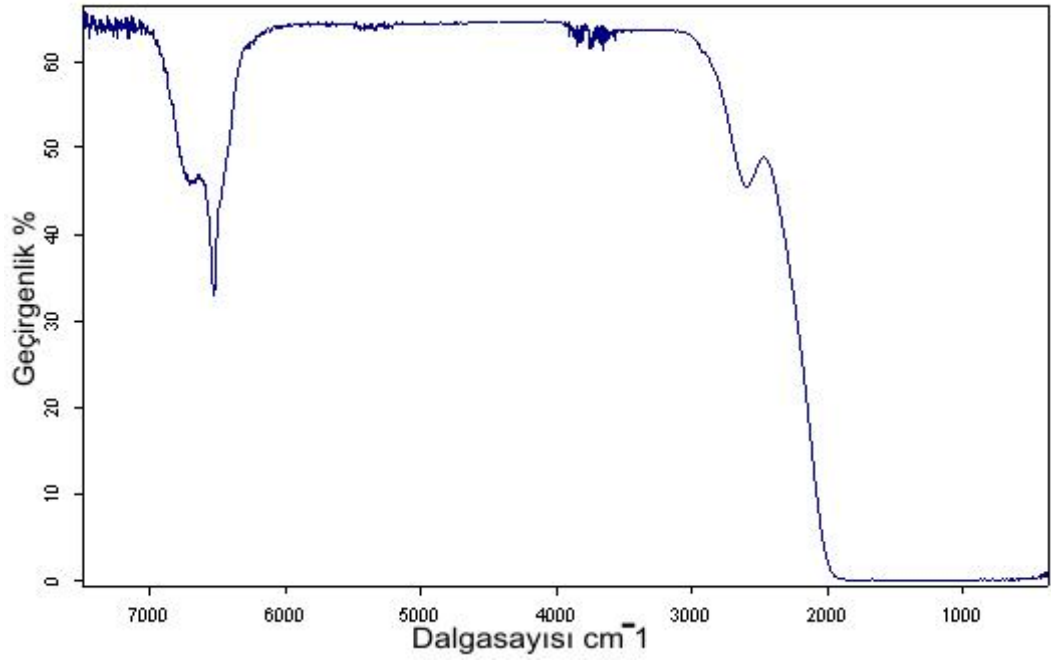
Şekil 4.15. Er1N5 (eşdeğerce %1 Er ve % 5azot) içeren camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi



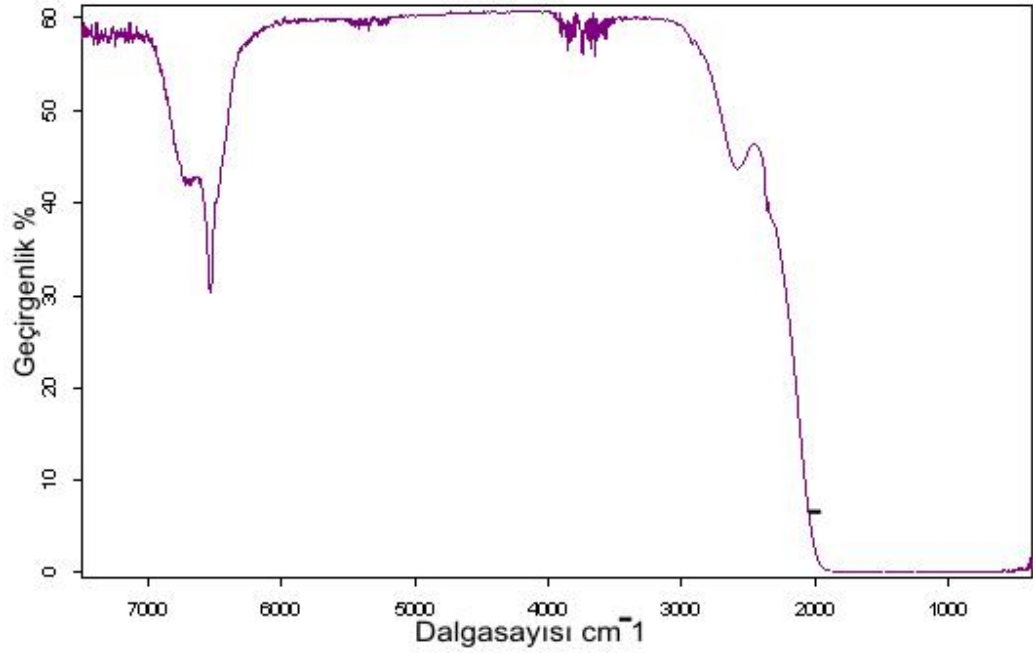
Şekil 4.16. Er1N10 (eşdeğerce %1 Er ve %10 azot) içeren camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi



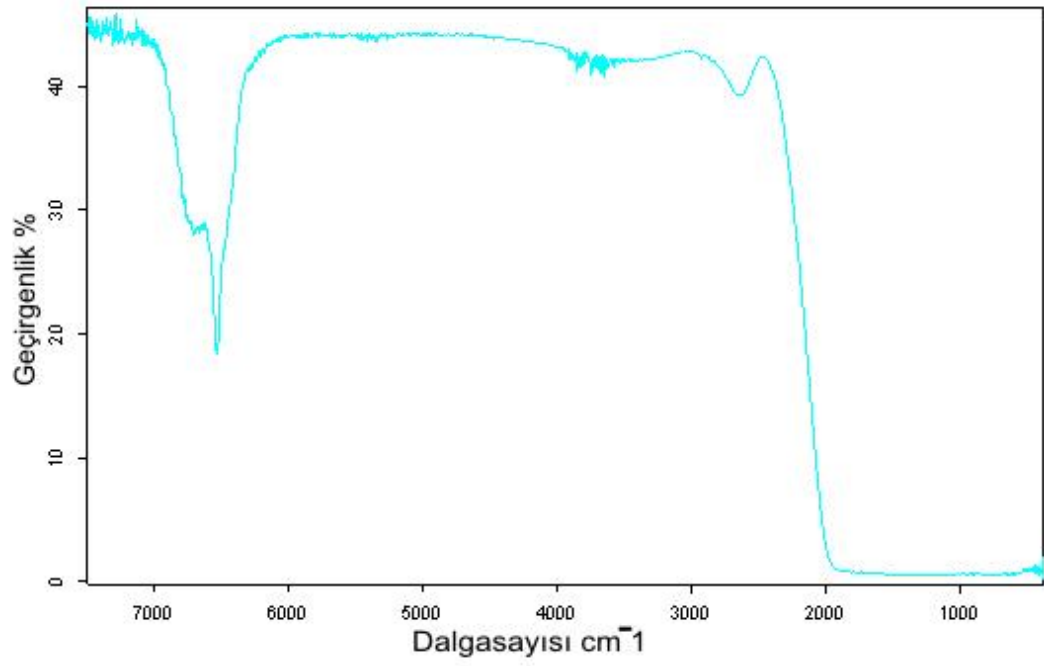
Şekil 4.17. Er3N0 (eşdeğerce %3 Er ve %0 azot) içeren camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi



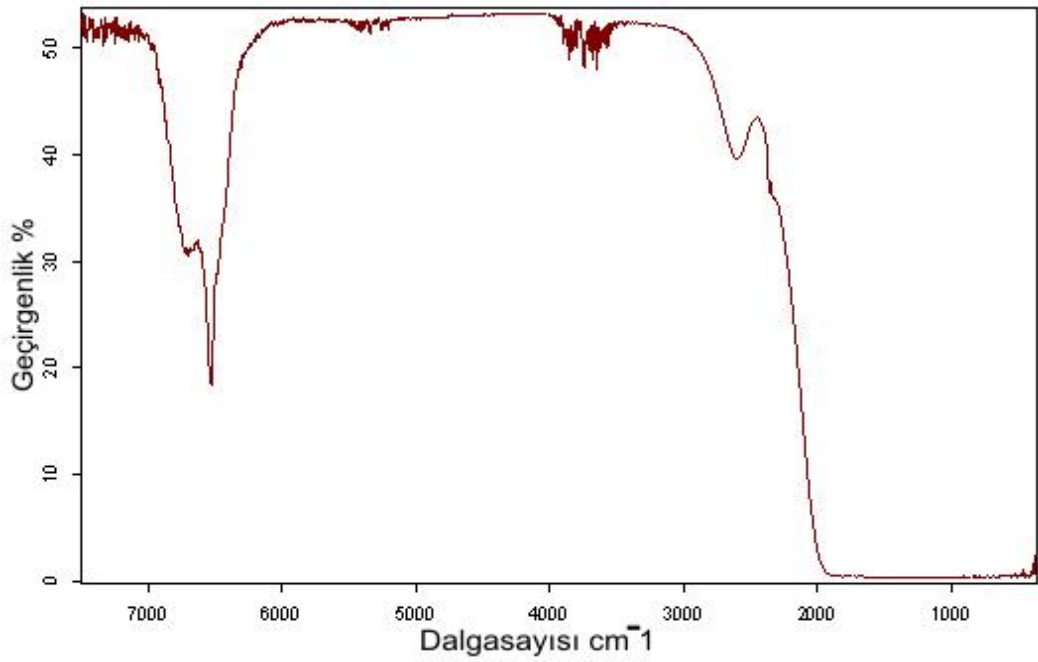
Şekil 4.18. Er₃N₅ (eşdeğerce 3e/o Er ve %5 azot) içeren camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi



