

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DİNAMİK TERMOKİMYASAL YÖNTEM İLE S₃N₄/SiC
KOMPOZİT TOZU ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nazlı ERKEN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

ŞUBAT 2023

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİNAMİK TERMOKİMYASAL YÖNTEM İLE S₃N₄/SiC
KOMPOZİT TOZU ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nazlı ERKEN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Nuray CANİKOĞLU

ŞUBAT 2023

Nazlı ERKEN tarafından hazırlanan “DİNAMİK TERMOKİMYASAL YÖNTEM İLE S_3N_4/SiC KOMPOZİT TOZU ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ ” adlı tez çalışması **01.02.2023** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “DİNAMİK TERMOKİMYASAL YÖNEMTEM İLE Si₃N₄/SiC KOMPOZİT TOZU ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(01/02/2023).

Nazlı ERKEN

Aileme..

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Doç.Dr. Nuray CANIKOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarım boyunca yardım ve desteğini esirgemeyen Yük. Müh. Betül ÖZDEMİR' e yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni destekleyen ve yüksek lisans öğrenimimi tamamlamamda maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme ve üzerimde emeği olan bütün hocalarıma teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2021-7-25-74) teşekkür ederim.

Nazlı ERKEN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	iii
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
SİMGELER.....	xiii
TABLO LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. SERAMİK MALZEMELER.....	3
2.1. Geleneksel Seramikler	3
2.2. İleri Teknoloji Seramikler.....	4
2.2.1. Oksit seramikler	5
2.2.2. Oksit olmayan seramikler	6
2.2.2.1. Nitrür seramikler	7
2.2.2.2. Karbür seramikler	7
2.2.2.3. Borür seramikler	8
3. SİLİSYUM NİTRÜR VE SİLİSYUM KARBÜR SERAMİKLER	9
3.1. Silisyum Nitrür Seramikler	9
3.2. Si ₃ N ₄ 'ün Fiziksel Yapısı Ve Kimyasal Özellikleri	10
3.2.1. Alfa Si ₃ N ₄ (α-Si ₃ N ₄)	11
3.2.2. Beta Si ₃ N ₄ (β-Si ₃ N ₄).....	11
3.3. Silisyum Nitrür Toz Üretimi	12
3.3.1. Doğrudan nitrüleme	13
3.3.2. Yanma sentezi	14
3.3.3. Buhar fazı sentezi.....	14
3.3.4. Dimer sentezi	15
3.3.5. Plazma ile sentezleme	15
3.3.6. Karbotermal indirgeme ve nitrüleme (KTIN)	15
3.3.7. Dinamik karbotermal indirgeme nitrüleme yöntemi ile α-Si ₃ N ₄ üretimi	18
3.4. Silisyum Nitrürün Kullanım Alanları	19
3.5. Silisyum Karbür Seramikler	20
3.6. SiC'ün Fiziksel Yapısı Ve Kimyasal Özellikleri	21
3.6.1. Alfa SiC (α - SiC)	22
3.6.2. Beta SiC (β - SiC)	22
3.7. Silisyum Karbürün Üretimi.....	23
3.7.1. Acheson prosesi	23

3.7.2. Diğer yöntemler.....	24
3.8. Silisyum Karbürün Kullanım Alanları	25
4. KOMPOZİT SERAMİKLER.....	27
4.1. Kompozit Malzemenin Sağladığı Avantajları	27
4.2. Kompozit Malzemenin Dezavantajları	28
4.3. Si ₃ N ₄ /SiC Kompozit Seramikler.....	29
4.4. Karbotermal Yöntemle Si ₃ N ₄ /SiC Kompozit Toz Üretimi.....	30
4.5. Si ₃ N ₄ /SiC Kullanım Alanları	31
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
5.1. Kullanılan Hammaddeler.....	33
5.2. Karışım Hazırlama Ve Granülleme İşlemi	35
5.3. Dinamik Termokimyasal İşlemler	36
5.4. Karakterizasyon İşlemleri.....	39
5.4.1. FactSage termodinamik yazılım	39
5.4.2. X Işınları difraksiyonu (XRD) analizi	40
5.4.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dispersif spektrometre (EDS) analiz	40
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	43
6.1. Teorik Çalışma Ve Termodinamik Modelleme.....	43
6.2. Dinamik/Termokimyasal Yöntem İle Si ₃ N ₄ /SiC Kompozit Toz Üretimi	48
6.2.1. XRD analizi sonuçları	48
6.2.2. SEM analizi sonuçları.....	57
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
7.1. Genel Sonuçlar	65
7.2. Öneriler.....	66
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	71

KISALTMALAR

EDS	: Enerji Dispersiv Spektrum
DKTIN	: Dinamik Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme
KTIN	: Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X Işınları Difraksiyonu

SİMGELER

α - Si_3N_4	: Alfa Silisyum Nitrür
β - Si_3N_4	: Beta Silisyum Nitrür
Ar	: Argon
C	: Karbon
N₂	: Azot
O	: Oksijen
Si	: Silisyum
Si₃N₄	: Silisyum Nitrür
SiC	: Silisyum Karbür
T	: Sıcaklık
μm	: Mikrometre
nm	: Nanometre

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Geleneksel ve ileri teknoloji seramiklerin karşılaştırılması [10].	5
Tablo 2.2. Oksit olmayan seramikler [15].	6
Tablo 3.1. Silisyum Nitrürün özellikleri [2].	10
Tablo 3.2. α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 'ün kafes parametresi [22].	10
Tablo 3.3. Si_3N_4 tozlarının üretim yöntemleri [23].	13
Tablo 3.4. Silisyum karbürün özellikleri [37].	21

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1. α - Si_3N_4 kristal yapısının şematik gösterimi [21].	11
Şekil 3.2. β - Si_3N_4 kristal yapısının şematik gösterimi [21].	12
Şekil 3.3. Si_3N_4 'ün tipik uygulama alanları; (a)türbin kanatları, (b)motor subapları, (c) otomobil motor parçaları, (d) yatak bilyeleri [9].	20
Şekil 3.4. kübikelmas ve hegzagonal SiC yapısı.	22
Şekil 5.1. Hammaddelere ait makro görüntüler a) SiO_2 b) Karbon karası	34
Şekil 5.2. Dinamik termokimyasal ile $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ toz üretim işlemlerinin iş akış şeması	34
Şekil 5.3. Hazırlanan karışımlardan elde edilen granüller ($\text{SiO}_2 + \text{C}$)	36
Şekil 5.4. Dinamik Termokimyasal işlemlerin gerçekleştiği fırın	37
Şekil 5.5. Kullanılan grafit reaktör	37
Şekil 5.6. Dinamik Termokimyasal işlemlerinin gerçekleştiği dinamik fırın ve ekipmanlarının şematik gösterimi	38
Şekil 5.7. Dinamik termokimyasal işlemi sonrası a)granüller b)agat havanda öğütme	39
Şekil 5.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	41
Şekil 6.1. 1 atm basınçta $4\text{SiO}_2+9\text{C}$ olan 1 mol Ar ve 2 mol N_2 gazı altındaki mol-sıcaklık grafiği.	44
Şekil 6.2. 1 atm basınçta $4\text{SiO}_2+9\text{C}$ olan 1 mol Ar ve 2 mol N_2 gazı altındaki mol-sıcaklık grafiği (yakın).	44
Şekil 6.3. 1 atm basınçta $4\text{SiO}_2+12\text{C}$ 1 mol Ar ve 2 mol N_2 gazı altındaki mol-sıcaklık grafiği.	45
Şekil 6.4. 1 atm basınçta $4\text{SiO}_2+12\text{C}$ 1 mol Ar ve 2 mol N_2 gazı altındaki mol-sıcaklık grafiği(yakın).	46
Şekil 6.5. $4\text{SiO}_2+9\text{C}$ bileşimi için serbest enerji (G)-sıcaklık (T) ilişkisi.	47
Şekil 6.6. $4\text{SiO}_2+12\text{C}$ bileşimi için serbest enerji (G)-sıcaklık (T) ilişkisi.	47
Şekil 6.7. $4\text{SiO}_2+9\text{C}$ ve $4\text{SiO}_2+12\text{C}$ bileşimleri için karşılaştırmalı serbest enerji-sıcaklık (T) ilişkisi.	48
Şekil 6.8. Hazırlanan SiO_2+C karışımlarından elde edilen granüllerin makro görüntüleri;(a)dinamik termokimyasal işlem öncesi,(b)dinamik termokimyasal işlem sonrası.	49
Şekil 6.9. 1400°C - 1450°C - 1500°C -1sa N_2 ve 1500°C -1 sa Ar atmosferinde dinamik termokimyasal işlem sonrasında elde edilen XRD analizleri	51
Şekil 6.10. 1450°C 'de 1 ve 2 saat N_2 , 1500°C 'de 1 saat Ar atmosferinde dinamik termokimyasal işlem sonrasında elde edilen XRD analizleri	52
Şekil 6.11. C/ SiO_2 oranı 2.25 ve 3 olan numunelerin dinamik termokimyasal işlem sonrası XRD analizleri.	53
Şekil 6.12. 1450°C 'de 2 saat N_2 ve farklı sıcaklıklarda 1 saat Ar atmosferinde dinamik termokimyasal işlemi sonrasında elde edilen XRD analizleri.	55

Şekil 6.13. 1500°C'de 1 saat N ₂ ve 1500°C'de 1 saat Ar atmosferinde gerçekleştirilen dinamik ve statik işlemlerin XRD sonuçları	56
Şekil 6.14. 1450°C ve 1475°C'de 2 saat N ₂ ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde dinamik termokimyasal işlem sonucu elde edilen XRD sonuçları	57
Şekil 6.15. Farklı sıcaklıklarda dinamik termokimyasal işlem sonucunda elde edilen tozlara ait SEM görüntüleri a) 1450°C'de 2 saat N ₂ ve 1450°C'de 1 saat Ar b) 1475°C'de 2 saat N ₂ ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde	59
Şekil 6.16. 1500 °C'de 1 saat N ₂ ve 1500 °C'de 1 saat Ar atmosferinde a) dinamik ve b) statik işlem sonucunda elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri	60
Şekil 6.17. Farklı sıcaklıklarda dinamik termokimyasal işlem sonucunda elde edilen tozlara ait SEM görüntüleri a) 1450°C'de 2 saat N ₂ ve 1450°C'de 1 saat Ar b) 1450°C'de 2 saat N ₂ ve 1500°C'de 1 saat Ar atmosferinde.....	61
Şekil 6.18. 1450°C'de 2 saat N ₂ ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde dinamik termokimyasal işlem ile elde edilen toza ait EDS analizi	62
Şekil 6.19. 1450°C'de 2 saat N ₂ ve 1500°C'de 1 saat Ar atmosferinde dinamik termokimyasal işlem ile elde edilen toza ait EDS analizi	63

DİNAMİK TERMOKİMYASAL YÖNTEM İLE S_3N_4/SiC KOMPOZİT TOZU ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Karbotermal indirgeme yöntemi; nitrür esaslı ileri teknoloji seramiklerin üretilmesi için tercih edilen ve en etkili sonuca ulaşmamızda kolaylık sağlayan toz üretimi yöntemidir. Yapılan bu tez çalışmasında Karbotermal indirgeme ve nitrürleme yönteminin geliştirilmesi sonucu elde edilen dinamik termokimyasal yöntem kullanılarak, kompozit toz üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde kullanılacak olan hammaddelerin döner bir sistem içerisinde ve reaksiyon süresi boyunca hareket etmesi sağlanmaktadır. Geliştirilen bu sistem sayesinde nitrür ve karbür esaslı ileri teknolojik seramik tozlarının ekonomik ve kaliteli bir şekilde üretimini sağlamakla beraber üretim sıcaklığını ve üretim süresini azaltarak büyük avantaj sağlamaktadır.

Bu çalışmada Dinamik Termokimyasal yöntemi ile silisyum nitrür/silisyum karbür (Si_3N_4/SiC) kompozit toz üretimi için gerekli olan üretim parametreleri belirlenerek, döner sistemin toz morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Başlangıç hammaddeleri olarak; silisyum oksit (SiO_2) Egesil Kimya A.Ş'den alınan UN2 POWDER saf hammadde ve karbon karası (C) Körfez Petro Kimya'dan alınan yüksek safiyetteki ISAF N-220 kodlu ürün kullanılmıştır. Kullanılan hammaddeler farklı stokiometrik oranlar belirlenerek ($C/SiO_2=2.25$ $C/SiO_2=3$) karıştırılmış ve sonrasında granül haline getirilmiştir. Hazırlanan granüler; ölçüsü 1-3 mm olan eleklerden geçirilmiştir. Elek altında kalan granüllere, grafit bir reaktör içerisinde azot (N_2) gazı ve argon (Ar) gazı atmosferinde iki kademede gerçekleştirilen dinamik termokimyasal işlemi uygulanmıştır. Gerçekleştirilen bu reaksiyon sonrasında silisyum nitrür/silisyum karbür (Si_3N_4/SiC) kompozit tozları elde edilmiştir. Bu tez çalışmasında geliştirilmiş bir sistem olan Dinamik Termokimyasal işlemle reaksiyonun ilk kademesi olan Si_3N_4 üretimi için reaksiyon sıcaklığı ($1400^\circ C-1450^\circ C-1475^\circ C-1500^\circ C$) ve reaksiyonun ikinci kademesi olan SiC üretimi için reaksiyon sıcaklığı ($1450^\circ C-1500^\circ C$), reaksiyon süresi (1-2 saat), 4dv/dk reaktör dönme hızı, 1lt/dk gaz akış debisi gibi, belirlenen test parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Reaksiyonun ardından elde edilen toz ürünlerin faz analizleri ve mikro yapıları XRD, SEM ve EDS analizleri kullanılarak karakterize edilmiş ve optimum şartlar belirlenmiştir.

Yapılan analizler sonucunda $1450^\circ C$ 'de 2 saat süresince 1lt/dk N_2 gaz akışı altında nitrürleme ve $1450^\circ C$ 'de 1saat süresince 1lt/dk Ar gaz akışı altında karbürleme işlemleriyle 4 dev/dk reaktör dönme hızında kompozit toz elde edilmiştir.

PRODUCTION OF $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ COMPOSITE POWDER BY DYNAMIC THERMOCHEMICAL METHOD AND INVESTIGATION OF ITS PROPERTIES

SUMMARY

With the development of technology, it is insufficient to meet the increasing demands for the functions of natural materials used. For this reason, it is necessary to improve or change the properties of the materials used. This is where composite materials come into play.

Each material has its own characteristic feature. These characteristic features are combined in the structure of composite materials to provide superior properties. The purpose of producing composite powder is to improve some or all of the mechanical, chemical and physical properties of the obtained material. Contrary to popular belief, the history of composite materials, which are widely used in many fields today, does not date back to the Second World War or a few centuries back. Today, the composite industry is used in very wide areas (automotive, aviation, military). Among the reasons why high-tech ceramics are preferred in composite powder production is their high purity values, as well as the abundance of raw materials in nature. The easy availability of raw materials provides benefits in reducing the production cost. At the same time, the high purity value of the obtained products supports the production of quality products. In this study, it is aimed to produce composites of strategically important Si_3N_4 and SiC using raw materials that are easily found in nature and cheap.