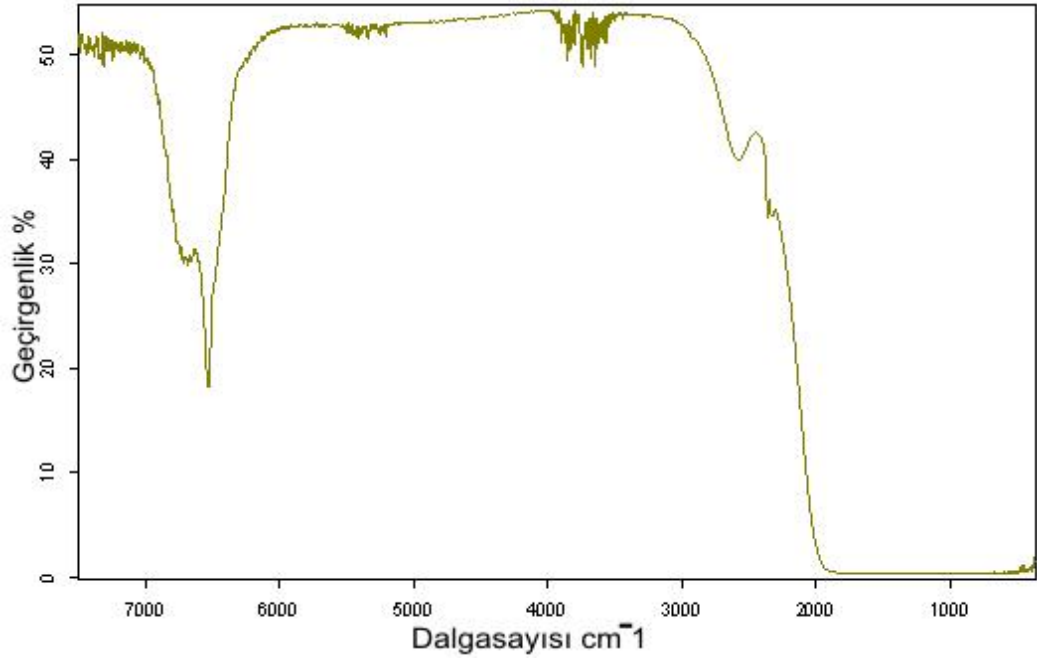
Şekil 4.19. Er₃N₁₀ (eşdeğerce %3 Er ve %10 azot) içeren camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi



Şekil 4.20. Er5N0 (eşdeğerce %5 Er ve %0 azot) içeren camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi



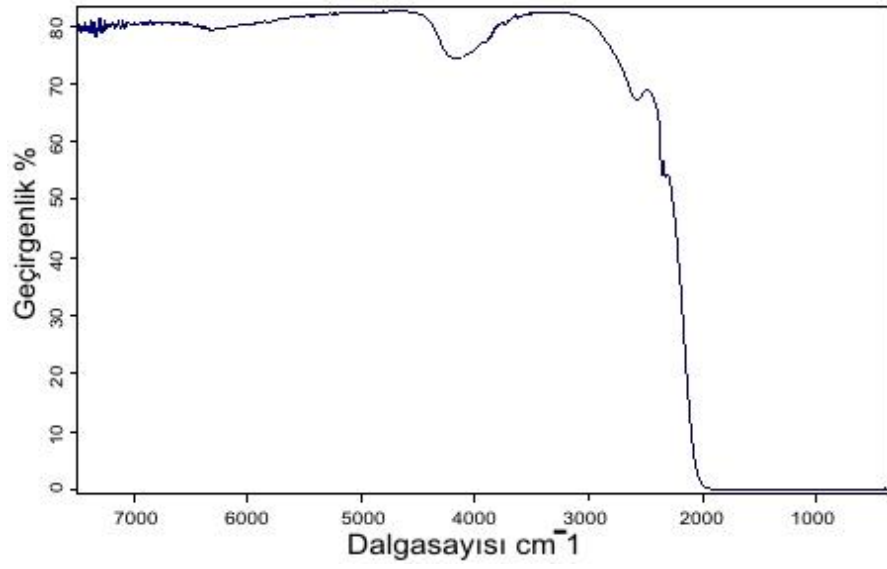
Şekil 4.21. Er5N5 (eşdeğerce %5 Er ve %5 azot) içeren camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi



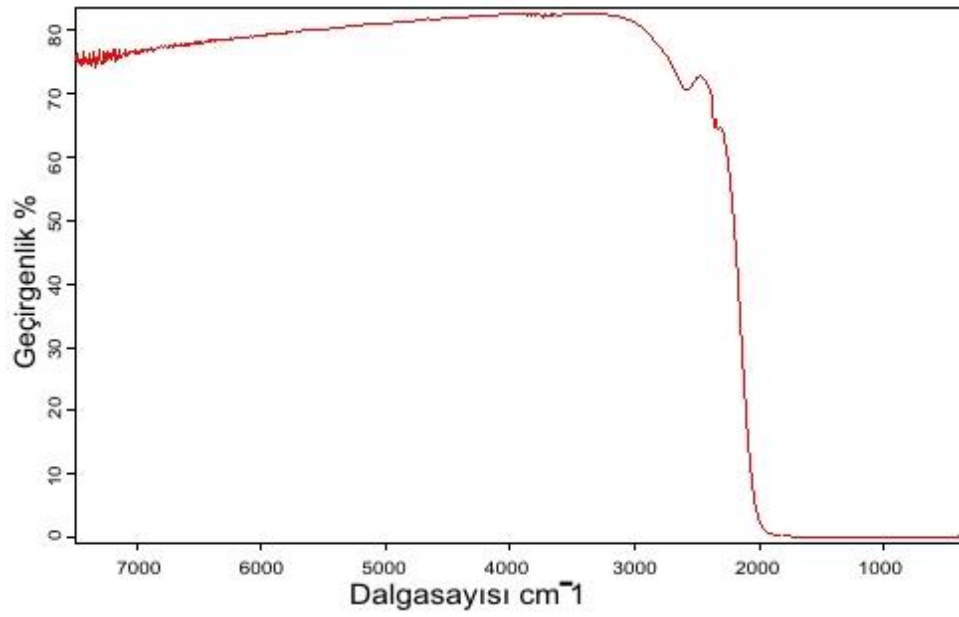
Şekil 4.22. Er5N10 (eşdeğerce %5 Er ve %10 azot) içeren camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi

Şekil 4.14 ve 4.22 arasındaki tüm şekiller belirtildiği üzere ErYSiAlON camlardır ve elde edilen en yüksek geçirim değeri % 80'dir. 6534cm^{-1} dalga sayısındaki absorpsiyon pikleri Er_2O_3 'ten kaynaklanan piklerdir.

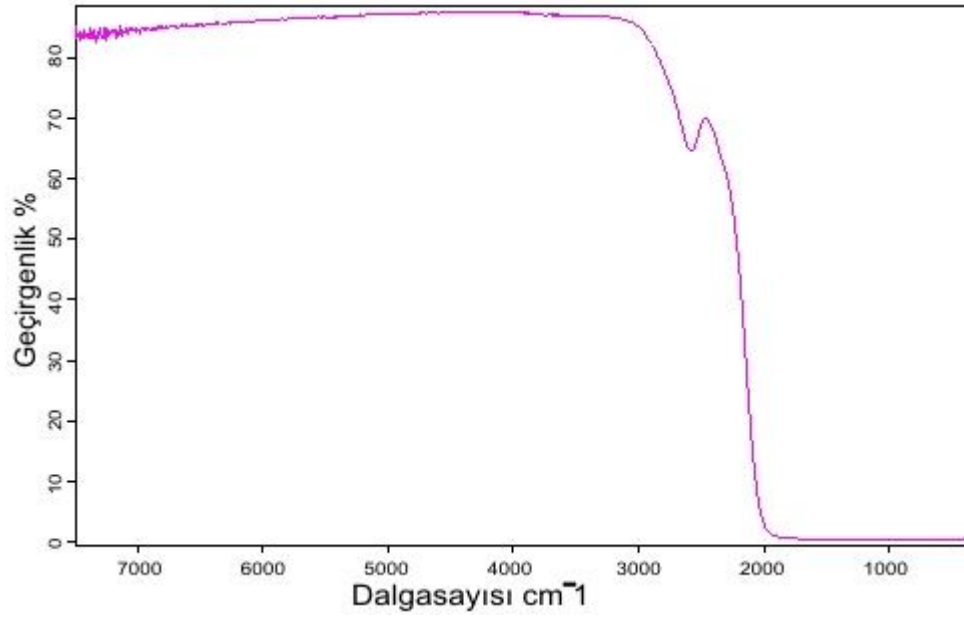
Şekil 4.23 ve 4.27 arasındaki şekillerde CaSiAlON kompozisyonlu camların geçirim değerleri verilmiştir. CaSiAlON camlarında elde edilen en yüksek değer %92' dir.



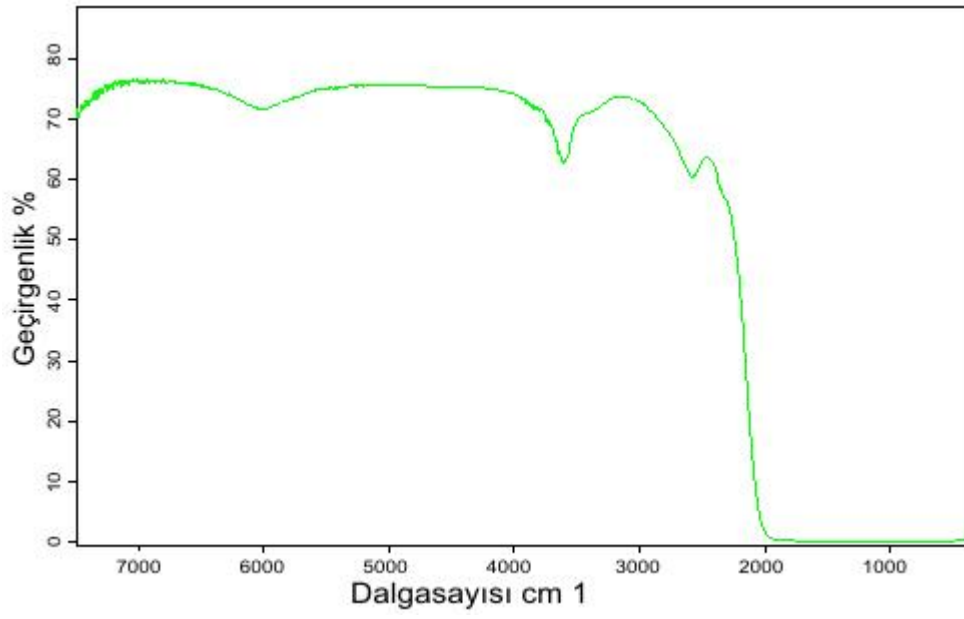
Şekil 4.23. Nd1N5 kodlu NdCaSiAlON yapılı camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi



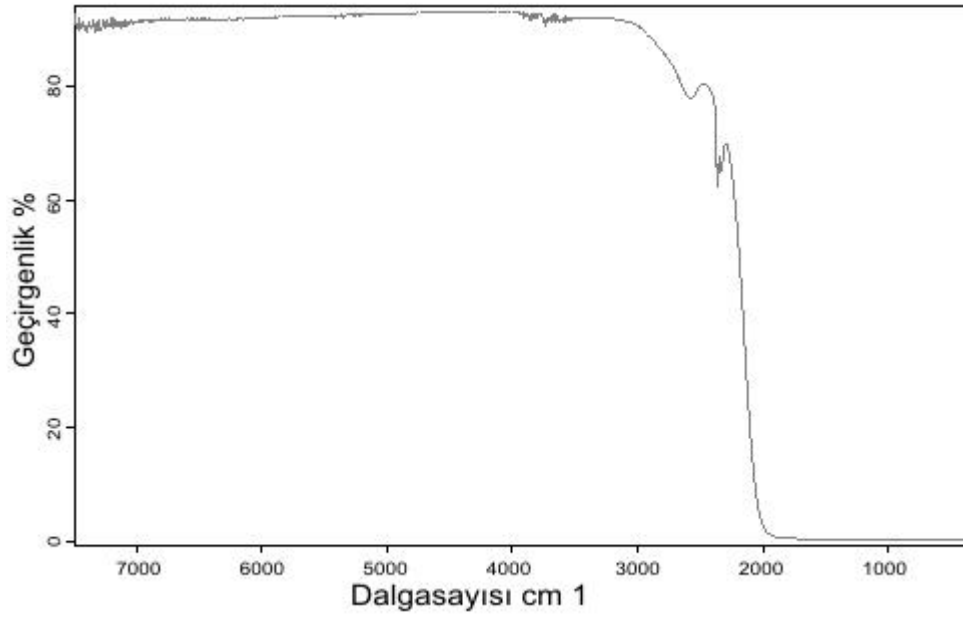
Şekil 4.24. Yb1N5 kodlu YbCaSiAlON yapılı camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi



Şekil 4.25. CaSiAlON yapılı camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi

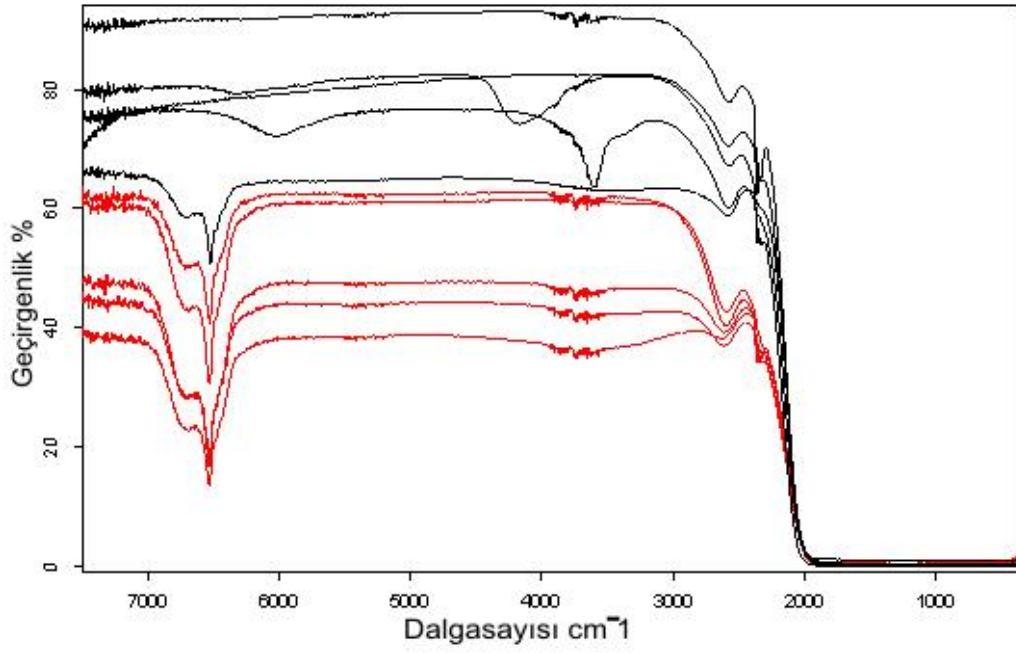


Şekil 4.26. Dy1N5, DyCaSiAlON yapılı camın dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi



Şekil 4.27. EuCaSiAlON yapıli camların dalga sayısına karşı geçirgenlik eğrisi

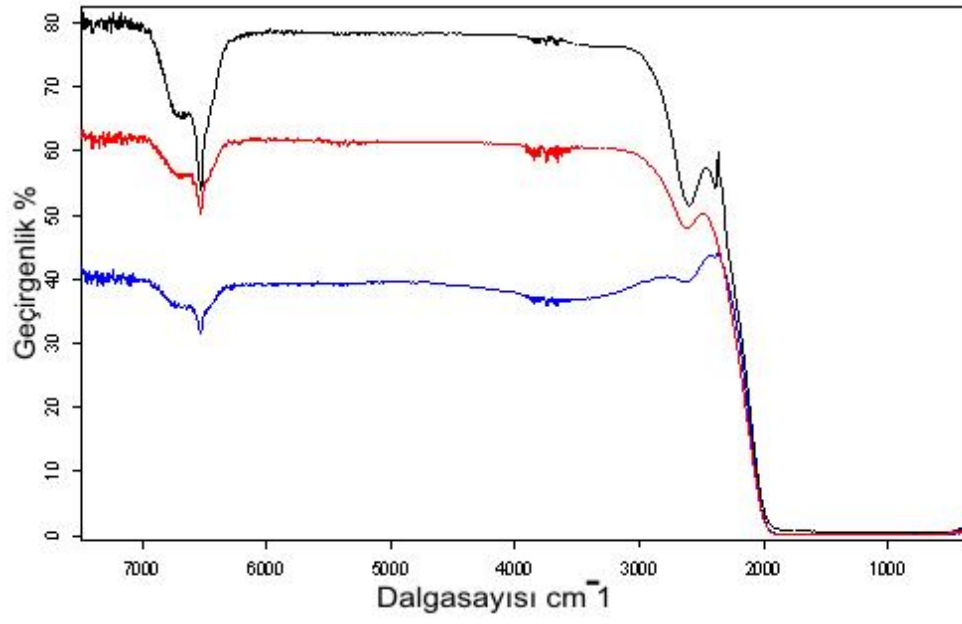
Grafiklerden görüldüğü üzere CaSiAlON camların geçirim değeri daha yüksektir. Bunun yanı sıra CaSiAlON camlarında yapılan çalışmalarda azot miktarı hiç değiştirilmemiş ancak farklı nadir elementler kullanılmıştır. En yüksek geçirim değeri Eu_2O_3 içeren camda elde edilmiştir. CaSiAlON camları ile aynı miktarda (%5) azot içeren YSiAlON camlarının dalga sayısına karşı geçirgenlik değerlerinin kıyaslanması Şekil 4.28’de gösterilmektedir.



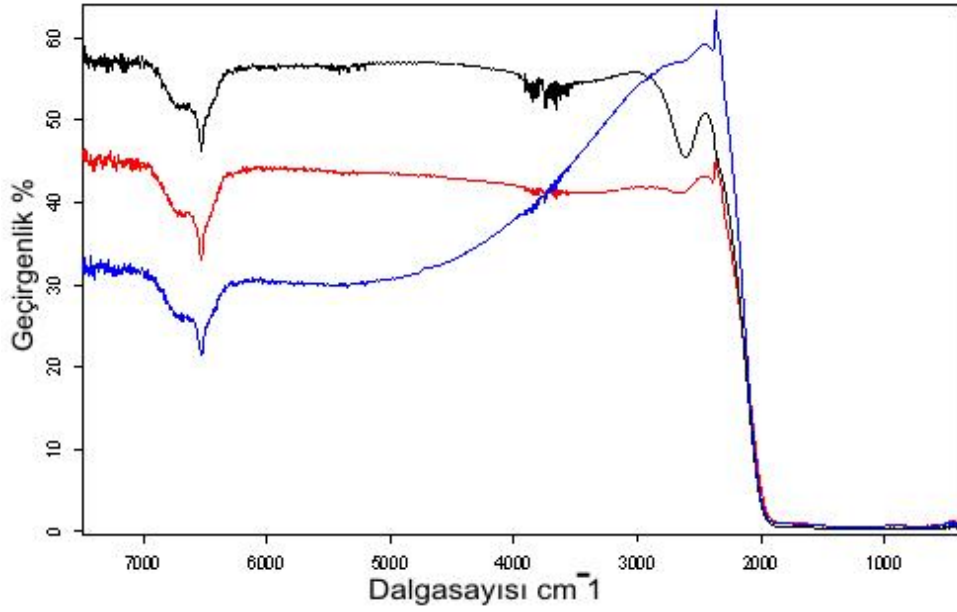
Şekil 4.28. YSiAlON camlarla CaSiAlON camlarının dalga sayısına göre geçirgenliklerinin kıyaslanması. Kırmızı renkli eğriler YSiAlON, siyah renkli eğriler CaSiAlON camlarına ait verilerdir

Optik geçirgenlik özelliklerinin belirlenmesi bu camlara yeni kullanım alanları kazandırmak için önemli bir adımdır. Mekanik özelliklerinin diğer camlara göre yüksek olması bu camları geliştirilmiş optik özelliklerinden faydalanarak yeni alanlara taşıyacağı düşünülmektedir.

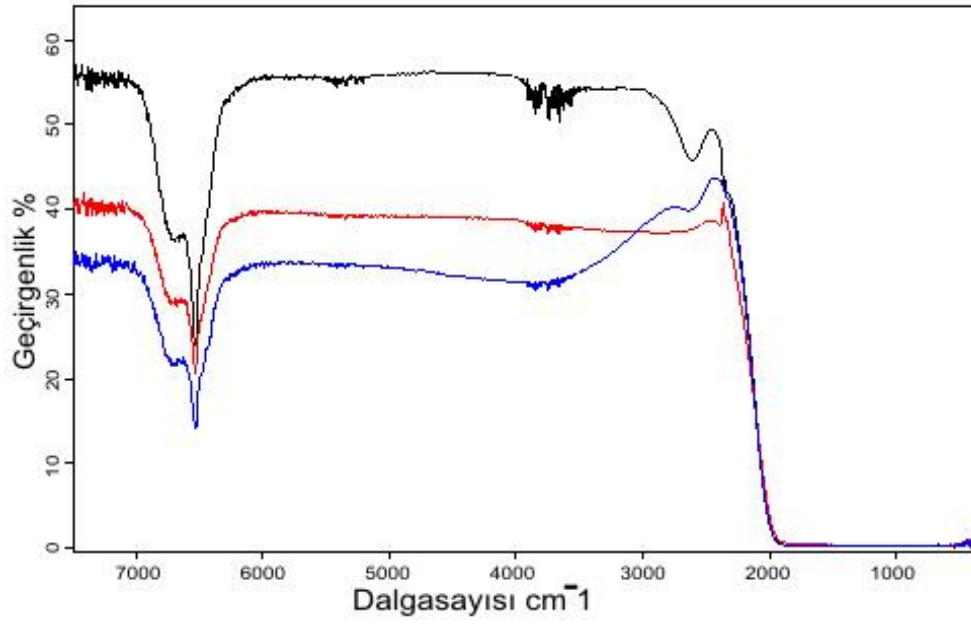
Üretilen camlarda yapılan bir diğer geçirgenlik testi azot ilavesinin hangi miktarında en yüksek geçirim elde edildiğine yöneliktir. Şekil 4.28 ve 4.31 arasındaki tüm şekiller 12 farklı numune de eşdeğerce %5 azot ilavesinin geçirim için ideal değer olduğunu göstermektedir. Şekil 4.28 ve 4.31 arasındaki tüm şekillerde siyah renkli eğriler eşdeğerce %5, kırmızı renkli eğriler %0, mavi renkli eğriler %10 azot katkısını temsil eder.