Silicon nitride (Si_3N_4) and silicon carbide (SiC) are known as high-tech ceramics. Thanks to its many characteristic features, it has taken its place as the most preferred ceramic materials in the sector in recent years. Among the most important features of Si_3N_4 ; It has low density, oxidation resistance at high temperatures, and hardness and strength at high temperatures. Silicon nitride (Si_3N_4) is the most preferred ceramic material for high voltage, high temperature applications such as gas turbines, turbochargers and engine valves. Silicon carbide; abrasive is a material with exceptional hardness and high creep strength. It has very good resistance to chemical and erosional interactions in a reducing atmosphere. Being resistant to all alkalis and acids and having semiconductor properties has made it a promising compound. It is frequently preferred in metallurgy and refractory industry due to its high temperature resistance. Among the common features of Si_3N_4 and SiC ; has good chemical stability and high temperature shock resistance. Its advanced technological ceramics, which attract attention, form a material group that performs better when compared to steels, which are widely used recently, when their oxidation and wear resistance, hardness, mechanical and thermo-mechanical properties at high temperatures are taken into account. These characteristic features of technological ceramics are

engineering materials developed to show superior performance in high temperature applications.

Carbothermal reduction method; It is a powder production method that is preferred for the production of nitride-based advanced technology ceramics and provides convenience in achieving the most effective result. In this thesis study, composite powder production was carried out by using the dynamic thermochemical method obtained as a result of the development of the carbothermal reduction and nitriding method.

The raw materials used in this method move in a rotating system during the reaction time. Thanks to this developed system, it provides economical and high quality production of nitride and carbide-based advanced ceramic powders, as well as providing a great advantage by reducing the production temperature and production time.

In this study, silicon nitride/silicon carbide ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$) composite powder production parameters and the effects of rotary system on powder morphology were investigated by Dynamic Thermochemical method. As starting raw materials; silicon oxide (SiO_2) UN2 POWDER pure raw material from Egesil Kimya A.Ş and high purity ISAF N-220 coded product from carbon black (C) Körfez Petro Kimya was used. First of all, different recipes were examined thermodynamically with the help of FactSage program. The mixtures were mixed in a dry environment at appropriate stoichiometric ratios ($\text{C}/\text{SiO}_2=2.25$ $\text{C}/\text{SiO}_2=3$) in a dry environment using zirconia balls in a polypropylene container with a ball/powder ratio of 5. The prepared mixture was granulated manually with a pure alcohol solution containing 5% glycerol. Granular; passed through sieves measuring 1-3 mm. The dynamic thermochemical process, which was carried out in two stages in a nitrogen (N_2) gas and argon (Ar) gas atmosphere, was applied to the granules remaining under the sieve. After this reaction, silicon nitride/silicon carbide ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$) composite powders were obtained. The reaction temperature (1400°C - 1450°C - 1475°C - 1500°C) for the production of Si_3N_4 , which is the first step of the Dynamic Thermochemical processes reaction, which is a system developed in this thesis, and the reaction temperature (1450°C - 1500°C) for the production of SiC, the second step of the reaction, The effects of the determined test parameters such as reaction time (1-2 hours), reactor rotation speed of 4dv/min, gas flow rate of 1lt/min were investigated. Optimum conditions were determined by XRD analysis to define the phases formed, EDS to determine the elemental composition and SEM analysis to examine the powder size distribution for the powder products obtained after the reaction.

As a result of the analyzes made, nitriding under 1 lt/min N_2 gas flow for 2 hours at 1450°C and composite powder was obtained at 4 rpm reactor rotation speed by carburizing processes under 1lt/min Ar gas flow for 1 hour at 1450°C .

The mobility of the system enabled the nitrogen gas given to the environment to be produced in a shorter time at lower temperatures by contacting the entire surface of the product. Again, with the effect of the rotating system, the gas in the environment is ensured to contact the entire surface of the product, which has a positive effect on the powder morphology and has ensured that the reaction is very efficient. A product with finer grain size was obtained.

Compared with other production methods in the literature With the dynamic thermochemical method, it has been proven that inexpensive, high quality, finegrained, homogeneous composite powder can be produced at lower temperatures and in a shorttime.

1. GİRİŞ

Tarih boyunca insanoğlu doğayı taklit ederek ihtiyalarını karşılayacak eşitli aletler icat etmiştir. Günümüzde gelişen teknoloji ile beraber malzeme biliminin önemi anlaşılmış ve insanların ihtiyaını karşılayacak yeni malzemelerin bulunması için araştırma yapmaya başlamıştır.

Seramik malzemeleri ileri teknoloji (mühendislik) seramik malzemeler ve geleneksel seramik malzemeler olarak iki farklı grup oluşturur. Son yarım yüzyılda seramikler, metaller için çok şiddetli olan yüksek sıcaklık, aşınma ve kimyasal saldırı koşulları altında yapısal malzeme olarak kullanılmaya aday malzemeler olarak büyük ilgi grmştir [1]. İleri teknolojik olarak bilinen seramikler, son zamanlarda çok fazla kullanılan çeliklerle kıyaslandığında, oksidasyon ve aşınma direnci, sertlik, yüksek sıcaklıklardaki mekanik ve ısıl-mekanik gibi özellikleri dikkate alındığında daha iyi performans gösteren bir malzeme grubunu oluşturur. Teknolojik seramiklerin sahip olduğu bu özellikler sayesinde, özellikle yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda üstün performans göstermesi için geliştirilmiş mühendislik malzemeleridir [2].

İleri teknoloji seramiklerinden olan silisyum nitrür (Si_3N_4) ve silisyum karbür (SiC) seramiklerin taşıdığı birçok üstün özellikler sayesinde, günümüzde endüstride çokça tercih edilen malzemeler olarak yerini almıştır [3]. Si_3N_4 'n bilinen önemli özellikleri; düşük yoğunluğa sahip olması, yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon direncinin yanında yine yüksek sıcaklıkta sertlik ve mukavemetini korumasıdır [4]. Silisyum nitrür (Si_3N_4) şu anda gaz türbinleri, turboşarjlar ve motor valfleri gibi yüksek gerilimli, yüksek sıcaklıklı uygulamalar için önde gelen seramik malzemedir [1]. Silisyum karbür doğada bileşik olarak bulunmayıp, silisyum karbürün ana bileşenleri olan silisyum ve karbon, doğada bol miktarda bulunmaktadır. Silisyum Karbür; aşındırıcı ve çok sert bir malzemedir, yüksek sürünme mukavemetine aynı zamanda yüksek termal şok dayanımına sahiptir, yarı iletken ve elmadan daha büyük reaktif indeks değeri bulundurur. İndirgen bir atmosferde, kimyasal ve erezyon etkileşimlerine karşı çok iyi derecede direnç gösterir. Düşük termal genleşme

katsayısına, ve kusursuz bir termal iletkenliğe sahiptir [5]. Aşındırıcılar, metalurji ve refrakter endüstrisinde kullanılır [6]. Hem Si_3N_4 hem de SiC , iyi kimyasal stabilite ve yüksek sıcaklık şok direnci sergiler [7].

Bu tez çalışmasında Dinamik Termokimyasal yöntemi kullanılarak yüksek saflık ve yüksek tane boyu hedeflenerek ekonomik bir şekilde $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit toz üretimi hedeflenmiştir. Bu yöntemin uygulanması için belirlenen reçetede başlangıç hammaddesi olarak Silisyumdioksit (SiO_2) ve karbon (C) karıştırılarak elde edilen granüllerden, yüksek reaksiyon sıcaklıklarında Dinamik Termokimyasal yöntemi ile üretim gerçekleştirilmiştir. İki aşamada gerçekleştirilen üretim; İlk olarak Si_3N_4 üretimi için azot atmosferinde SiO_2 'in indirgenmesi ile birlikte serbest kalan silisyumun azotta bağlanması ve İkinci aşamada SiC üretimi için argon gibi inert bir atmosferinde gerçekleştirilerek sistemdeki silisyumun, sistemdeki karbona bağlanması esasına dayanmaktadır.

2. SERAMİK MALZEMELER

İnsanoğlunun varlığından günümüze kadar seramik malzemeler farklı kullanım alanları ile karşımıza çıkmaktadır. Bunlar; mimaride kullanılan seramikler, müzik aleti olarak kullanılan seramikler, sanat alanında kullanılan seramikler, cam seramikler, tıp alanında kullanılan seramikler ve ileri teknoloji seramikler olarak sıralanıp çoğaltılabilir. Seramik en yaygın olarak bilinen tanımıyla birden fazla metal ve ametal atomların birbirleriyle iyonik, kovalent veya her iki bağ türü ile oluşturdukları organik olmayan bileşiler veya malzemeler olarak tanımlanabilir. Tercih edilmelerindeki en önemli unsurlar; ucuz olması, hammaddesinin bol miktarda bulunması, aşınmaya dirençli olması ve çok hafif olmasıdır. Seramikler geleneksel ve yüksek teknoloji (mühendislik) seramikleri olarak ikiye ayrılır.

2.1. Geleneksel Seramikler

Doğada bulunan kuvars, feldispat ve kil gibi hammaddelerin karışımından oluşan malzemelere geleneksel seramikler denir. Yapılan bu gruplandırma içerisinde çini, karolar, tuğla-kiremit, porselenler gibi geleneksel seramik malzemelerde yer alır. Geleneksel seramiklerin; genellikle silikatlar ve alümina silikatlardan oluştuğu bilinmektedir. Bu gruptaki seramiklerin daha aktif kullanımları için, süper sıcaklık dayanım (refrakterlik), yüksek oksidasyon, elektrik ve ısısal dayanım, gibi özellikleri taşımaları gerekir. Bu tür seramik malzemeler ile son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalarda kimyasal ve fiziksel özellikleri daha kapsamlı şekilde ortaya konmuş ve bu sayede malzemelerin iyi mukavemet, yüksek sertlik, korozyon ve tokluk değerlerinde yükselmeler oluşmuştur. Bu gruptaki malzemelerin oluşması uzun yıllar alırken, ileri teknoloji seramikler, geleneksel seramiklere göre daha yeni olan bir seramik malzeme sınıfındadır [8].

2.2. İleri Teknoloji Seramikler

İleri teknoloji seramikler, geleneksel seramiklerle kıyaslandığında daha denetimli bir bileşime ve daha yüksek saflık değerlerine sahiptir. İleri teknoloji seramiklerde kullanılan hammaddeler; doğal hammaddelerin saflatılmasıyla veya yapay olarak elde edilir. Zirkonya (ZrO_2), saf ya da safı çok yakın alüminyum oksit (alümina, Al_2O_3), berilya (BeO), magnezya (MgO), ve silisyum nitrid (Si_3N_4) silisyum karbür (SiC) gibi bileşenlerden (nitridler, karbürler, borürler ve oksitler) oluşur. Üretim yöntemi ise bağlayıcılarla karıştırılıp hazırlanan malzeme tozları preslenip ve sinterlenmesi ile gerçekleştirilen toz metalurjisidir. İnce tozlardan üretildiği için yüksek yoğunluk ve üretim yönteminin sağladığı daha homojen bir yapının oluşmasıyla üstün mekanik özelliklere sahip olmuştur. İleri teknolojik seramiklerin bu mükemmel özellikleri sayesinde ileri seramikler, ince seramikler, mühendislik seramikler, yüksek performanslı seramikler, süper seramikler şeklinde kavramlarla tanımlanırlar [9]. İleri teknoloji seramiklerin yapısal özellikleri;

- Yabancı madde oranı düşüktür. Yani yüksek saflık gösterirler,
- Kristal yapısı çoğu zaman basittir,
- Özellikleri daha iyi kontrol edilebilir,
- Ortalama tane boyutları, geleneksel seramiklere göre daha küçüktür [10].

İleri teknoloji seramiklerin üstün özelliklerden bazıları;

- Sertlik mukavemetlerinin yüksek oluşu,
- Yüksek sıcaklık dayanımları,
- Aşınmaya ve korozyona karşı dayanımlarının yüksek olmaları,
- Metal seramiklere göre daha hafiflik,
- Kimyasal kararlılıklarının yüksek oluşu,
- Hammadde kaynaklarının doğada fazla miktarda bulunması,

Sağladığı bu üstün özelliklerle beraber teknolojik seramiklerin bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bu özelliklerinin en belirgin olanı kırılma bir yapıya sahip olmasıdır. Yapılarında oluşan katmanlar ve gözenekler teknolojik seramiklerin kırılma yapıda

olmasına sebep olmaktadır [11]. Geleneksel ve ileri teknolojik seramiklere ait karşılaştırma tablosu Tablo 2.1.'de verilmiştir

Tablo 2.1. Geleneksel ve ileri teknoloji seramiklerin karşılaştırılması [10].

	GELENEKSEL SERAMİKLER	İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLER
ŞEKİLLENDİRME	Silip Döküm	Ekstrüzyon, İzostatik Pres
HAMMADDE	Doğal hammaddeler (Kil,Feldispat,Kuvars,)	Yapay Hammaddeler (Al ₂ O ₃ , SiC, Si ₃ N ₄ , B ₄ C, ZrO ₂ vb...)
SİNERLEME	Yüksek sıcaklıkta sinterleme işlemi yapılır	
MALİYET	Ucuz	Pahalı
MİKROYAPI	Çok fazlı ve kaba taneli yapı,Optik mikroskopla inceleme	Tek veya iki fazlı ve ince taneli yapı(SEM, TEM ile inceleme)
ÜRÜNLER	Tuğla,Porselen eşya, Kiremit	Türbin kanadı, Nükleer yakıtlar

2.2.1. Oksit seramikler

Oksit seramikler; Yüksek sıcaklıklarda kullanıma uygun metallerin oksijenle yaptıkları bileşiklerdir. Birden fazla oksit seramik, birbirine iyonik bağlarla bağlı olup aynı zamanda, iyonik bağlarla bağlı malzemelerin genel özelliklerine sahiptir. Bu özellikler şöyle sıralanabilir; [12].

- Refrakterlik
- Sertlik
- Saydamlık
- Kimyasal kararlılık
- Korozyona karşı direnç
- Yüksek elastik modül
- Gevreklik
- Elektrik ve ısı iletiminde direnç
- Düşük termal genleşme
- ZrO₂, MgO, Al₂O₃, AlON, SiAlON, Y₂O₃ oksit seramiklere örnek olarak verilebilir [13].

2.2.2. Oksit olmayan seramikler

İleri teknolojik seramikler grubunda yer alıp, yapısında oksijen bulundurmaz. Bu malzeme türü yapay olarak sentezleneceği gibi, doğada doğal haliyle bulunabilir. Borürler, karbürler ve nitrürler oksit olmayan seramiklere örnek verilebilir. Oksit olmayan malzemelerin kullanımı son yıllarda hızla artmıştır. Fakat genellikle pahalı ve özel işleme alanları gerektirirler [14]. Tablo 2.2.'de oksit olmayan seramikler verilmiştir.