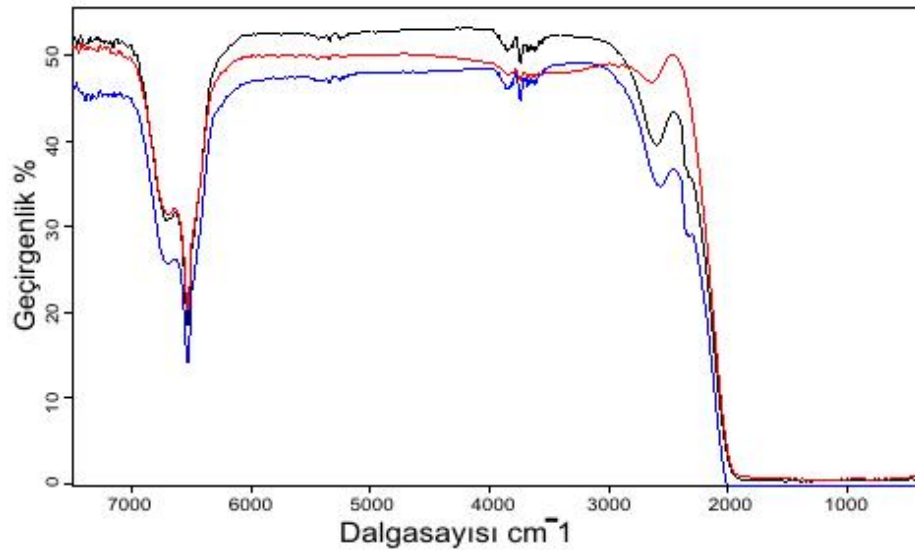
Şekil 4.29. Eşdeğerce %5, %0 ve %10 azot ve %1 Er içeren YSiAlON camında dalga sayısına karşı geçirgenlik değerleri



Şekil 4.30. Eşdeğerce %5, %0 ve %10 azot ve %2 Er içeren YSiAlON camlarında dalga sayısına karşı geçirgenlik değerleri

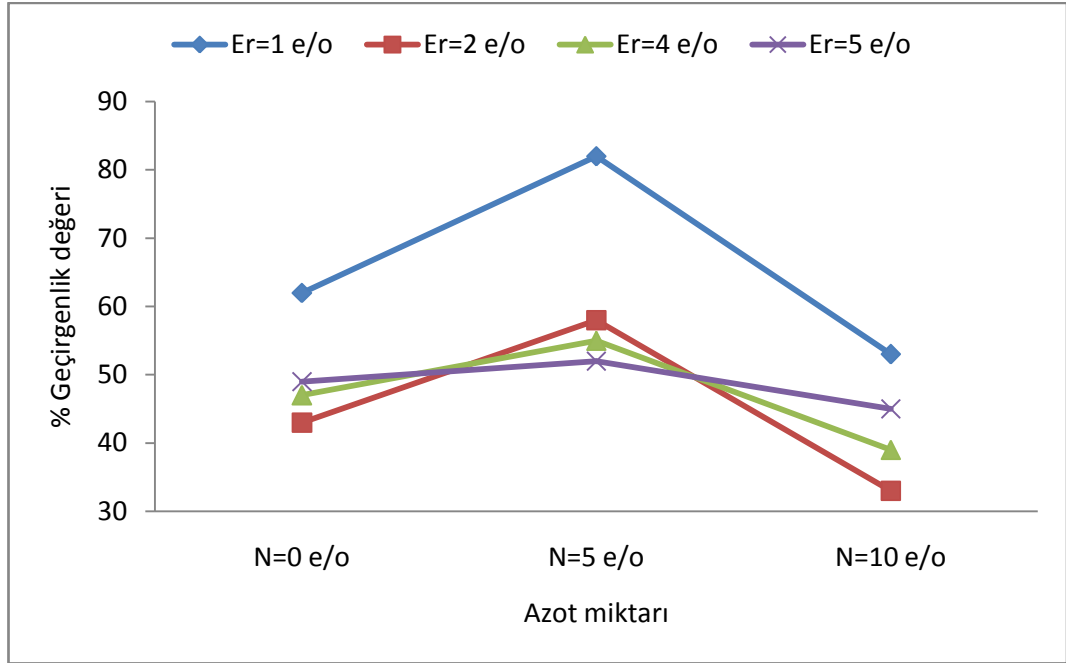


Şekil 4.31. Eşdeğerce %5, %0 ve %10 azot ve %4 Er^{+3} içeren YSiAlON camlarında dalga sayısına karşı geçirgenlik değerleri



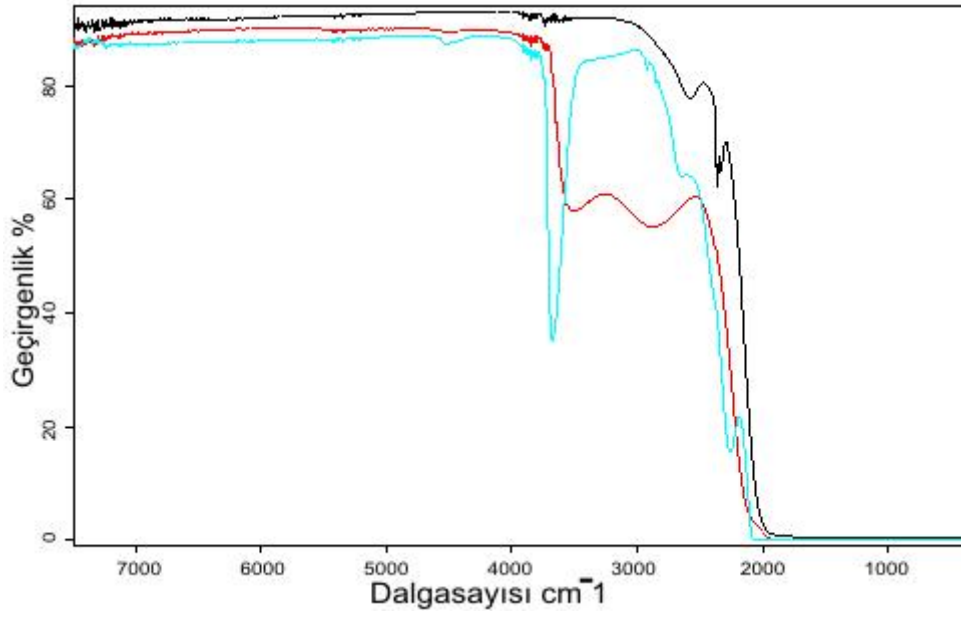
Şekil 4.32. Eşdeğerce %5, %0 ve %10 azot ve %5 Er^{+3} içeren YSiAlON camlarında dalga sayısına karşı geçirgenlik değerleri

Şekil 4.28 ve 4.31’de elde edilen veriler arasında daha kolay kıyaslama yapılması için sonuçlar Şekil 4.32’de grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.33. Eşdeğerce sabit Er değerlerinde en yüksek geçirgenlik değerinin eşdeğerce %5 azot değerinde elde edildiğini gösteren grafik

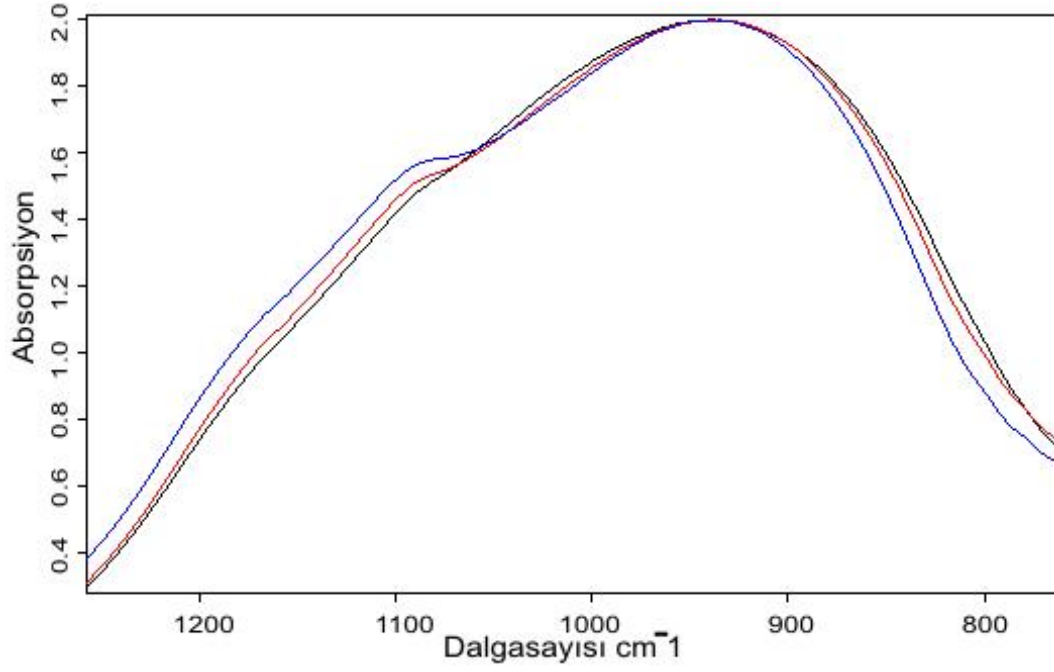
Geçirim değerleri dışında bulk halde FTIR testi yapılmış camlardan çıkan bir diğer sonuç yapılarında H_2O veya O-H bağlanmalarının bulunmamasıdır. Şekil 4.33’de ticari kuvars camlarının, bu çalışmada üretilen oksinitrür camlarla geçirgenlik değerleri kıyaslanmıştır. Bu kıyaslamaya göre siyah renkli çizgi üretilen oksinitrür camını, kırmızı ve mavi renkli çizgiler ise ticari kuvars camlarını temsil etmektedir. Yaklaşık 3600 cm^{-1} (O-H gerilme titreşimleri piki) değerinde olan absorpsiyon pikleri oksinitrür camlarda gözlenmemektedir. Bunun yanı sıra geçirim değeri olarak da daha yüksek bir değer elde edilmiştir. H_2O ya da OH piklerinin yapıda bulunmamasının en büyük sebebi fırınlama öncesi kurutma, azot ilavesiyle yapının daha sıkı (kopmak) hale gelmesi ve çok yüksek saflıkta azot atmosferinde eritmedir (atmosfer kaynaklı hidrojen bağlanmasının önüne geçilir). Üretilen hiçbir oksinitrür camda bu bölgede absorpsiyona rastlanmamıştır. Azot ilavesiyle bu bölgede giderilen absorpsiyon, bu bölgede çalışması istenen bir fiber optikte geçirgenliğin artırıldığı anlamına gelmektedir.