Tablo 2.2. Oksit olmayan seramikler [15].

Karbürler	Nitrürler	Sülfürler	Silisitler	Borürler
SiC	Si ₃ N ₄	MoS ₂	Mo ₂ Si	TiB ₂
TiC	AlN	CdS	TaSi ₂	LaB ₆
ZrC	TiN	ZnS	WSi ₂	ZrB ₂

2.2.2.1. Nitrür seramikler

İyonik, kovalent ve arayer nitrürler olarak üç maddede sınıflandırılır. İnorganik nitrür seramikler ileri teknoloji seramikler içerisinde önemli yere sahiptir. Periyodik tabloda bulunan bir ve ikinci grupta yer alan iyonik bağlı nitrürler düşük ergime sıcaklığına sahip olduğundan teknolojik seramikler açısından bir önem taşımazlar. Periyodik tablonun üç ve dördüncü grubundaki kovalent bağlı nitrürler Paulins'in elektronegatiflik prensipleriyle ölçülenin %60 daha fazla, iyi bir kovalent yapıya sahiptir. VN, TiN, ve diğer arayer olan nitrürlerde, kafes yapısında bulunan ara boşluklara azot (N₂) yerleşmiştir. Bu nitrürler metalik bağ yapısını koruduğu zaman metalik aktiflik gösterir. Seramik nitrürlerin önemli olanları Si, Al, Ti ve B elementleridir. Nitrürler kabürlere oranla daha çok, oksitlere göre ise daha az kararlı yapıdadır. Bu nedenle karbürün oksijen veya azot atmosferinde okside veya nitrüre dönüşümü gerçekleşir [3].

2.2.2.2. Karbür seramikler

Yüksek sertlikleri ve yüksek ergime sıcaklığı gibi özelliklere sahip karbürler, pek çok elementin, karbon ile reaksiyonu sonrasında M_xC_y yapısında bileşikler oluşturur. Karbür seramikler, metal benzeri, tuz benzeri, elmas benzeri ve ametal elementlerin karbürleri olacak şekilde dört gruba ayrılır. Elmas benzeri karbürler bu gruptaki en sert yapıdaki karbürlerdir. B₄C ve SiC elmas benzeri karbürler grubuna örnek olarak verilebilir. In, Ga, B, ve Tl, hariç I-A, II-A, III-A, III,B, II-B, I-B grup elementleri ile aktinitler ve lantanitler gibi metalik elementler tuz benzeri karbür grubunu oluşturur. Bu grupta Tl, Ga, In, karbür oluşturmazken B ise B₄C olarak elmas benzeri karbür oluşturur. SiC hariçindeki diğer karbürlerin oksidasyon direnci düşüktür. Bu durum bu malzemelerin özellikle ıslak, rutubetli ortamlardaki kullanımını sınırlandırır [16]. Sertlik, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek aşınma dayanımı, iyi korozyon dayanımı gibi nitelikli özellikler gösterir. Örneğin B₄C, düşük yoğunluğa sahip olması ve aşınma direncinin daha yüksek oluşu sebebiyle öğütme bilyeleri olarak kullanılırken, TiC kesici takımlarda, SiC ise ısı elemanı olarak kullanılır [17].

2.2.2.3. Borür seramikler

Kimyasal ve termik dayanıklılığa sahip borürler, bünyesinde yüksek sertlik ve metalik özellik bulunduran malzemelerdir. Ekseriyetle borür seramiklerin sertliği, topaz (8) ile elmas (10) arasındadır. Metalik özelliğinden dolayı özellikle ZrB_2 ve TiB_2 'un ısı ve elektrik iletkenliği yüksektir. Periyodik sistemin 4,5,6.cı gruplarındaki zirkonyum, titanyum, hafniyum, tantal, molibden niob, volfram ve kromborürleri de aynı şekilde metalik ve çok sert özelliğe sahip malzemelerdir. Zirkonyum, hafniyum ve titan, diaborürleri ısıya çok dayanıklıdır. HF ve Tuz asidi etki etmez. Borür seramikleri, ince taneli yapıda ve toz olarak üretilir [18].

3. SİLİSYUM NİTRÜR VE SİLİSYUM KARBÜR SERAMİKLER

3.1. Silisyum Nitrür Seramikler

Devile ve Wohler Si_3N_4 'ün adından ilk defa 1857 yılında bahsedilmiştir. Ancak 1960'lardan sonra seramik malzeme olarak gelişmeye başlamıştır. İleri teknoloji seramiklerin hammaddelerinden birisi silisyum nitrür tozlarıdır [19]. Silisyum nitrür (Si_3N_4) seramiklerin; ısı şok dayanımı, yüksek ısıya dayanım, kimyasal stabilite, sürünme direnci, yüksek mekanik dayanım, çok yüksek sıcaklıklarda bile aşınmaya karşı dayanım ve yüksek ısı iletkenlik gibi kusursuz özellikler göstermesi umut veren bir mühendislik malzemesi olmasını sağlamıştır [20]. 1970-1990 yılları arasında dünyaca üretimi ortalama 500 ton/yıl olan Si_3N_4 tozunun üreticileri; Japonya A.B.D, İsviçre, Almanya, Kanada ve İngiltere'dir [19]. Saf olan Si_3N_4 seramiklerinin katı faz sinterlenmesi bihayli zor olmasına karşın, sıvı faz sinterlenmesi sayesinde büyük oranda gelişme elde edilmiştir. Sinterleme esnasında bazı katkı maddeleri sinterlemeyi kolaylaştırması sebebiyle (Y_2O_3 , MgO , BeSiN_2 ve Al_2O_3) kullanılır [21]. Silisyum nitrürün özellikleri Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Silisyum Nitrürün özellikleri [2].

Ayrışma Sıcaklığı	1900 °C
Yoğunluk (g/cm ³)	3.2
Mikro sertlik (Vickers, MN/m ²)	1600–2200
Elektriksel direnç (Ωcm)	1013
Reaksiyon bağılı Si ₃ N ₄	120
Isıl difüzyon katsayısı(cm/sn)	0.08–0.29
Isıl iletkenlik (W/mK)	15–50
Young modülü (GN/ m ²)	300–330
Yoğun Si ₃ N ₄	
Özgül ısı (J/kg°C)	700

3.2. Si₃N₄'ün Fiziksel Yapısı Ve Kimyasal Özellikleri

Si₃N₄'ün α-Si₃N₄, ve β-Si₃N₄ olarak iki farklı morfolojik yapıdan oluşur. %70 kovalent olmak üzere iyonik–kovelemlent bağılı malzemedir. Her iki yapıda da hegzagonaldir. Ancak düşük sıcaklarda α yapısı oluşurken, yüksek sıcaklıklarda β yapısındadır. α-Si₃N₄ yapısı, β-Si₃N₄ yapısından daha serttir[9]. Tablo 3.2.'de α ve β-Si₃N₄ 'ün birim kafes parametresi verilmiştir [22].

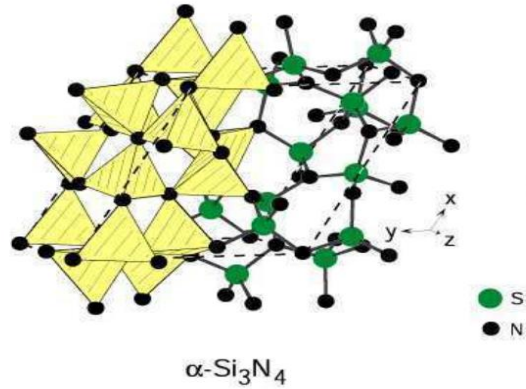
Tablo 3.2. α-Si₃N₄ve β-Si₃N₄'ün kafes parametresi [22].

Kafes parametresi	α- Si ₃ N ₄	β- Si ₃ N ₄
a (nm)	0.7818	0.7595
c (nm)	0.5591	0.2923

İkili sistemde bilinen en iyi stokiometrik bileşikler Si_3N_4 , Si-N'dir. Silisyum ve azotun arasında kimyasal olarak kuvvetli kovalent bağ vardır. Si-N bağ enerjisi $7.2 \cdot 10^{-19} \text{ J.at}^{-1}$ 'dir. Yüksek bağ enerjisi Si_3N_4 'ün kafesinde bulunan azotun ve silisyumun düşük kendiliğinden difüzyon katsayısı ile neticelenir. Kovalent bağlar çok kuvvetli bağlarla birbirine bağlanır. Çünkü hem bağ boyu kısa hem de iki bileşen atomu da küçüktür (0,179 nm). Oluşan bağlanma, yüksek iyonluk seviyesinin devamını sağlar. Hesaplanan iyonik bağ enerjisi $E_p=3,04 \text{ e}$ ve kovalent bağ enerjisi $E_0=10,87 \text{ eV}$ ' dir [2].

3.2.1. Alfa Si_3N_4 ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$)

Hegzagonal yapıya sahip ve (001) düzleminde bulunur. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün genel formülü $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ şeklinde ifade edilir. Üç boyutlu olarak kovalent bağ oluşturan Si_3N_4 tetrahedraları bulundurur. 1400°C 'ye kadar kararlı yapıda olduğu bilinir. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tabakaları ABAB... şeklinde dizilim gösterir fakat Si-N tabakaları ABCDABCD... şeklinde dizilir. Her iki polimorfün dizilimi aynı şekilde oluşsada $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'daki oluşan ekstra CD tabakası olması, bu tabakanın AB düzlemi üzerinde kayma düzlemi hareketi ile ilgilidir. Şekil 3.1.'de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün yapısı görülmektedir. Dizilimdeki bu fark $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün daha sert yapıya sahip olmasını sağlar [4].

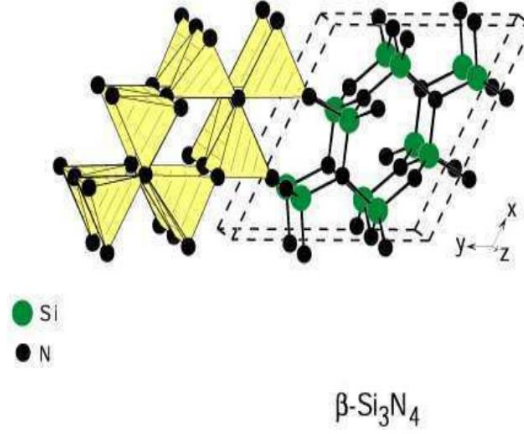


Şekil 3.1. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ kristal yapısının şematik gösterimi [21].

3.2.2. Beta Si_3N_4 ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$)

Genel formula Si_6N_3 olarak bilinir. 1400°C 'ye kadar kararlı olan $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 1400°C 'nin üzerine çıkınca $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'a dönüşür. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'un yapısının $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'dan daha sert olmasına rağmen $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ mühendislik uygulamalarında daha çok tercih edilir. Sebebi; çubuklu mikro yapısına sahip olduğu için kendinden takviyelidir. Buda

mukavemet ve tokluk açısından daha fazla avantaj sağlar. α - Si_3N_4 'dan β - Si_3N_4 'a dönüşümü 1300-1450°C aralığında gerçekleşir. İki yapının yoğunluğu hemen hemen birbirine yakındır (3.20 gr/cm^3). Silisyum nitrür toz üretimi, 1400°C'de yapılan nitrürleme aşamasında yaklaşık olarak %85 α - Si_3N_4 ve %15 β - Si_3N_4 'den oluşur [21].



Şekil 3.2. β - Si_3N_4 kristal yapısının şematik gösterimi [21].

3.3. Silisyum Nitrür Toz Üretimi

Silisyum nitrür içeren seramikler sentetik olarak üretilir. Si_3N_4 üretim yöntemleri ve oluşma şartları Tablo 3.3.'de verilmektedir.

Tablo 3.3. Si₃N₄ tozlarının üretilme yöntemleri [23].

YÖNTEM	KİMYASAL PROSES
Doğrudan nitrasyon	$3\text{Si} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 (1200-1500^\circ\text{C})$
Yanma Sentezi	$3\text{Si} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 (700 \text{ atm})$
	$\text{SiCl}_4 + 6\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}(\text{NH})_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} [-30 (+70)]$
Diimid sentezi	$3\text{Si}(\text{NH})_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{NH}_3 (1600^\circ\text{C})$
	$3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2 (\text{CO}_2 \text{ lazer})$
Buhar fazı sentezi	$3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl} (1100-1350^\circ\text{C})$
Plazma ile sentezleme	$4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl} (\text{Plazma})$
	$3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2 (\text{Plazma})$
Karbotermal nitrasyon	$3\text{SiO}_2 + 6\text{C} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO} (1200-1700^\circ\text{C})$

Bütün bu yöntemlerin temeli 4 farklı kimyasal süreç içermektedir. Aynı zamanda, sadece diimid sentezi teknikleri ve silisyumun doğrudan nitrasyonu ticari olarak günümüze kadar uygulanmış proseslerdir [22].

3.3.1. Doğrudan nitrürleme

Proses, bulunan ham maddeler ile tepkimeye bağlı silisyum nitrürü üretmek için kullanılır. Bununla beraber, reaksiyonun ekzotermik olması, reaksiyonun kontrolünü güçleştirir. Doğrudan nitrürleme ile üretilen tozlar topaklandığı için, gelişmiş uygulamalarda kullanılmadan önce yoğun bir şekilde öğütülmesini gerektirir [20]. Silisyumun direkt nitrürlenmesi ile silisyum nitrür üretiminin basit bir yöntem olması, bu yöntemin oldukça yaygın uygulama sahasına sahip olmasını destekler. Si₃N₄ üretimine yönelik çalışmaların büyük bölümü bu alanda başlamıştır. Si ve N₂ arasındaki reaksiyon;



şeklinde dir. Reaksiyon (3.1) kuvvetli bir egzotermik reaksiyondur[24]. Reaksiyon sıcaklığı 1200-1400°C arasındadır. 1400°C'nin üzerindeki sıcaklıklar β -Si₃N₄ fazı oluşur. Ayrıca silisyum metalinin ergimesine ve nitrürleşme hızının yavaşlamasına yol açar. Bu yüzden reaksiyon sırasında, Si₃N₄ tozunun büyük yüzey sahip olması için nitrürleme işleminin silisyum ergime sıcaklığının (1410°C) altındaki sıcaklıklarda yapılması gerekir. Malzemenin saflığı başlangıçta kullanılan malzemenin saflığına bağlıdır. Ayrıca sistemde demirin bulunması β -Si₃N₄ oluşumuna yol açar. Bu yöntem ile demir içeriğine bağlı olarak α veya β -Si₃N₄ tozu üretmek olasıdır. Bu Si₃N₄ tozları; yüksek sıcaklık, korozyon dayanımı ve sinterleme gibi taleplerin dışında birçok Si₃N₄ seramik uygulamalarında kullanılabilir [25].

3.3.2. Yanma sentezi

Bu proste gereken enerji ekonomiktir. Yanma sentezi, başka bir işleme gerek kalmadan ve pahalı cihazlara ihtiyaç duyulmadan bileşenleri arasında egzotermik reaksiyon ile sağlanır. Bu yöntem son yıllarda, malzemelerin sentezlenmesi için kullanılır. Yanma sentezi ile elde edilen ürünlerin sayısı 1970-1980'li yıllarda hızla artmıştır. Halihazırda 400'ün üzerinde farklı bileşiği vardır. Özellikle, borürler (ZrB₂, TiB₂, MoB₂, vb), silisidler (TiSi₂, Ti₅Si₃, MoSi₂, vb), karbürler (SiC, TiC, ZrC, B₄C, vb), nitritler (Si₃N₄, ZrN, TiN, BN, AlN), ve intermetalik (CoAl, NiAl, NiTi, Ni₃Al, TiAl, vb.) bu malzemelerden oluşur. Yanma sentezi ürünleri genellikle aşırı derecede porozitelidir [26]. Reaksiyonun başlamasıyla dışarıdan başka bir ısı kaynağına gereksinim duymadan, bu ihtiyacı kimyasal reaksiyon ile karşılar. Uygulama işleminin kolay olması, kısa sürelerde gerçekleşmesi ve küçük boyutlarda ürün eldesi gibi avantajları olmasına karşın, reaksiyon kontrolünün zor oluşu ve tamamlanamaması, elde edilen ürünün poroziteli olması, patlayıcı nitelikte oluşu gibi metodun kısıtlanmasına sebep olan dezavantajları da bulunur [17].

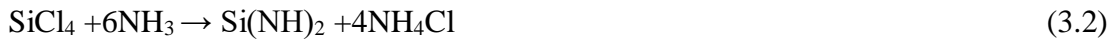
3.3.3. Buhar fazı sentezi

Bu yöntem ile toz üretim yönteminde ucucu halojenlerden olan SiCl₄ gibi bilerişkinlerin NH₃ ile 1100-1550°C arasında gerçekleşen buhar-faz reaksiyonu sonrasında ince yapı ve saflık oranı yüksek amorf Si₃N₄ üretilir. Bu yöntemle

üretilebilen silisyum nitrür tozları düşük toz boyutuna ve yüksek yüzey alanına sahiptir. Katı hal üretim yöntemine göre başlangıç malzemesi hayli pahalıdır [3].

3.3.4. Dimer sentezi

Ekonomik açıdan avantaj sağlamasa da yüksek saflıkta ve ticari kalitede tozların üretilmesi için dimer sentezi kullanılır. NH_3 ve SiCl_4 ortamının sıcaklığı veya daha düşük sıcaklıklarda kontrollü biçimde denklem 3.2’de verildiği gibi reaksiyon gerçekleşir:



Reaksiyonda kullanılan ürünler NH_4Cl ve $\text{Si}(\text{NH})_2$ karışımıdır. 1000°C ’de amorf Si_3N_4 partikülleri elde etmek için kalsine işlemi uygulanır[27].



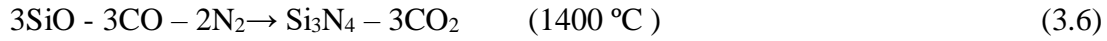
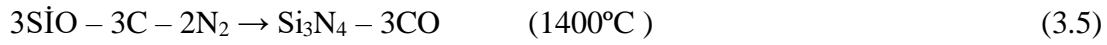
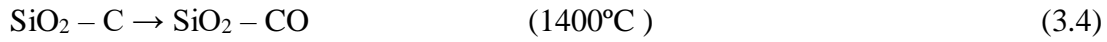
3.3.5. Plazma ile sentezleme

Bu yöntem, nano boyutlu Si_3N_4 ’ün sentezlenmesi ve yoğunlaştırılmış malzemenin sinterlenebilmesi için kullanılan, hızlı bir biçimde ve yüksek safiyette ürünlerin elde edilebildiği yöntemdir. Bu yöntemin konvensiyonel sinterleme proseslerinden farkı, sisteme dışarıdan ısı vermeden, bir kaç bin amper elektrik akımı grafit kalıba verilir. Böylece kalıba temas eden tozlar arasında ark meydana gelir, oluşan kıvılcım ve plazma ile tozların en kısa zamanda üretilmesi ve yoğunlaştırılması sağlanmış olur [3]. Son yıllarda farklı teknolojiler ile beraber geliştirilerek oluşan plazma sentezi seramik ve metal tozu üretiminde, atık yok edilmesinde, imalatta, enerji üretmekte, tıpta, kaplama işlemlerinde, ışıktandırmada ve daha pekçok teknolojiye kullanılmaktadır [31].

3.3.6. Karbotermal indirgeme ve nitrüleme (KTIN)

Kovalent bağı ile bağlı Si_3N_4 değerli seramik malzemeler arasındadır. Kovalent bağı verdiği yüksek bağ enerjisi sebebiyle, silisyum nitrür bağı malzemelerin özellikleride oldukça iyidir. Ancak yüksek ergime sıcaklığının olması sebebiyle, silisyum nitrür üretimi, döküm metotlarıyla değil, toz metalurjisi ile sağlanır. En hesaplı üretim yöntemini bulmak için durmadan çalışmalar yapılmaktadır [5]. Yapılan çalışmalar içerisinde, nitrojen atmosferinde bir indirgeyici hammadde

varken, uygulanan SiO₂'nin (kil veya kuvarz minerali) karbotermal indirgenmesi sağlanarak, basit ve ekonomik bir şekilde bulunan hammaddeler ile toz üretiminin ekonomisi ve potansiyelinden ötürü özel bir ilgiyi hak etmektedir. Diğer yöntemlerle göre en ekonomik proses olduğu bilinir. Safılık düzeyinde bazı kısıtlamaların dışında KTIN prosesi toz özellikleri bakımından diğer yöntemlerle karşılaştırılabilir [20]. Karbotermal redükleme ve nitrürleme yöntemi ile silisyum oksitten silisyum nitrür eldesi ilk olarak 1925'te başlamış ve 1970'lerden sonra yaygın olarak uygulanmıştır. Si₃N₄'ün SiO₂ – C – N₂ sisteminin oluşumunda aşağıdaki reaksiyonlar oluşur.



Karbotermal indirgeme ve nitrürleme yönteminde; C/SiO₂ molar karışım oranı, süre, sıcaklık, sistemden geçen azotun miktarı ve ortamın basıncı deney sonucunu etkileyen önemli değişkenlerdendir [29]. Si₃N₄ tozunu eldesi, deneysel çalışmalarda genellikle fırının sıcaklığı 1200°C ve 1400°C sıcaklıkları arasında iken gerçekleştirilir. Si-O₂-C-N₂ reaksiyon ortamında Si₃N₄ kararlı fazı oluşmaktadır. Diğer oluşabilecek kararlı faz ise SiC'dür. SiC düşük azot kısmı basınçlarında ve kritik sıcaklıkların üzerinde oluşur. Kritik sıcaklık C/SiO₂ oranının 3'ten büyük olması halinde 1450°C'dir [24]. Si₃N₄ ve SiC'ün dönüşümünde oluşan sınır sıcaklığı, kısmi azot ve CO basıncına, hammaddedeki empüritelere, C/SiO₂ oranına bağlı olarak değişebilir. Si₃N₄ tozu ve SiO₂-C karışımının çekirdekleştirilmesi reaksiyon hızını artırarak, toz morfolojisini etkiler. Si₃N₄'ün oluşma hızı silika ve karbonun, birim yüzey alanları ile doğru orantılıdır. C/SiO₂ oranının büyük olması halinde SiO₂ ile C arasında temas yüzeyini arttıracaktır. Bunun sonucu olarak Si₃N₄ sentezini hızlandırabilir. Ancak C/SiO₂ oranı 3'den büyük olduğu süreçlerde SiC fazının oluşumu daha güçlü bir ihtimaldir. Reaksiyon değişkenleri göz önüne alındığında, temiz silika ve karbon hammaddeleri kullanılarak karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile tane boyutu küçük, ucuz, ve yüksek kalitede Si₃N₄ üretimi mümkündür [22]. Nitrürleme reaksiyonu için gerekli olan hammaddelerin (karbon karası ve silika) safılık oranlarının yüksek olması istenir. Karışım tozunun sahip olduğu

özellikle oksit bileşikler α -Si₃N₄ ve β -Si₃N₄ faz oranlarının oluşumu üzerinde önemli ölçüde bir etkiye sahiptir. Nitrürleme reaksiyonu sonrasında önce α -Si₃N₄ oluşur. Fakat Fe, Fe₂O₃, V₂O₅, CaO, MgO, ve Na₂O kalıntı oksitlerin oluşturduğu ötektik yapı etkisinin sonucu olarak α -Si₃N₄ yerine kolayca β -Si₃N₄ oluşur [23].

Li ve arkadaşları yaptığı bir çalışmada SiO₂ tozu, yüksek enerjili bir bilyalı değirmende 48 saat (toz: toplar : etanol = 1 :1.5 :2) için ıslak bilyeli öğütmüş ve ardından kurutulmasını sağlamıştır. Organik karbon kaynağı (C₆H₁₂O₆·H₂O) ve reaktanlar (HNO₃ ve CO(NH₂)₂), sırasıyla 0.6 mol/L, 0,2 mol/L ve 0.3 mol/L konsantrasyonlu bir beher içinde bir çözelti içinde karıştırmış daha sonra önceden hazırlanmış SiO₂ tozu, SiO₂:C₆H₁₂O₆·H₂O'nun mol oranı 2:1 olan behere ilave edilmiştir. 350°C'de 0.5 saat ısıl işlem uygulayarak ve gözenekli bir yapı elde etmiştir. Elde edilen gözenekli yapı nitrojen atmosferinde, azot akış hızı 1800 ml/dakika reaksiyon sıcaklığı 1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C, 1550°C ve 1600°C ve reaksiyon süresi 1 saat, 2 saat ve 3 saat olarak belirleyerek karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemi uygulamıştır. Sonuç olarak reaksiyon sıcaklığı 1450°C çıktığında α -Si₃N₄'ün yanında az miktarda Si₂N₂O sentezlendiğini belirtilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 1500°C'de β -Si₃N₄, 1550°C'de ise SiC oluştuğunu rapor edilmiştir. Reaksiyon sonrasında 650°C'ta 2 saat boyunca kül fırında karbon yakma işlemi uyguladıklarını belirtmişlerdir [30].

Chen ve arkadaşları yaptığı çalışmada doğal kuvars tozu ve karbon kok tozu kullanmıştır. Katkı maddesi olarak Fe₂O₃ kullanılmıştır. Karışımlar, sırasıyla çeşitli C/SiO₂ molar oranları ve farklı Fe₂O₃ ilavesi ile başlangıç materyali tozları ve sinterleme katkı maddesi karıştırılarak hazırlanmıştır. Başlangıç malzemeleri ve akik bilyeler poliüretan kavanoza konulmuş ve başlangıç tozları susuz alkolde 6 saat öğütmüşlerdir. Daha sonra hazırlanan karışımlar 70°C'ta 12 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan tozlar bir grafit potaya yerleştirilmiş ve bütün işlem bir tüp fırının merkezinde gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Azot atmosferinde (safılık %99,99) reaksiyon sıcaklığı (1500°C, 1520°C, 1540°C, 1560°C, 1580°C ve 1600°C) ve C/SiO₂ oranı (2-2.2-2.4-3) ve katkı maddesi Fe₂O₃ (0-2.5-5) karbotermal indirme ve nitrürleme işlemi uygulanmıştır. Yapılan çalışma göre; Reaksiyon sıcaklığı 1580°C üzerinde iken β -Si₃N₄ oluşmuş ve aşırı karbon β -SiC oluşumunu desteklemiştir. C/SiO₂ oranının 2 ile 3 arasında olması gerektiğini molar oranın 3'e

çıkarıldığında Si_3N_4 'ten $\beta\text{-SiC}$ 'ye dönüşüm sürecini desteklediği ve baskın kristal fazın $\beta\text{-SiC}$ haline geldiği sonucuna varılmıştır [31].

3.3.7. Dinamik karbotermal indirgeme nitrürleme yöntemi ile $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ üretimi

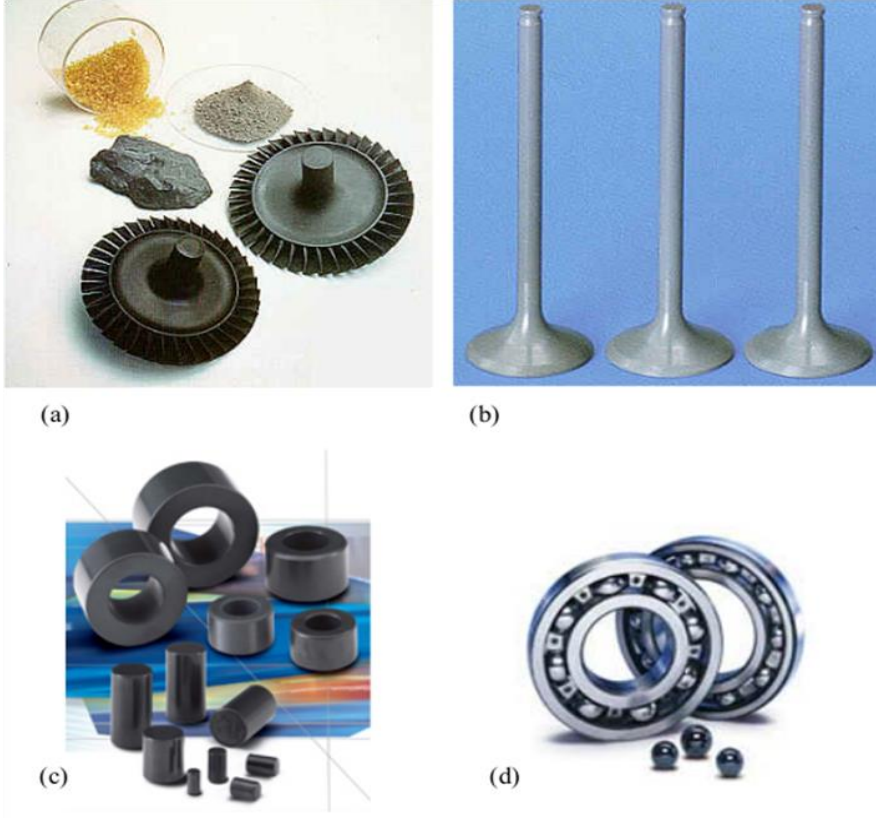
Gelen yaptığı çalışmada $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ üretmek için indirgeyici olarak katı karbon ve propan gazı kullanmıştır. Silika kaynağı olarak %1 Na_2SO_4 içeren yüksek saflıktaki SiO_2 kullanmıştır. Karbon kullanılan deneylerde 1 ve 3 mol karbon karası kullanmış ve silika tozları ile karıştırarak elde edilen tozlara granülleme işlemi yapılmıştır. Propan gazı (C_3H_8) kullandığı deneylerde katı karbon kullanmamıştır. Yapılan deneylerde propan gazı (indirgeyici) tercih edildiğinden başka bir hammadde eklemesi olmadan silika tozlarının serbest halde granüllemesi sağlanmıştır. Granülleme işleminin ardından, granüllere etüvde 100°C 'de takriben 10 saat bekletilerek kurutulmuştur. 1450°C 'de ve farklı sürelerde ve toplam 2,4 lt/dkgaz akışında (N_2 :1,8 lt/dk, NH_3 :0,6 lt/dk ve C_3H_8 :2,4 ml/dk olacak şekilde) gerçekleşen DKTİN işlemi sonrası, kontrollü soğutma sağlanarak çıkan ürünlere agat havanda hafif öğütme işlemi uygulanmıştır. Deneyler sonrasında elde edilen ürünlere kül fırında 900°C 'de ve 1 saat boyunca, fazla karbon yakma işlemi uygulanmıştır. Yapılan bu çalışmaya göre elde edilen nihai üründe yüksek oranda $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ elde edildiği ve safsızlık oranının ise çok düşük olduğu belirtilmiştir. Silika kullanılarak DKTİN reaksiyonu ile silisyum nitrür toz üretimi amacıyla yapılan deneylerde katı karbon kullanılmadan, gaz karışımı ile sistem içerisinde 1450°C 'de 1 saat uygulanan reaksiyon sonrası yapının tamamen Si_3N_4 'e dönüştüğü raporlanmıştır. Reaksiyondan çıkan ürünler yüksek miktarda $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazına, düşük miktarda $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazına dönüştüğü belirtilmiştir [28].