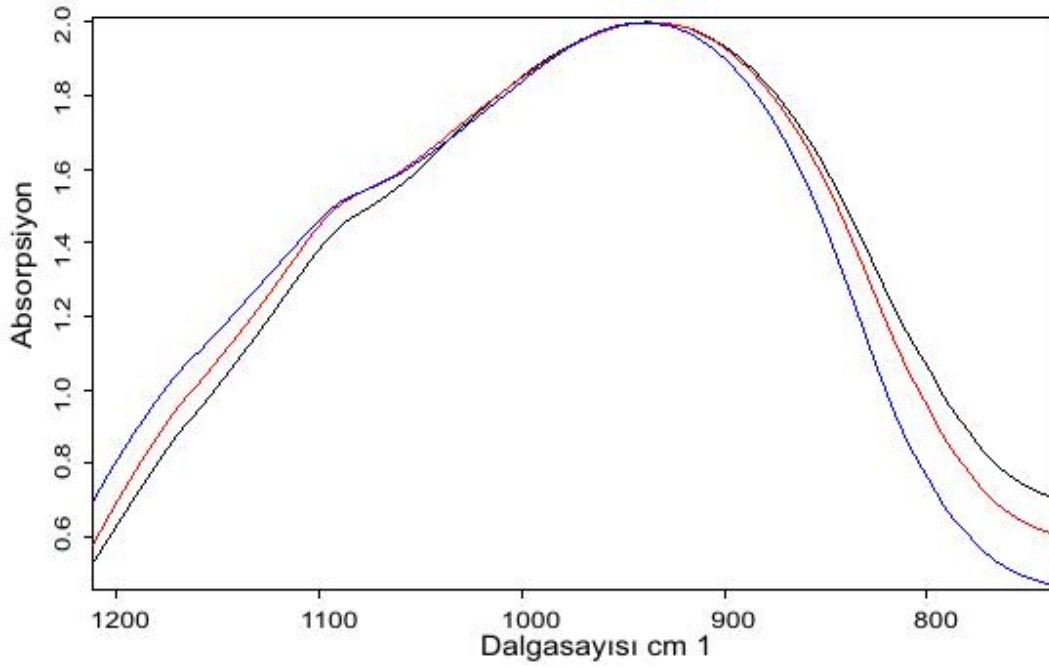
Şekil 4.34. Ticari camlarla bu çalışmada üretilen oksinitrür camın geçirimlerinin kıyaslanması

4.8.2. Bağ karakterizasyonu

FTIR cihazıyla yapılan bağ karakterizasyon testlerinde azotun yapıya bağlanmış olduğu 6 farklı reçetede de kanıtlanmıştır. Görüldüğü üzere azot yapıda arttırıldıkça elde edilen eğri sağa doğru kaymaktadır. Şekil 4.35 ve 4.36’de renklere göre, mavi renkli eğri eşdeğerce %0, kırmızı renkli eğri %5 ve siyah renkli eğri %10 azot içeren camı temsil etmektedir.



Şekil 4.35. Er'un eşdeğerce %5 olduğu camlarda azot artışına göre elde edilen eğrinin sağa doğru kayması

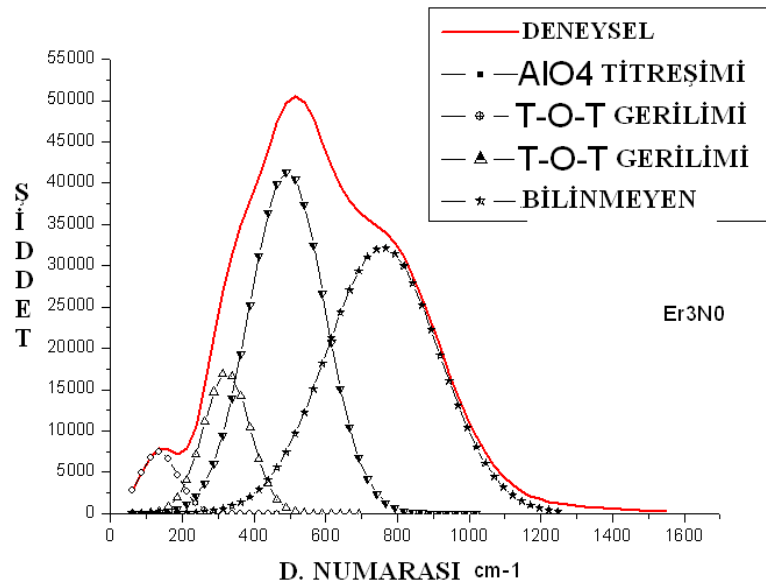


Şekil 4.36. Er'un eşdeğerce %3 olduğu camlarda azot artışına göre elde edilen eğrinin sağa doğru kayması

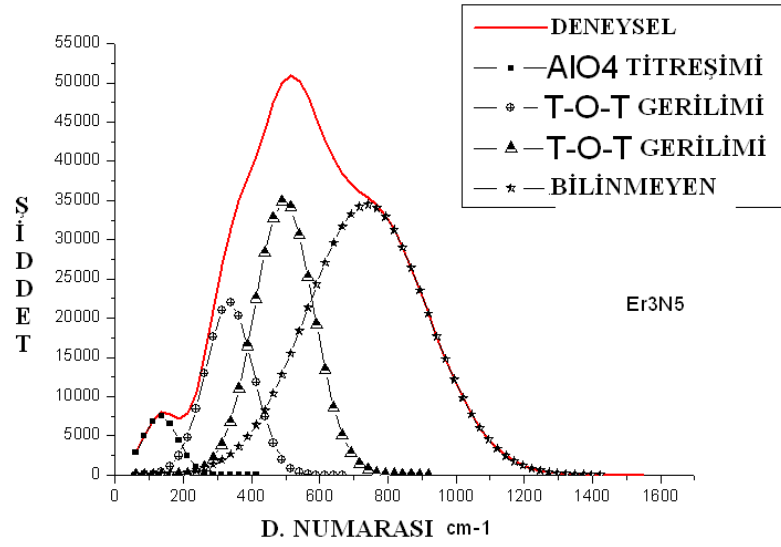
Farklı miktarlarda azot içeren camları temsil eden eğrilerin azot artışıyla sağa kaymaları Si-O bağlanmalarının Si-N bağlanmalarına kıyasla daha kısa olmasıyla ilişkilendirilir. Var olan tetrahedralardaki değişim sonucunda bağlanmaların absorpsiyon gösterdiği elektromanyetik radyasyonun dalga sayısı da değişir.