Kurt ve Güzelvardar yaptığı çalışmada karbon kaynağı olarak %98,4 yüksek safiyette mangal kömürü karası kullanmış ve silika kaynağı olarak %1 Na_2SO_4 içeren yüksek saflıktaki %99 kolloidal SiO_2 kullanmıştır. SiO_2+C granülleme işlemi, Manyetik titreşimli otomatik besleme ünitesi ve peletleme diski olan peletleme cihazın da gerçekleştirilmiştir. 0.5-2 mm boyut aralığındaki SiO_2+C granüller dinamik karbotermal indirgeme ve nitrürleme (DKTİN) işlemi uygulamak için grafit bir reaktöre konularak alümina esaslı tüp fırına yerleştirilmiştir. Si_3N_4 seramik toz sentezleme işlemi 1450°C sıcaklıkta farklı sürelerde azot gaz akışı altında gerçekleştirilmiştir. Azot gazı akışı reaksiyon boyunca 0.9 lt/dk olarak belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışmada motor dönme hızı 1,38 dev/dk olarak ayarlanmış ve sabit tutulmuştur. DKTİN işlemi sonrasında çıkan ürünlere 900°C’de 60 dk bekletilmiştir. Böylelikle reaksiyona girmemiş serbest karbonun sistemden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu çalışmada 1450°C’de 1,5 saat süre ile gerçekleşen reaksiyon sonucunda az miktar β -Si₃N₄ fazıyla beraber yüksek miktarda α -Si₃N₄ üretildiği raporlanmıştır. 1,5 saatten daha kısa sürede gerçekleşen reaksiyon sonucunda ise yapıda içerisinde az miktarda dönüşmemiş silisyum oksit fazı bulunduğu belirtilmiştir [32].

3.4. Silisyum Nitrürün Kullanım Alanları

(Si₃N₄) ve SiAlON (Si₃N₄ ve Al₂O₃ katı eriyiği) seramikler, teknolojik seramikler olarak kullanma alanları bakımından gelecek vaat etmektedir. Bu malzemelerin her şeyden önce en önemli özellikleri, iyi ısıl ve korozyon dayanımı göstermesi, yüksek sertlik ve yüksek sıcaklıklarda dayanıklılığını korumasıdır. Bu malzemeler, bujiler ve turboşarj rotorları dahil süper alaşımların ve dökme demir işlenmesi için yüksek hızlı kesici alet uçları ve güneş bataryalarına kadar çeşitli kullanım aralığı bulunan uygulamalar için büyük oranda üretimi yapılır [33]. Silisyum nitrür (Si₃N₄) seramikleri, motor bileşenleri, mekanik parçalar, kesici aletler, ısı eşanjörleri, pompa conta malzemeleri gibi birçok uygulamada ve hem oda hem de ortamdaki mükemmel mekanik özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklık koşullarına maruz kalan diğer durumlarda yaygın olarak kullanılır [31]. Si₃N₄ seramikleri, düşük yoğunluk ve yüksek sıcaklıklardaki oksidasyona ve korozyona olan direnci gibi özelliklerinden dolayı tercih edilen mühendislik malzemesidir [34]. Silisyum nitrür çoğunlukla farklı yapılara gövde mikro işleme bir aşındırma maskesi olarak veya elektriksel olarak izole etmek, entegre devreler üretiminde bir yalıtkan ve kimyasal bir koruyucu olarak kullanılır [35]. Dizel motorlarda yoğun Si₃N₄ etkili seramikler, aşınmaya uğramış çelik parçaların yerini almıştır. Düşük sürtünme katsayısından dolayı bilyeli rulmanlarda, yüksek performans gerektiren türbin kanatlarında, kullanılmaya başlanmıştır. Motorlarda az miktarda ısı kaybı sağlaması için piston başlığı ve silindir gömleği gibi alanlarda denenmeye devam etmektedir. Şekil 3.3.’de Si₃N₄’ün tipik uygulama alanları gösterilmektedir [9].



Şekil 3.3. Si_3N_4 'ün tipik uygulama alanları; (a)türbin kanatları, (b)motor subapları, (c) otomobil motor parçaları, (d) yatak bilyeleri [9].

3.5. Silisyum Karbür Seramikler

Silisyum karbür (SiC) 1891'de Acheson tarafından tesadüfen üretilmiştir. Kuvvetli kovalent bağ yapısına sahip, yapay bir malzemedir [35]. Sert ve aşındırıcı malzeme olmasının yanında yüksek sürünme dayanımına sahiptir. İndirgeyici atmosferde, kimyasal ve erozyon etkileşimlerine kusursuz bir mukavemet gösterir. Kristal yapıda çözünen safsızlıkların bulunması termal iletkenliği olumsuz şekilde etkiler. Sistem içerisinde reaksiyon bağlamada bulunan silisyumdaki safsızlıklar ve sinterleme işlemi için eklenen safsızlıklar, yüksek saflıkta ticari silisyum karbür oluşumunu zorlaştırır. Sinterleme uygulanan silisyum karbür, seramik malzemeler arasında en mukavemetli malzemelerden birisidir. Mukavemetin kısıtlanması uzamış tanelere, kristalit aglomeratlara, porozite ve aşırı büyüme gibi hatalarla ilişkilidir [36].

3.6. SiC' ün Fiziksel Yapısı Ve Kimyasal Özellikleri

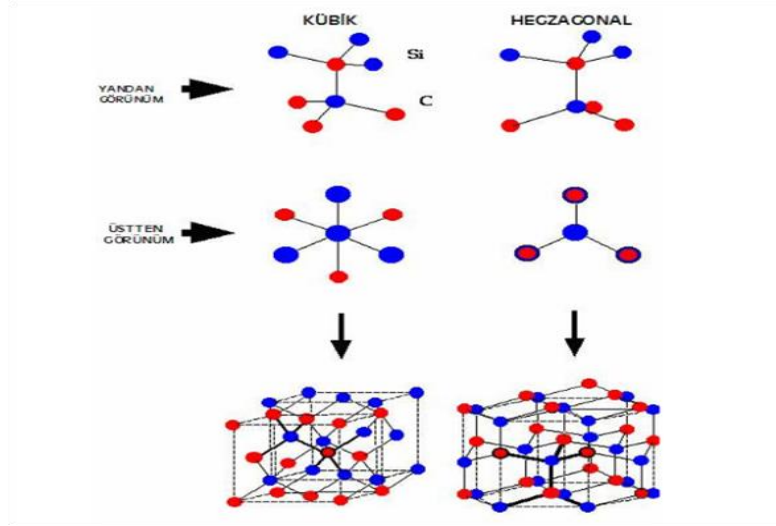
Silisyum karbür, karbür bileşikler sınıfında yer alır. Tablo 3.4.'de silisyum karbürün özellikleri verilmiştir. Bu seramik grubu kimyasallara karşı tepkimesizdir.

Tablo 3.4. Silisyum karbürün özellikleri [37].

Molekül ağırlığı (g/mol)	40,1
Yoğunluğu (g/cm ³)	3.2
Bozunma sıcaklığı	2500°C
Isıl iletkenlik(W/m ^o K)	126
Sertlik (GPa (mohs skalasına 9,5-9,75)	27,4
Isıl genleşme	5.10 ⁻⁶ /°C

Bazık, asidik, tuzlu çözeltilere ve yoğunlaşmaya bağlı olmadıkları gibi bu durumdan etkilenmezler. Aynı zamanda SiC'ün organik çözeltilerden de etkilemediği bilinmektedir [37]. Silisyum karbür seramikler, 2500°C gibi yüksek sıcaklıklarda erimeden karbon kalıntısına ve zengin silikon buharına dönüşür. Silisyum karbür çok daha dayanıklı sürünme mukavemetine sahiptir. Farklı kristal fazlara sahip olan silisyum karbürün en fazla kullanılan kristal yapısı β -SiC'dir [38]. SiC ilavesinin sinterleme ve mekanik özelliklere olumsuz etki bıraktığı, elde edilen ürünlerde gözenekli yapı oluşturduğu çalışmalar da bulunur. Gözenekli bir yapı elde edilmek istendiğinde SiC ilavesi yapılır. Yüksek sıcaklık ve oksijen bulunan ortamlarda SiC korozyona uğrar [39]. Bu malzeme atmosferik ortamda 700°C'nin üzerine çıkan sıcaklıklarda oksitlenmeye başlar. Bu sıcaklık üzerine çıkılacak çalışmalarda inert bir atmosfer ortamı gerekir. Fakat silisyum karbür 1400°C'nin üzerine çıkılan sıcaklıklarda, tekrar güçlü bir refrakterlik kazanma kabiliyetine sahiptir [40]. SiC mukavemetinin kısıtlanması aşırı büyümeye, kristalit aglomeratlara, porozite ve uzamış taneler gibi değişik hatalara bağlıdır. Silisyum karbürün manyetik özellik göstermediği bilinmektedir. Silisyum karbürün sinterlenmesi, seramik malzemeler arasında en dayanıklı malzeme olmasını sağlar [41]. Si ve C'ün valans enerji seviyelerinin yarı dolu olması sebebiyle güçlü kovalent bağ yapısına sahiptir. Hem Si

hemde C, sp^3 hibritlerine ve hibrit durumuna basit bir şekilde geçmektedir. Sonuç olarak üç boyutlu kovalent bağlı yapı oluşur. Silisyum karbürün nitelikli yapı elementi düzenli bir dörtyüzlü şeklindedir. Elementlerin her bir atomu, öteki elementin dört atomu ile çevrelenmiştir. Dörtyüzlü olan üç adet Si ve üç adet C atomu (111) ve (0001)'e paralel tabakalar halinde oluşmuş ve altıgenler geometrik yapıda düzenlenmiştir. Silisyum ve karbon atomları baştan başa birbirlerini izler. Tabakalar en çok bilye sıralanışının hegzagonal ve kübik oluşuna göre ABC veya AB şeklinde tekrar eder. Şekil 3.4.'de birbirine çok yakın olan bu iki yapıyı göstermektedir.



Şekil 3.4. kübik ve hegzagonal SiC yapıları

3.6.1. Alfa SiC (α - SiC)

SiC'nin α formu hegzagonal wurtzit yapıdadır. Wurtzit çinko sulfur mineralidir. Yapısında bulunan 2H minerali 1400°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda dönüşüme uğrayarak 3C ve 6C politiplerine dönüşür. Politipleri içerisinde 6H-SiC en yaygın olanıdır [36].

3.6.2. Beta SiC (β - SiC)

SiC'nin β formu kübik ham sfalerit yapıdadır [36]. Sinterleme sırasında 2000°C 'a yakın sıcaklıklarda β formunda olan kübik yapı, α formundaki kristal hegzagonal yapıya dönüşür [40]. SiC'nin en yaygın kullanımı ve mühendislik uygulamalarında önerileni β -SiC'dür [42].

3.7. Silisyum Karbürün Üretimi

Silisyum karbür toz üretiminde farklı birçok yöntem vardır. Fakat silikanın karbon termal indirgeme ve karbürlenmesi en fazla tercih edilen üretim yöntemidir. Ucuz ve basit bir yöntemdir.

3.7.1. Acheson prosesi

1892'de Acheson tarafından carborundum olarak bilinen bu sert ve kararlı bileşiğin üretilmesi için endüstriyel bir yöntemin geliştirilmesiyle, aşındırıcılara olan büyük talep karşılanabilir [43]. SiC'ün en çok tercih edilen üretim yöntemi, Acheson Prosesi ile gerçekleşir. Bu proseste: karbon, silika, sawdust ve genel tuz karışımı (% 50 Silika + % 40 Kok + % 3 Genel Tuz + %7 Silis tozu), elektrikli fırının ortasındaki grafit çekirdeğin çevresine yerleştirilen karışım 2400°C'a kadar ısıtılır ve aşamalı olarak soğutulur. β -SiC'ün üretimi için gerekli olan Acheson metodundaki tepkime formülü takip edilerek, inert atmosferde ince taneli silika ve karbon karışımı ısıtılmasıyla β -SiC elde edilebilir. Bununla birlikte tepkime sıcaklığının düşük tutulmasıyla (1500-1700°C) α -SiC oluşumu engellenmiş olur. Aşağıda verilen eşitlikte (denklem 3.7); silika ile karbonun reaksiyonun sonucunda, silisyum karbür elde edilir [40].



Endotermik bir reaksiyondur. $\Delta H_f = +528$ kJ/mol'dür. Bu sebeple fazla miktarda enerji gerekmektedir. Reaksiyonun başladığı fırının, 24m boya ve 3m genişliğe sahiptir. Grafit çekirdek, elektrotlara değerek içerisinde 5000 KW elektrik akımı geçer. İşlem sırasında grafit çekirdek 2600°C'ye ulaşmaya kadar ısıtılıp, sonrasında 2040°C'de sabit bırakılır. Fırına içerisine 75 ton hammadde yüklemesi yapılarak 11,3 ton siyah SiC elde edilir. Dünyada Acheson prosesi kullanılarak SiC üretimi 500.000 ton/yıl'dır. Gelişmiş olan Acheson fırınlarında reaksiyona elektrotlarda girmektedir. Reaksiyon sonrası çıkan CO gazı gaz kaçırmayan plastik kapaklar yardımıyla toplanarak boru hatları aracılığı ile güç istasyonuna aktarılarak yakılır. %20 civarında enerji kazanımı sağlanır [44]. SiC saflık miktarı, reaksiyondan çıkan ürünlerin rengini etkiler. Saflık miktarı; %99'a çıkarsa, koyu yeşil, %99.8'ün üzerinde ise, açık yeşil ve % 98.5'un altında olursa, renk; siyah olduğu görülür. Çekirdeğe en yakın SiC, yüksek saflığa sahiptir [42].