4.9. RAMAN Spektrum Testi Sonuçları

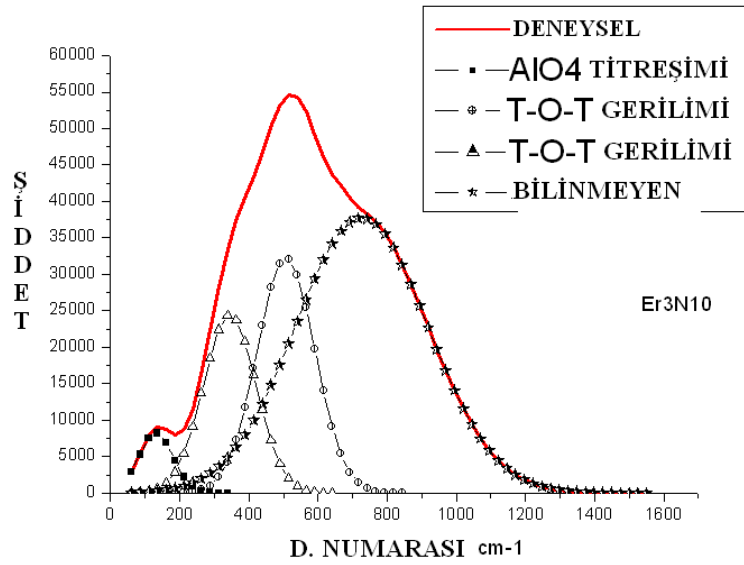
Elde edilen camlarda oluşan bağ türleri hakkında bilgi edinmek için uygulanan RAMAN spektrum testi sonuçları Şekil 4.37, 4.38 ve 4.39’da gösterilmiştir. Sonuçlarda elde edilen tek pikten dekonvolution yöntemi ile yapı içinde oluşmuş bağlar tespit edilmiştir.



Şekil 4.37. Er₃N₀ kodlu cama ait Raman spektrum sonuçları



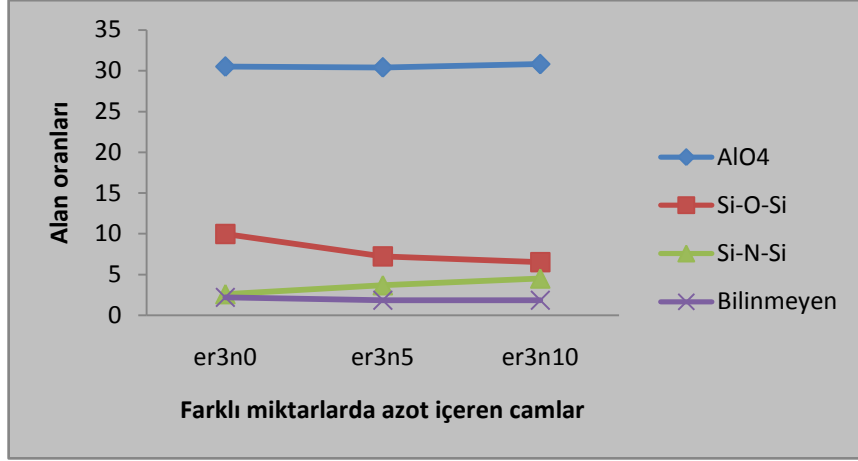
Şekil 4.38. Er3N5 kodlu cama ait Raman spektrum sonuçları



Şekil 4.39. Er3N10 kodlu cama ait Raman sonuçları

Sonuçlarda elde edilen bilgilere göre azot ilavesi ile birlikte grafiklerde azot bağlanmalarının sahip olduğu alanlarda artış gözlenmiştir. Bağlanma çeşitlerine göre sınıflandırılan Şekil 4.40'daki grafik, her bileşimde elde edilen maksimum alanın (kırmızı çizgi), incelenecek bağa ait alana bölünmesiyle elde edilmiş ve azot artışına göre bağ miktarları kıyaslanmıştır. Üç bileşimde de değişen temel parametre azot miktarıdır. 150 cm^{-1} 'deki tüm pikler AlO_4 bağlanmalarını [36],

515 cm^{-1} 'deki bağlanmalar Si-O-Si bağlamalarını [37], 337 cm^{-1} 'deki bağlanmalar ise Si-N-Si bağlanmalarını temsil etmektedir [38]. Azotun artmasıyla birlikte azot bağlanmalarının miktarsal olarak arttığı da grafikten gözükmektedir. Bu sonuç da azotun üretim sürecinde yapıya bağlanabildiğini yani çalışılan laboratuvar imkânlarında oksinitrür cam üretiminin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.40. Her camdaki bağlanma türlerinin alan oranlarına göre miktarlarının kıyaslanması

4.10. Soğutma Hızının ve Safsızlıkların Şeffaflığa Etkisi

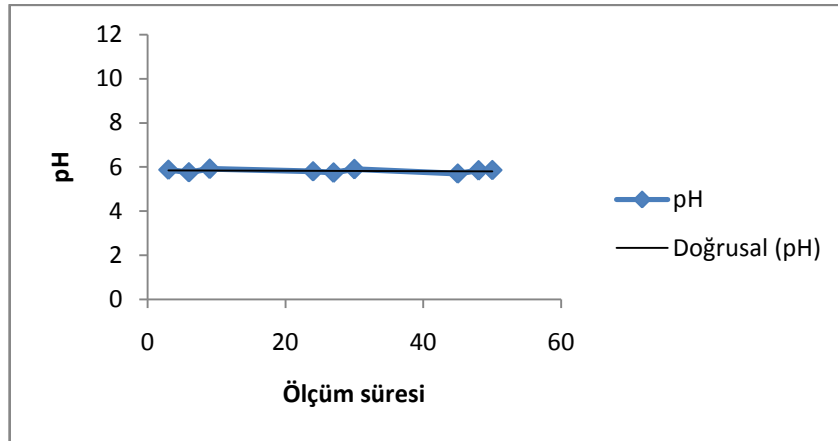
Soğutma hızının etkisini belirlemek üzere yapıla çalışmada aynı anda eritilen camların birisinin hızlı birisinin daha yavaş soğuyacağı bir ortam hazırlanmıştır. Normal üretim yönteminin aksine bu yöntemde şekillendirilen camlardan biri saf BN tozu içine gömülerek diğer ise atmosfere açık şekilde eritilmiştir. Soğuma esnasında atmosfere açık eriyen cam çok daha şeffaf halde elde edilmiştir. Bu camlar arasındaki saydamlık farkı Şekil 4.41'da gösterilmiştir. Eritme işlemi tamamen aynı kompozisyona, aynı şekle ve ağırlığa sahip iki cama aynı anda uygulanmıştır. Yani soğuma hızından farklı bir parametre olmasına izin verilmemiştir. Gömülü tozun şeffaflığının kötü olması, daha uzun süre sıcaklığa maruz kalmasından dolayı transparanlığı kötüleştiren çökeltilerin miktarının çok daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.41. Soğutma hızı ve safsızlıkların şeffaflığa etkisi. Soldaki cam atmosfere açık olarak, sağdaki ise BN toz içine gömülerek eritilmiştir.

4.11. Suda Çözünürlük Değerlerinin Belirlenmesi

Çözünürlük değerleri yüksek sıcaklıktaki saf suda yapılmıştır. Numuneler 80 °C'deki saf suda yaklaşık 50 saat bekletilmişlerdir. Belirli periyotlarda alınan pH değerlerinden camın bu süre ve sıcaklık için çözünürlüğünün olmadığı anlaşılmıştır (Şekil 4.42). Yapıda Na_2O gibi çözünürlüğü kolaylaştırıcı malzemelerin olmaması, bağ mukavemetinin yüksekliği çözünürlüğü engellemektedir.



Şekil 4.42. Oksinitrür camın pH değerleri

5. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Yapılan tüm bu çalışmalar oksinitrür camların optik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlıdır. Optik özelliklerinin geliştirilmesi bu camların kullanım alanı bulmasında önemli bir yarar sağlayabilir.

Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar şöyle özetlenebilir;

- a. YSiAlON camlarında artan azot miktarlarına bağlı olarak yoğunlukta artış olduğu gözlenmiştir. Azot miktarının sabit tutulduğu kıyaslamada camların yoğunlukları, katılan nadir elementlerin molekül ağırlıklarına veya miktarlarına göre artış göstermişlerdir.
- b. Bağ karakterizasyonu için yapılan FTIR testlerinde yapıya katılan azotun cam yapısına bağlandığı literatüre paralel olarak gözlenmiştir.
- c. Bağlanma yapıları ile ilgili yapılan RAMAN spektrum testinde artan azotla birlikte Si-N-Si bağlanmalarında artış, Si-O-Si bağlanmalarında azalma gözlenirken, Al-O bağlanmalarının miktarında değişiklik olmamıştır.
- d. Bulk halde yapılan geçirgenlik testlerinde en yüksek geçirim değerleri YSiAlON için %82, CaSiAlON camları için %92 çıkmıştır.
- e. YSiAlON camlarında katyon oranları sabitken en yüksek geçirim değerleri azotun eşdeğerce %5 olduğu camlarda elde edilmiştir.
- f. Azotun eşdeğerce %5 bulunduğu CaSiAlON ve YSiAlON camlarının geçirgenlikleri kıyaslandığında CaSiAlON camlarının daha yüksek geçirgenlik değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Nadir element çeşidine göre geçirgenlik değerlerinde bir kıyaslama yapılmamıştır.
- g. Cam geçiş sıcaklıkları YSiAlON camlarında artan azotla birlikte artış göstermiştir. CaSiAlON camlardaki artış CFS'e göre incelenmiş ve artan CFS'e göre doğrusal bir artış gözlenmiştir. CaSiAlON camlarında artan azota göre T_g değerleri incelenmemiştir.
- h. Azot miktarının artırılmasıyla yapıdaki kovalentliğin artması sonucu sertlik değerlerinde artış gözlenmiştir.

Bu çalışmalara ek olarak aşağıda açıklanan konular hakkında yapılacak araştırmalar da optik özelliklerinin geliştirilmesi için önerilebilir;

- Yapıdaki daha zayıf bağlanmaların artmasıyla geçirimin nasıl değiştiği veya IR ışınlarla nasıl etkileştiği.
- Yapıya katılan nadir elementlerin elektron dizilimlerinden ötürü sahip oldukları amplifikatör özelliklerin araştırılması,
- Amplifikatör özelliği yakalanan camda katyonların uyarılma sürelerinin (lifetime) artmasına yönelik çalışmalar,
- Özel fiber çekme cihazlarıyla özel atmosferlerde fiber halde üretilmeleri, ışıık taşıma kapasitelerinin tespitine yönelik alışmalar.

KAYNAKLAR

- [1] Anonim, *Cam Nasıl Keşfedildi*,
<http://www.bilgipasaji.com/forum/soru-cevap-575/208477-cam-nasil-kesfedildi.html>
- [2] Anonim, *Cam Nedir? Camın Tarihi*,
<http://www.frmtr.com/genel-kultur-vatandaslik/713015-cam-nedir-camin-tarihi.html>
- [3] Anonim, *Cam Sanatının Tarihsel Gelişimi*,
<http://www.kalıpteknolojisi.net/forum/malzeme-teknolojisi/cam-sanatının-tarihsel-gelisimi/>
- [4] Turgut, S., *Cam Neden Katı Sınıfına Sokulmaz*,
http://www.biltek.tubitak.gov.tr/merak_ettikleriniz/index.php?kategori_id=3&soru_id=2936
- [5] Turgut, S., *Cam Neden Katı Madde Değildir?*,
http://www.biltek.tubitak.gov.tr/merak_ettikleriniz/index.php?kategori_id=6&soru_id=2288
- [6] Karasu, B., *Cam Bilimi ve Teknolojik İlerlemeler Yüksek Lisans Ders notları*, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Müh. Bölümü, 2007.
- [7] Karasu, B., Ay, N., *Cam Teknolojisi*, Milli Eğitim Basımevi, Ankara, 2000.
- [8] Harrison, K., *Chemistry, Structures & 3D Molecules*,
www.3dchem.com/inorganicmolecule.asp?id=712
- [9] Shelby, J. E., *Introduction to Glass Science and Technology*, Royal Society of Chemistry, s.4, 2005.
- [10] Ben, B., *Physical Parameters of Cooling in Cryonics*,
<http://www.benbest.com/cryonics/glassy.gif>
- [11] Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge
Free energy curves,
<http://www.msm.cam.ac.uk/doitpoms/tlplib/phasediagrams/images/diagram2.gif>

- [12] Shelby, J. E., *Kinetic Theory of Glass Formation Lecture Notes*, bölüm 2.
- [13] Hakeem, A. S., *Novel Route of Oxynitride Glass Synthesis and Characterisation of Glasses in the Ln-Si-O-N and Ln-Si-Al-O-N Systems*, Doktora Tezi, Stockholm University, Department of Inorganic Chemistry, 2007.
- [14] Anonim, *Atomic Structure*,
http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/0f/Kalk-Natron-Glas_2D.png/180px-Kalk-Natron-Glas_2D.png
- [15] Dölekçekiç, E., *Crystallisation and properties of MSiAlON glasses; effect of composition on stability of B phase*, Doktora Tezi, Limerick Üniversitesi, Malzeme Bilimleri ve Teknolojisi Mühendisliği, 2004.
- [16] Vogel, W., *Glass Chemistry*, Journal of the American Chemical Society, **118**, s.3451-3452, 1996.
- [17] Smith, B. C., *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press LCC, Amerika Birleşik Devletleri, 1996
- [18] Scholze, H., *Glastechnische Berichte*, **32**, s. 278 – 281, 1959
- [19] Das, T., *Oxynitride Glasses - An Overview*, Bull. Mater. Sci., **23**, s. 499-507, 2000.
- [20] Hampshire, S., Pomeroy, J., *5th International Symposium on Nitrides (ISNT IT 2006)*, Anadolu University, Eskişehir, Turkey, 2006.
- [21] Lewis, M.H., *Glasses and Glass Ceramics*, Chapman and Hall, Londra, 1988.
- [22] Elmer, T. H., Nordberg, M. E., *Effect of Nitriding on Electrolysis and Devitrification of High-Silica Glasses*, Journal of the American Ceramic Society, **50**, s.275-279, 2006.
- [23] Sharafat, A., *Preparation, characterization and properties of nitrogen rich glasses in alkaline earth-Si-O-N systems*, Doktora Tezi, Stockholm University, Department of Physical, Inorganic and Structural Chemistry, Sweden, 2009.
- [24] Hampshire, S., *Oxynitride Glasses*, Journal of the European Ceramic Society **28**, 1475–1483, 2008.

- [25] Hampshire, S., Pomeroy, J., *Effect of Compositions on Viscosities of Rare Earth Oxynitride Glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, **34**, s. 1-7, 2004
- [26] Hampshire, S., Pomeroy, M., *Oksinitride Glasses*, International Journal Of Applied Ceramic Technology, **48**, 155-163, 2008
- [27] Sakka, S., *Strucutre, Properties And Application Of Oxynitride Glass*, Journal Of Non Crystalline Solids, **256**, 215-224, 1995
- [28] Messier, D.R., Dequire, E.J., Journal of non crystalline solids, **67**, s. 602, 1984
- [29] Hampshire, S., *Oksynitride Glasses, Their Properties And Crystallisation-A Review*, Journal Of Non Crystalline Solids, **316**, 2003, 64-73
- [30] Yurdakul, H., *Çok Katyonlu Oksinitrür Sistemlerde B Fazının Kararlılığı*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Kütahya, 2004
- [31] Keely, W.R., Redington, M., Hampshire S., *Liquid Formation In The YSiAlON Systems*, Material Science Forum, **238**, s.325-326, 2000
- [32] Leng-Ward, G., Lewis, M.H., *Crystallization of YSiAlON Glasses*, Material Science and Engineering, **71**, 1985, s.101
- [33] Diaz, A., Verdier, P., Laurent, Y., Carrizosa I., Odriozola J. A., *Cerium SiAlON Glasses as a Model fot the Immobilisation of Nuclear High Levels Wastes*, Material Science Forum, **383**, s.87-91, 2002
- [34] Korgul, P., Thompsom, D.P., *Transparensy Of Oxynitride Glass*, Journal Of Materials Science, **28**, 506-512, 1993
- [35] Menke, Y., Baron, V., Hampshire, S., *Efect of Rare-Earth Cations on Properties of Sialon Glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, **276**, s. 145-150, 2000
- [36] Daniel R. Neuville, Laurent Cormier, Anne-Marie Flank, Dominique Massiot, *Xanes And Raman Spectrometry On Glasses And Crystals in the CAS System*.
- [37] Horiba Jobin Yvon, *Raman Application Notes, Raman Data And Analysis Raman Spectroscopy For Analysis And Monitoring*.
[Http://Mcf.Tamu.Edu/Docs/Raman_Bands.Pdf](http://Mcf.Tamu.Edu/Docs/Raman_Bands.Pdf)

- [38] Agrawal B.K., *Vibrational Excitations in α -Si₃N₄ : H(D) alloys*, J. Phys. C: Solid State Phys, **21**, 3397-3406, 1998