3.7.2. Diğer yöntemler

Örnek olarak düşük miktarda enerji harcayarak gerçekleştirilen yüksek enerji değirmeni verilebilir. Ayrıca Silisyum karbür tozlarının nano boyutlarda üretilmesi ve sinterlenebilmesine olanak sağlayan metotlar; Sol-Gel metodu, CVD metodu, lazer buhar prosesi veya lazer gaz-fazı prolizi sayılabilir [3].

Kocaman yaptığı karbotermal indirgeme ve karbürleme işleminde başlangıç malzemesi olarak ince taneli silika (SiO_2) ve yüksek saflıkta karbon karası kullanmıştır. Reaksiyon öncesi kuarz minerali tane boyutunu küçültmek için öncelikle bilyalı değirmende bir saat, sonra halkalı değirmende 3*15 dakikalık periyotlarla öğütme işlemine tabi tutulmuştur. KTIN işlemi için hazırlanacak karışımın sistem içerisindeki oksijen ile birleşip CO veya CO_2 olarak sistemden ayrılma olasılığına karşı belirlenen stokiometrik orandan biraz fazla karbon karası ilave edilmiştir. Harmanlanan homojen toz karışımı alümina kayıkçıklara ardından fırının reaksiyon bölgesine yerleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası çıkan ürünlere 900°C 'de 2 saat boyunca karbon uzaklaştırma işlemi uygulanmıştır. Kocaman gerçekleştirdiği farklı süreler ve reaksiyon sıcaklıklarının sonucu olarak; kritik reaksiyon sıcaklığının 1475°C , reaksiyon süresinin ise 3 saat olduğunu raporlamıştır [3].

Ceng ve arkadaşları yaptığı çalışmada serpantin atığından ekstrakte edilen amorf silika kullanarak karbotermal yöntemi ile SiC üretmişlerdir. Deneysel prosedürler iki adımı içermektedir. İlk adımda ekstraksiyon testi yapılmış ve ikinci adımda ise, amorf silika tozu ve karbon siyahının farklı molar oranlarda karıştırılması ve belirli sıcaklıklarda sinterlenmesi yoluyla SiC sentezlenmiştir. 100 ml H_2SO_4 ve farklı konsantrasyonlardaki atık serpantin tartılarak cam bir tüpe konularak asit/katı oranı 10 ml g^{-1} 'de tutulmuştur. Cam tüp daha sonra çeşitli sıcaklıklarda ve çeşitli sürelerde ekstraksiyon için bir hibridizasyon fırınına konmuştur. Ekstraksiyondan sonra sıvı ve tortu, 15 dakika boyunca 5000 rpm'de santrifüjleme ile ayrılmıştır. Kalıntılar daha sonra pH değeri nötr olanakadar deiyonize su ile yıkanmıştır. Numune 105°C 'de kurutularak ve bilyalı değirmen kullanılarak çeşitli molar oranlarda karbon siyahı ile 1 saat karıştırılmıştır. Karıştırılan numune, herhangi bir bağlayıcı kullanılmadan 100 kgf cm^{-2} basınçta preslenmiştir. Bu şekilde elde edilen numune daha sonra bir grafit potaya kapatılmış ve SiC sentezi için farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sağlanmıştır.

Sonuç olarak, karbon siyahı ve amorf silikanın C/SiO₂ molar oranı 3 olacak şekilde karıştırılarak SiC'nin 1550°C'de 5 saat sentezlendiği raporlanmıştır [45].

3.8. Silisyum Karbürün Kullanım Alanları

SiC toz aşındırıcı olarak kullanılmak amacı ile 1893'den bu yana üretilmektedir. Silisyum karbür; Araba fren, grains, kurşun geçirmez yelekler ve araba kavramalar seramik plakalar gibi yüksek mukavemet gerektiren alanlarda kullanılır [35]. Silisyum karbür, en çok tercih edilen yapısal seramiklerdendir. Silisyum karbür mükemmel yüksek sıcaklık sürünme direnci, yüksek sertlik, mükemmel oksidasyon/yenim (korozyon) direnci, yüksek ısıl iletkenlik gibi özelliklere sahiptir. Bu özellikler SiC'e çok fazla uygulama alanı sunmaktadır; yenim koruyucu elemanlar ve nükleer ve atomik sanayide ısıtma, savaş alanında yapısal seramikler, zırh uygulamaları, sensörler ve güç cihazları gibi farklı alanlarda kullanılır [40]. SiC bilhassa pişirilme fırınlarında kullanılan refrakterler arasında önemli bir yere sahiptir. Nurol Teknoloji; aşınmaya dirençli nozul, döküm filtresi, balistik zırh plakalar, döküm potası ve seramik fırın malzemelerinde silisyum karbür bazlı malzemeler kullanılır [46]. Olağanüstü fiziksel özellikleri ile silisyum karbür, aşırı koşullar altında çalışan özel optoelektronik ve elektronik cihazlar için tercih edilen bir malzemedir [43]. Havacılık endüstrisinde aşınma ve erozyona dayanıklı silisyum karbür uygulamalarında taşıma, pompa yağ, pompa malzemeleri, kalıplarda ve yakıt deposunda kullanılır. Ayrıca bilgisayar çiplerinde de, silisyum karbür malzemeler kullanılır. Isı dayanımından dolayı uzay teknolojisinde, yüksek sıcaklık roket meme bağlantılarında, ısı değişim tüplerinde, difüzyon fırını parçalarında kullanılır. Seramik motorlar ve turbosarj bölümlerde SiC uygulamaları deneme merhalesindedir [47]. Uzun ömürlü ucuz ısıtma elemanlarının imalatı, nükleer reaktörlerin yakıt elemanları için kaplama olarak SiC kullanımı ve roket memelerinin üretilmesi için bir bileşen olarak birçok başka uygulama alanı bulunur [43]. SiC kullanışlı bir teknik seramiktir. Yüksek aşınma direnci, yüksek sıcaklık dayanımı, termal şok direnci gibi harika mekanik özelliklere sahip olması aşındırıcılar, metalurji ve refrakter endüstrisinde tercih edilmesini sağlamıştır [45].

4. KOMPOZİT SERAMİKLER

Seramik, metal ve plastik malzeme gruplarından iki veya daha çok malzemenin, yararlı olan özelliklerini tek bir malzeme üzerinde bir araya getirmek, ya da yeni bir özellik ortaya çıkarmak maksadıyla makro seviyede birleştirilmesi sağlanarak oluşturulan malzemelerdir [48].

Yapı içindeki bileşenlerin değişik karakteristik özellikleri kompozit malzeme yapısında birleşir. Bu sebeple kompozit malzemeye ait olan özellikleri bir tek malzemenin yapı bileşenlerinde görülmesi muhtemel değildir. Kompozit malzemelerin amacı mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklerden bir veya birkaçının geliştirilmesidir [46]. Oluşturulan kompozit malzemelerde çoğunlukla takviye malzemesi ve makris olarak iki çeşit malzeme bulundurulur. 1982'de Oak Ridge Ulusal laboratuvarında, Terry Tieg, George Wei, ve Paul Becher, silisyum karbür ve alüminyum oksit viskerleriyle meydana getirdiği kompozit malzemenin son derece kuvvetli olduğu kanıtlandı. Laboratuvarda oluşturulan bu kompozit yalnızca 3 yılda ticari ürün halini almıştır. Greenleaf Ortaklığı ve Ğleri Kompozit Malzemeler Ortaklığı (ACMC) tarafından 1985'te ve silisyum ve alümina karbür viskerle kuvvetlendirilmiş bu kompozit ile yapılan, ticari kesme araçları tanıtılmıştır [40].

4.1. Kompozit Malzemenin Sağladığı Avantajları

-Kolay Şekillendirme: Kompozit malzeme kullanılmasıyla elde edilen kompleks ve büyük parçalar, sadece bir işlemle bir parça halinde kalıplanabilir. Bu da işçilik ve malzemedeki kazanç sağlar.

-Yüksek Mukavemet: Kompozit malzemelerin eğilme ve çekme mukavemetleri, pek çok metalik malzemeye göre çok daha fazladır. Malzemenin kaplama özelliklerinden sebebiyle, kompozit malzemelere istenen bölgede ve yönde gerekli olan mukavemet verilebilir. Böylelikle ucuz ve hafif ürünler elde edilerek malzemedeki tasarruf edilebilir.

-Ateşe ve Isıya Dayanıklılık: kompozitler ısı üretim kat sayısı düşük malzemelerde üretilmiş ise ısıya dayanıklılıkları, yüksek ısıda kullanılabilmesine imkan sağlar. Kompozit malzemenin ısıya dayanımı bazı özel katkı maddeleri ile arttırılabilir

-Elektriksel Özellikler: Uygun olan malzemelerin tercih edilmesiyle, çok üstün elektriksel özellikler taşıyan kompozit ürünler elde edilebilir.

- Titreşim Sönümlenme: Kompozit malzemelerin sünekliği sebebiyle, şok yutabilme doğal titreşim sönümlenme ve özelliği vardır. Böylece çatlak yürüme olayı da engellenmiş olur.

-Kalıcı Renklendirme: Kompozit malzemelere, kalıplama sırasında reçineye eklenen pigmentler sayesinde istenilen renk verilebilir. Bu işlem ekstra işçilik ve masraf gerektirir.

-Kimyasal Etkilere ve Korozyona ve Karşı Dayanıklılık : Kompozit malzemeler, korozyondan, hava etkilerinden ve pek çok kimyasal etkilerden zarar görmezler. Bu özellikleri sayesinde, boru ve aspiratörleri, tekne ve deniz araçları kimyevi madde tankları yapımında güvenle kullanılır [46].

Ayrıca seramik kompozitler; basınç, mekanik dayanım, çarpma dayanımı, çekme, eğilme, yorulma dayanımı, kırılma tokluğu, ısı iletkenliği veya ısı direnç, akustik iletkenlik, aşınma direnci yüksek sıcaklığa dayanıklılık, ses tutuculuğu veya ses yutuculuğu, ağırlık azalması, rijitlik, uzun ömürlü olması gibi özelliklere sahiptir [42].

4.2. Kompozit Malzemenin Dezavantajları

-Lamine edilmiş kompozitlerin malzemelerin özellikleri her zaman uygun değildir, katlar arası düşük kesme dayanım özelliği ve kalınlık açısından düşük dayanıklılığı bulundurulur.

-Hamaddenin pahalı olması : Uçaklarda kullanılacak kalitede karbonun m²'lik kumaşının değeri yaklaşık 50 \$' dır.

-Kompozitler sert malzemelerdir. Bu özelliğinden dolayı kolaylıkla zarar görebilirler, tamir edilmesi yeni sorunlar çıkarabilir.

-Malzemenin kalitesi olması üretim metotlarının kalitesine bağlıdır.

-Malzemelerin kısıtlı raf süreleri vardır. Bazı çeşit kompozitlerin soğutularak saklanmaları ve sıcak kurutulmaları gerekir. Kompozitler tamir edilmeden önce çok güzel temizlenmeli ve kurutulmalıdır. Bazı zamanlarda kurutma yöntemlerinin uzun zaman alması bu durumu zorlaştırabilir [49]. Değişken özelliklerde olası zayıflıklar, düşük tokluk, kırılma uzamanın az olması, analiz yapımındaki güçlükler ve geri dönüşümünün yapılamaması öne çıkan faktörlerdendir [50].

4.3. Si₃N₄/SiC Kompozit Seramikler

Son yarım yüzyılda seramikler, metaller için çok şiddetli olan yüksek sıcaklık, aşınma ve kimyasal saldırı koşulları altında yapısal malzeme olarak kullanılmaya aday malzemeler olarak büyük ilgi görmüştür. Ancak bu seramiklerin yaygın olarak kullanılmasını engelleyen bir özelliği de doğal kırılma dayanımlarıdır. Bu nedenle, mikro yapılarının tasarımı yoluyla seramiklerin kusurlara karşı daha dayanıklı hale getirilmesine yönelik önemli bilimsel çabalar harcanmıştır [1]. Teknolojinin gelişmesiyle yüksek sıcaklık değerlerinde daha iyi performans gösteren malzeme arayışına girilmiş ve Si₃N₄/SiC kompozitler önemli oranda katkı sağlamıştır [3]. Silisyum nitrid-silikon karbür (SiC/Si₃N₄) kompozitleri, benzersiz kimyasal eylemsizlik ve mükemmel mekanik özelliklerin kombinasyonu nedeniyle yüksek sıcaklıktaki yapısal uygulamalarda büyük ilgi görmüştür [51]. Si₃N₄/SiC kompozitlerde nano boyuttaki SiC parçacıklar, Si₃N₄ tane sınırlarında veya matris tanelerinde ikinci bir faz olarak dağılmıştır. Nano yapı kompozit malzemelerin görünüşü, onun mekanik özelliklerinin temel olarak değişeceği hakkında umut verir. Oda sıcaklığından başlayarak 1400°C'ye kadar ve bazı zamanlarda 1400°C'de 1000 MPa üzerinde mükemmel mekanik özelliklere sahip olması ve kırılma dayanımı gibi özelliklere sahip olması sağlanmıştır [2]. Nanoyapılı Si₃N₄/SiC kompozit malzemeler monolitik Si₃N₄ malzemelere göre sürünme direnci ve daha iyi yüksek sıcaklık özellikleri gösterirler. Nano yapı kompozitlerin malzemenin monolitik malzemelere göre başka bir özelliği de, oksidasyon mukavemetinin yüksek olmasıdır. Yüksek kırılma mukavemetine sahip olmasının yanında, 1990'lı yılların başlamasıyla Si₃N₄/SiC nano kompozitlerle çalışmalar yapılarak, 4.10^{-4s-1} gerilme hızında ve 1600°C, %150 çekme uzaması sayesinde süperplastik davranış gösterdiği keşfedilmiştir [3].

4.4. Karbotermal Yöntemle Si₃N₄/SiC Kompozit Toz Üretimi

Si₃N₄ ve SiC; fiziksel, mekanik ve kimyasal özelliklerinden ötürü önemli çalışmalarda kullanılan seramik malzemelerdir. Sinterleme ve sentezleme ve esnasında, Si₃N₄ ve SiC faz kararlılığı göz önünde bulundurulmalıdır. Silisyum nitrürün, silisyum karbürü dönüşümü SiO ve CO/CO₂ gazlarının varlığı ile gerçekleşir. Si-C-N-O sisteminde bulunan Si₃N₄, SiC, Si₂ON₂ ve SiO₂ gibi katı fazlarının kararlı olmasını, gazların kısmi basınçları ve CO/CO₂, SiO, N₂, ve sıcaklık belirler [2].

Literatürde Real ve arkadaşları öğütülmüş pirinç kabuklarından farklı üç kül numunesi hazırlamışlardır. 1. Kül öğütülmüş pirinç kabuğu argon atmosferinde 600°C'de 3 saat pirolizinden elde edilmiştir. 2. Kül öğütülmüş pirinç kabuğu 4 saat boyunca 800 rpm'de bilyalı değirmende öğütülmüştür. Öğütmeden sonra 1 saat boyunca 200°C'de 82 ml 0.2M asit çözeltisi kullanılarak hidrometal reaktöre verilmiş ve 3 saat boyunca argon atmosferin altında pirolize edilmiştir. 3. Kül fosforik asitle aktifleştirilmiş daha sonra 60°C'de havada kurutulmuştur. Hazırlanan her pirinç kabuğu külü tüp fırın içerisine 1gr olacak şekilde yerleştirilmiştir. Karbotermal reaksiyonda gaz karışım miktarı (Ar/N₂) 100 cm³/dk kademeli olarak değiştirilerek ve farklı C/SiO₂ oranlarda (3-5-11.7) 1450°C'de 1 saat tutulmuştur. Her testi gerçekleştirdikten sonra karbon kalıntısı 700°C'de 2 saat uygulanan ısı ile işleme uzaklaştırılmıştır. Sonuç olarak 2 ve 3. olarak öğütülen küllerden ve C/SiO₂ oran 3 ve 5 olan küllerden çoğunluğu α-Si₃N₄ olan, az miktarda β-Si₃N₄ ve β-SiC kompozit sentezlemişlerdir [51].

Literatürde Zawrah ve arkadaşları yaptığı çalışmada pirinç kabuğu külü kullanarak 3 farklı toz hazırlamıştır. Birincisi iri taneli pirinç kabuğu külü (olduğu gibi kullanılmıştır. İkincisi ince pirinç kabuğu külü (elde öğütülmüş), üçüncüsü ise bilyalı öğütülmüştür. Başlangıç küllerinin 6 saat boyunca bilyeli öğütülmesinin nano SiC oluşumu üzerindeki etkisi araştırılmış ve öğütülmeden hazırlananlarla küllerle karşılaştırmasını yapmışlardır. Her numuneden birkaç gram, SiC oluşumu üzerindeki sıcaklığın etkisini incelemek için yani 1450, 1500 ve 1550°C'de 2 saat boyunca farklı sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleştirmişlerdir. Silisyum karbür hazırlama için, silikanın karbona molar oranı 1:3 olarak belirlemişlerdir. Bilyeli öğütülmüş yüzey hazırlama malzemelerinden elde edilen nano SiC'nin parçacık boyutları, öğütülmeden hazırlananlara göre daha küçüktür. İyi kristal nano SiC elde etmek için

optimum ateşleme sıcaklığı 1550°C ve vakumda gerçekleşen reaksiyonun argon atmosferinde gerçekleşen reaksiyondan daha iyi sonuç verdiğini belirtmişlerdir. Pirinç kabuğu küllerinden hazırlanan SiC vakum veya nitrojen atmosferlerinde 1550°C'de pirolizlenmiştir. Pirinç kabuğu külünün 1550°C'de nitrojen atmosferinde SiC/Si₃N₄ nano kompozit oluşumunu gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığının 1550°C olması SiC oluşumunun Si₃N₄ oluşumundan fazla olduğunu sonucuna varılmıştır [52].

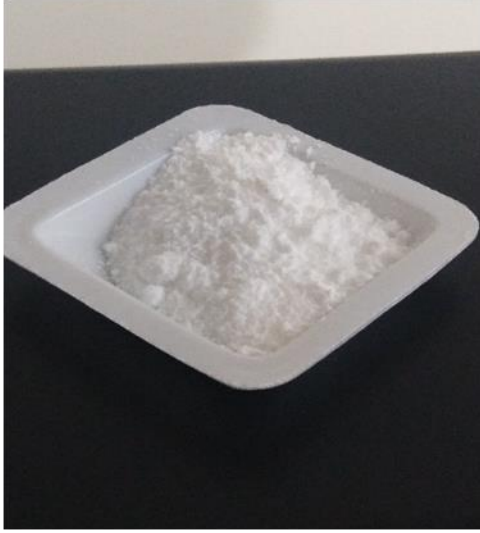
4.5. Si₃N₄/SiC Kullanım Alanları

Si₃N₄ ve kompozitleri türbin kanadı, kesici takım gibi değişik uygulamalarda kullanılır [2]. SiC/Si₃N₄ kompozitlerinin benzersiz özellikleri, nükleer enerji endüstrisi (radyasyon ve sıcaklık direnci), kimyasal ve doğal gaz endüstrileri (kimyasal kararlılık), güç elektroniği (sınırlı kapasitif kayıplar, önemli ileri akımlar ve yüksek ters voltaj), havacılık endüstrisi (düşük yoğunluk) ve otomobil endüstrisi ve refrakter performansının gerekli olduğu uygulamalarda üretim dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılmalarına izin verir [52]. Si₃N₄/SiC kompozitler eşanjör, refrakter ve ısı motoru vb. yüksek sıcaklık uygulamalarında için değerli malzemelerdir [3]. Silisyum nitrür (Si₃N₄) şu anda gaz türbinleri, turboşarjlar ve motor valfleri gibi yüksek gerilimli, yüksek sıcaklıklı uygulamalar için önde gelen seramik malzemedir. Nanofaz SiC'nin Si₃N₄'e dahil edilmesinin mekanik performansı iyileştirdiği gösterilmiştir [1]. Si₃N₄/SiC kompozitleri ayrıca yüksek sertlik, yüksek mukavemet ve yüksek kırılma tokluğu gibi çok arzu edilen özelliklere sahiptir. Sürünme direncinin ayrıca Si₃N₄/SiC kompozitleri kullanarak motor bileşenlerini yapma olanaklarını iyileştirdiği bildirilmiştir [7].

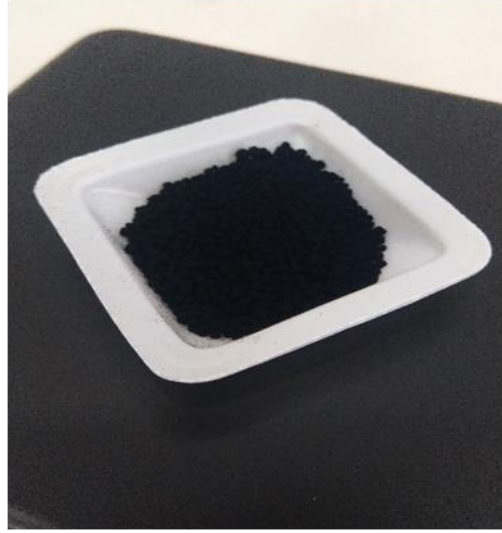
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada; dinamik termokimyasal yöntemiyle $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit toz üretimi için sıcaklık, süre ve farklı stokiometrik oranlarda işlemler gerçekleştirilerek bu parametrelerin üretim üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Üretimin gerçekleştirmek için ana hammadde olarak silisyum oksit (SiO_2) ve indirgeyici karbon karası (C) kullanılmıştır. Hammaddelere ait görüntü Şekil 5.1.'de verilmiştir. SiO_2 olarak Egesil Kimya A.Ş.'den alınan UN2 POWDER kodlu saf hammadde kullanılmıştır. İndirgeyici malzeme amacıyla karbon karası olarak Körfez Petro Kimya'dan alınan yüksek safiyetteki ISAF N-220 kodlu ürün kullanılmıştır. Proseste argon kaynağı olarak Artok'dan temin edilen saf Argon(Ar) gazı kullanılmıştır. Argon gazının yoğunluğu diğer gazlardan daha fazla olduğu bilinmektedir, bu özelliği sayesinde reaksiyon sırasında ortaya çıkan atık gazları (CO, CO_2) kolaylıkla sistemden uzaklaştırabilmektedir. Sistemde azot kaynağı olarak Habaş 'tan temin edilen saf azot (N_2) gazı kullanılmıştır. Karbotermal indirgeme ve nitrüleme işlemi uygulanırken nitrüleme işlemi için, Si_3N_4 oluşumunu sağlayan en önemli bileşen azot gazıdır. Azot ve argon gazının, gaz akış debileri 1lt/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Reaktör dönme hızı 4 dev/dk' dır. Deneysel sürece ait akış şeması Şekil 5.2.'de verilmiştir.

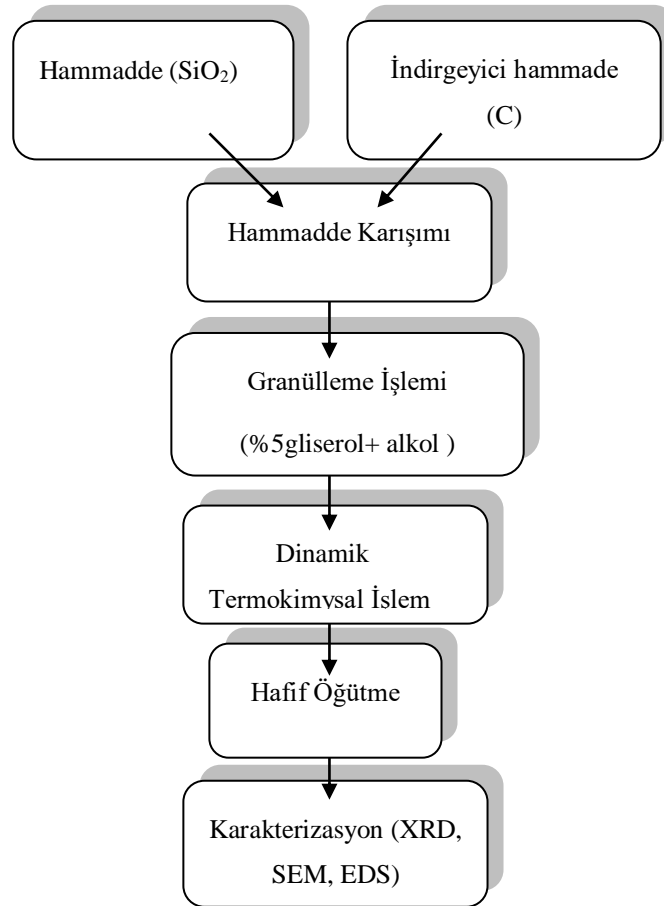


a)



b)

Şekil 5.1. Hammadelere ait makro görüntüler a) SiO₂ b) Karbon karası



Şekil 5.2. Dinamik termokimyasal ile Si₃N₄/SiC toz üretim işlemlerinin iş akış şeması

5.2. Karışım Hazırlama Ve Granülleme İşlemi

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit tozunun dinamik termokimyasal yöntemiyle sentezinin sağlanması için denklem (5.1) ve (5.2)'de verilen reaksiyonlardan yola çıkarak oluşması beklenen tepkime (5.3)'te verilmiştir. Sıcaklık, süre ve stokiometrik oran değişken parametreler olarak belirlenmiştir. Belirlenen kimyasal denklemde C/SiO_2 oranının reaksiyon stokiometrisi 2.25 olduğu görülmektedir. Hazırlanan reçetede, bu oran göz önünde bulundurularak karışımlar hazırlanmıştır. İkinci bileşimde C/SiO_2 oranının reaksiyon stokiometrisi 3'e yükseltilecek değerlendirme yapılmıştır. Karışımları hazırlama aşamasında polipropilen (PP) bir kap kullanılmıştır. Karışımlar PP kap içerisinde zirkonya bilye kullanılarak bilye/toz oranı 5 olacak şekilde kuru ortamda hazırlanmıştır. Elde edilen Kuru karışımlara PP kabın içerisinde %5 gliserol içeren ve saf alkol çözeltisi ile birlikte manuel şekilde granülleme işlemi yapılmıştır. Hazırlanan karışım ile elde edilen granüllerin dinamik termokimyasal işlem öncesi makro görüntüleri Şekil 5.3.'te verilmiştir. Hazırlanan granüller öncelikle ölçüsü 1-3 mm olan eleklerden geçirilmiş, elek altında kalan granüllere dinamik termokimyasal işlemi uygulanmıştır.





Şekil 5.3. Hazırlanan karışımlardan elde edilen granüller ($\text{SiO}_2 + \text{C}$)

5.3. Dinamik Termokimyasal İşlemler

Dinamik termokimyasal işlemini gerçekleştirmek için atmosfer kontrollü olan ve sıcaklığı 1600°C 'ye ulaşabilen Protherm marka, yatay tip bir döner fırın kullanılmıştır. Dinamik termokimyasal prosesi, karbotermal prosesinin geliştirilmesiyle oluşmuştur. Karbotermal prosesinde reaksiyon statik olarak gerçekleşirken dinamik termokimyasal prosesinde DC servo motor (3volt) kullanılarak dişli sistem yardımıyla kendi ekseninde döner konuma getirilmiştir. Kullanılmış olan fırının resmi Şekil 5.4.'te verilmiştir. Hazırlanan granüller grafit bir reaktör içerisine beslenerek alümina tüpün içerisine yerleştirilmiştir. Grafit reaktör reaksiyon başlatıldıktan sonra içine gaz akışını sağlayabilmek için iki ucunda delik bulunan silindirik bir parçadır. Grafit reaktörün resmi Şekil 5.5.'te verilmiştir. Reaktör fırının ısı bölgesi olan tam orta bölümüne sağdan ve soldan desteklenen tıparlarla yerleştirilmiştir. Alümina tüpün döndürülmesi ile içerisindeki grafit reaktörde tüp ile beraber aynı yönde dönmektedir.



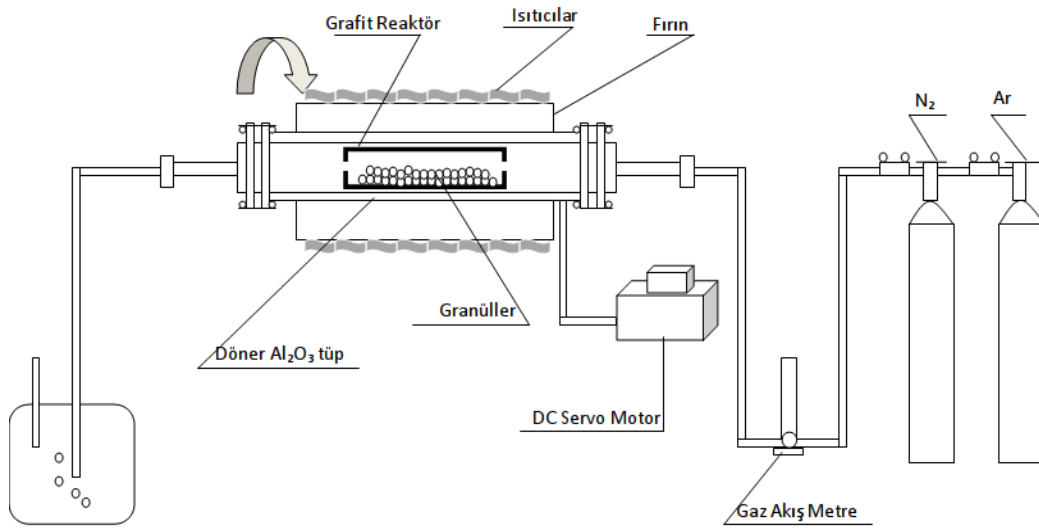
Şekil 5.4. Dinamik Termokimyasal işlemlerin gerçekleştiği fırın



Şekil 5.5. Kullanılan grafit reaktör

Toz üretiminin sağlanması için uygun reçeteye göre hazırlanmış olan granüller, grafit reaktör içerisinde beslenerek Dinamik Termokimyasal işlem uygulanmıştır. Reaktör içerisinde bulunan granüller $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve 4 dev/dk dönme hızında 1lt/dk argon ve azot gaz akışı sağlanarak işleme tabi tutulmuştur. İşleme başlarken verilen argon ve azot gazı debisi akış metre ile ölçülmüştür. Diğer değişken parametreler ise

sıcaklık (1400, 1450, 1475°C, 1500°C), süre (1 ve 2 saat) ve stokiometrik oran ($C/SiO_2=2.25$ ve $C/SiO_2=3$) olarak belirlenmiştir. Dinamik termokimyasal işlemi sırasında, fırının çalıştırılmasıyla beraber alümina tüpün içerisindeki havanın uzaklaştırılması için ilk yarı saat 1lt/dk N_2 gazı verilmiştir. Yarım saatin sonunda fırın $5^\circ C/dk$ ısıtma hızında ve sıcaklığı $900^\circ C$ ulaşmaya kadar gazın debisi 0,5 lt/dk olarak ayarlanmıştır. Fırın sıcaklığı $900^\circ C$ 'ye ulaştığında gaz akış hızı 1lt/dk'ya çıkarılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra fırın soğumaya başlayıp fırın sıcaklığı $1100^\circ C$ 'ye ulaştığında fırının dönme hareketi durdurulup gazın debisi 0,5 lt/dk'ya düşürülmüştür. Fırın ısınırken ve soğutulurken gaz akış debisinin düşürülmesinin sebebi bu sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleşmeyeceğinden gereksiz gaz sarfiyatını önlemektir. Şekil 5.6.'da dinamik fırın ve ekipmanlarının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 5.6. Dinamik Termokimyasal işlemlerinin gerçekleştiği dinamik fırın ve ekipmanlarının şematik gösterimi

Fırın $25^\circ C$ 'ye soğuduğunda reaktör fırından çıkarılarak reaktör içerisindeki granüller alınmıştır. Alınan granüllerin karakterizasyonunun yapılması için agat havanda öğütülmüştür. Şekil 5.7.'de işlem sonrası granüller ve agat havanda öğütülmüş granüller görülmektedir.



a)

b)

Şekil 5.7. Dinamik termokimyasal işlemi sonrası a)granüller b)agat havanda öğütme

5.4. Karakterizasyon İşlemleri

5.4.1. FactSage termodinamik yazılım

Deneysel çalışmalara başlamadan önce proses parametrelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için hazırlanan reçetelerin termodinamik hesaplamaları Factsage 7.0 programı ile yapılmıştır. Bu program, çözüm veritabanlarına ulaşan bir takım bilgi ve değişik saf maddeler, işleme modülü ve hesaplamalardan oluşur. FactSage, hidrometalurji, pirometalurji, malzeme bilimi, elektrometalurji, korozyon, jeoloji yanma, seramik, cam teknolojisi gibi konularda çok fazla endüstriyel, akademik ve resmi kullanıcıya sahiptir. Lisansüstü ve uluslar arası araştırma ve öğretim alanlarında kullanılmaktadır. Bu program ile binlerce bileşiğin termodinamik veri tabanlarına erişimin sağlanmakta ve yüzlerce sıvı ve katı oksit çözeltileri, metal, sulu çözeltiler, erimiş ve katı tuz çözeltileri gibi çözümleri değerlendirilmiş ve en iyi sonuç alınmış veritabanlarına erişilebilir [14].

FactSage, programında bulunan ve gelişmiş Gibbs Enerji hesaplamaları ve karmaşık modellemeler kullanılarak, çok değişik türdeki çok fazlı, çok bileşenli malzemeler için çeşitli grafik ve tablo modları sunar. FactSage programı kullanım için bulunan termodinamik veriler, dünyadaki organik olmayan sistemler için en geniş biçimde değerlendirilmiş ve en iyi sonuç veren termodinamik veri tabanlarını oluşturur.

Hemen hemen bütün malzemelerin yelpazesini içine alır. Yayınlanmış faz diyagramı ve termodinamik donelerinin 40 yıldan fazla süren, uluslararası uzmanların eleştirel değerlendirmesinin ardından geliştirilmiştir. Veritabanları, en güvenilir ve yeni değerlerinde eklendiğinden emin olmak için daima güncellenir [4].

5.4.2. X Işınları difraksiyonu (XRD) analizi

X-Işını Kırınımı metodu (XRD), ayrı ayrı her kristalin fazın kendine has atomik dizilişlerine bağlı olarak X-ışınlarının karakteristik bir düzen ile kırılması temeline dayanır. X-ışınları kristal yapıya sahip olan bir malzemeye çarptırıldığında kristal Bragg Kanununu (denklem 5.4) sağlayan düzlemlerde atomlar sayesinde kırınımına uğrayarak ve 2 theta açısında yansımaları sağlanır.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta \quad (5.4)$$

Bu denklemde; n Bragg yansıma düzeyini gösterir. Birçok yapılan hesaplamalarda eşit alınır. λ kullanılan X-ışınlarının dalga boyunu (yaygın olarak kullanılan Cu-K α ışınımı için, $\lambda = 1,544 \text{ \AA}$), Θ , X-ışın demetinin geliş açısını ve d kafes düzlemleri arası uzaklığı ve gösterir. Bilinen tüm malzemelerin XRD analiz sonuçları dikkate alınarak hazırlanmış kartları (JCPDS) bulunmaktadır. Hazırlanan bu kartlarla karşılaştırma yapılarak, malzeme içerisinde bulunabilecek fazlar ve tahmini olarak onların miktarları saptanır [53].

Bu çalışmada kullanılan hammaddelerin ve Dinamik termokimyasal işlemi sonrasında elde edilen kompozit tozların içeriğinde bulunan fazların belirlenmesi için Rigaku D/Max-2200/PC markalı X-ışını difraktometre cihazıyla 2°C/dk hızla, 10-90° açı aralığında Cu-K α radyasyonu ($\lambda=1,544 \text{ \AA}$) kullanılarak XRD analizleri yapılmıştır.

5.4.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve enerji dispersif spektrometre (EDS) analiz

Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) oluşan görüntü, yüksek gerilim ile hızlandırılmış elektronların malzeme üzerinde bir noktada toplanması, bu elektron demetinin malzemenin yüzey kısmında taratılması esnasında malzemenin ve elektron atomlarının arasında oluşan değişik girişimler sonrasında ortaya çıkan oluşumun uygun algılayıcılarda birikmesi ve sinyal kuvvetlendiricilerden geçirildikten sonra katot ışınlarının tüpünün ekranına iletilmesi ile elde edilir. Gelişmiş sistemlerde,

algılayıcıdan gelen sinyal dijital sinyallere çevrilip bilgisayar ekranına verilir. Ayrıca elektron demeti ve malzeme atomları arasında elastik olmayan adımlar sonucunda malzemede sürekli ışınlar ve karakteristik X-ışınları meydana gelir. Dalga boyu, karakteristik ışınlar, veya enerji dağılımlı X-ışını analitik sistemlerde dikkate alındığında, malzemenin kimyasal bileşimi konusunda bilgi verir. Malzemelerin mikro ve yüzey yapısı gözden geçirildiğinde kullanılan en önemli makine taramalı elektron mikroskobudur. Bu makinelerde belirli bir nokta 50.000 gibi yüksek miktarda büyütme yapılabilmektedir. Malzemenin yüzeyinde oluşabilecek her çeşit yapı, noktasal bazda faz dağılımı, kimyasal analiz tane dağılımı, elementel dağılım gibi birçok çözümlenmeler yapılabilir [15]. SEM'e bağlı, dalga boyu dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (WDS) ve enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS) ve ile yarı kantitatif veya kantitatif analiz yapmak mümkündür. SEM, yeni olarak kabul edilir bir makine olmakla beraber malzeme araştırmalarında, hasar analizi, malzeme geliştirme, kalite kontrol gibi amaçlarla geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir [11]. Kullanılan hammaddeler ve Dinamik termokimyasal işlem ardından elde edilen ürünlerin morfolojilerinin, partikül boyutunun, karakterizasyonu ve elementel analizlerinin yapılabilmesi için EDS donanımlı JEOL JSM-6060 LV markalı SEM cihazı kullanılmıştır. Kullanılan taramalı elektron mikroskop cihazı Şekil 5.8.'de verilmiştir.



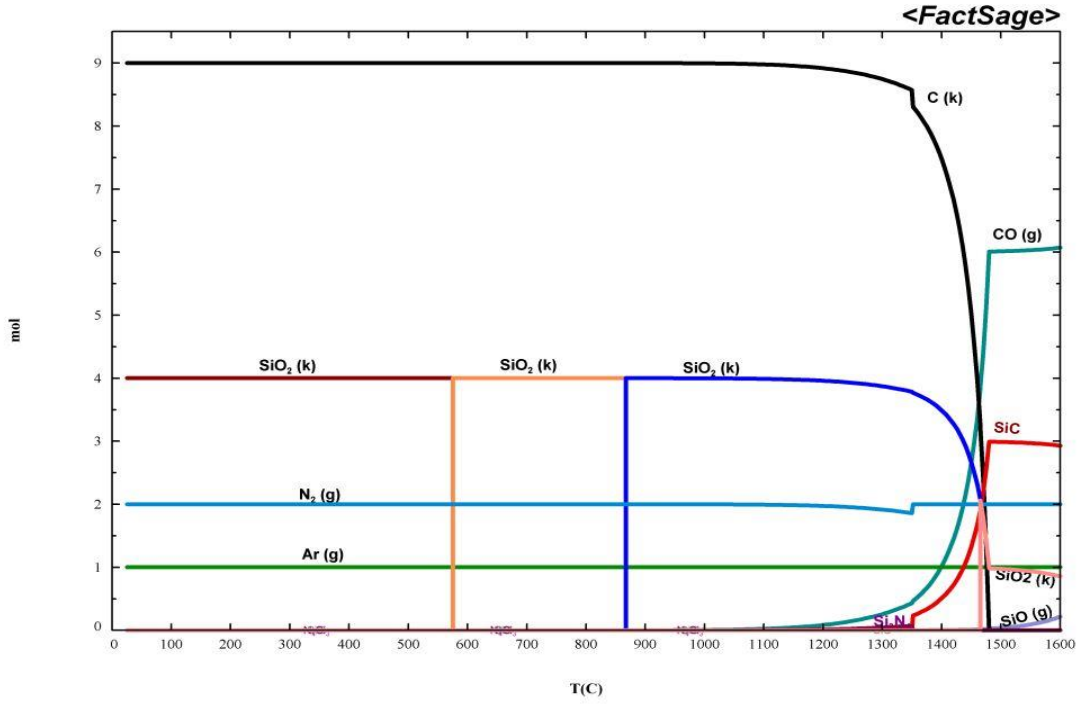
Şekil 5.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

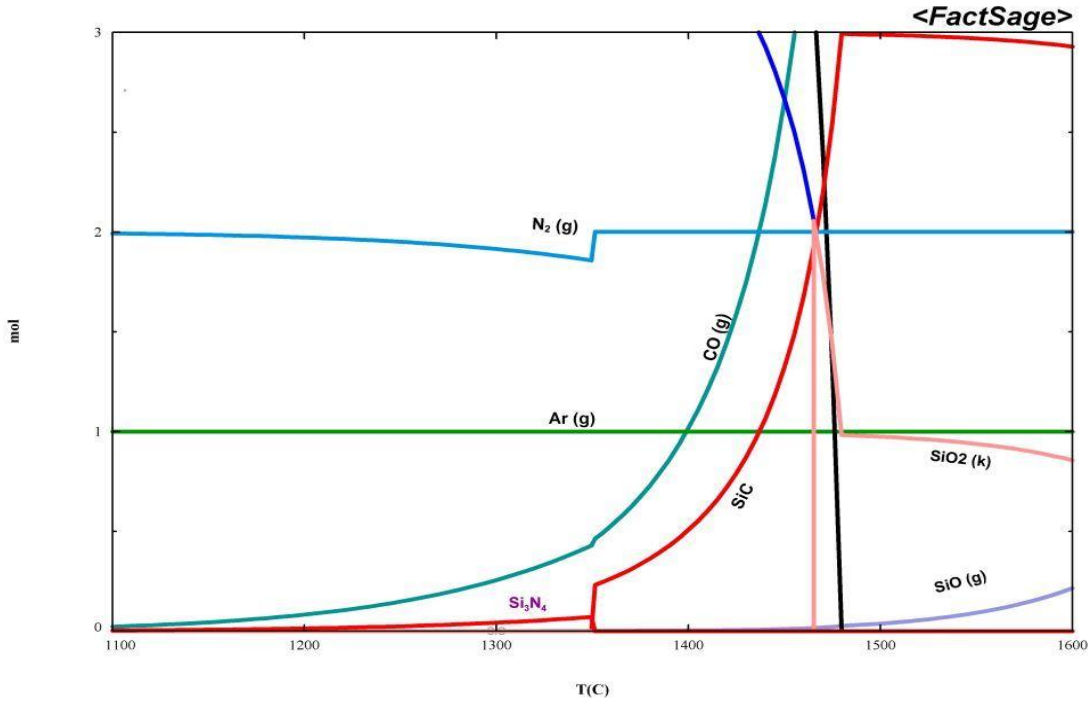
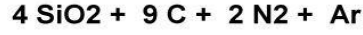
6.1. Teorik Çalışma Ve Termodinamik Modelleme

Deneysel çalışmalara başlamadan önce Factsage 7.0 programı ile; oluşması beklenen reaksiyonların, termodinamik hesaplamalarını, gibbs serbest enerjisi, oluşabilecek ürünleri ve miktarlarını, hazırlanan numunelerin oluştukları sıcaklıkları hesaplayan ve sonuçları tablo ve grafik halinde veren bir yazılımdır. Factsage 7.0 yazılım programı ile bu tez çalışmasında üretilmesi tasarlanan $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit tozunun üretiminin sağlanabilmesi için gerekli olan koşullar incelenmiştir.

Şekil 6.1. ve 6.2.'de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit tozun üretimi için kullanılmış olan başlangıç hammaddeleri SiO_2 ve C toz karışımından oluşan $4\text{SiO}_2+9\text{C}$ bileşiminde gerçekleşen reaksiyon için Factsage programı ile çizilmiş mol-sıcaklık grafikleri verilmiştir. Şekil 6.1.'deki grafik incelendiğinde SiO_2 'nin 580°C ve 880°C 'de polimorfik bir dönüşümleri görülmektedir. Grafiğe göre başlangıç hammaddesi SiO_2 'nin N_2 gazı ile reaksiyonu sonucunda 1100°C 'de Si_3N_4 oluşmaya başladığı görülmektedir. 1350°C 'de SiC oluşmaya başladığı dönüşümünü 1600°C tamamladığı görülmektedir. Grafiğe göre tepkime sonucunda 0,3 mol Si_3N_4 ve 3 mol SiC'ün üretildiği anlaşılmaktadır. C'ün ise 1150°C 'de azalmaya başlayıp yaklaşık 1480°C 'de tükendiği görülmektedir.

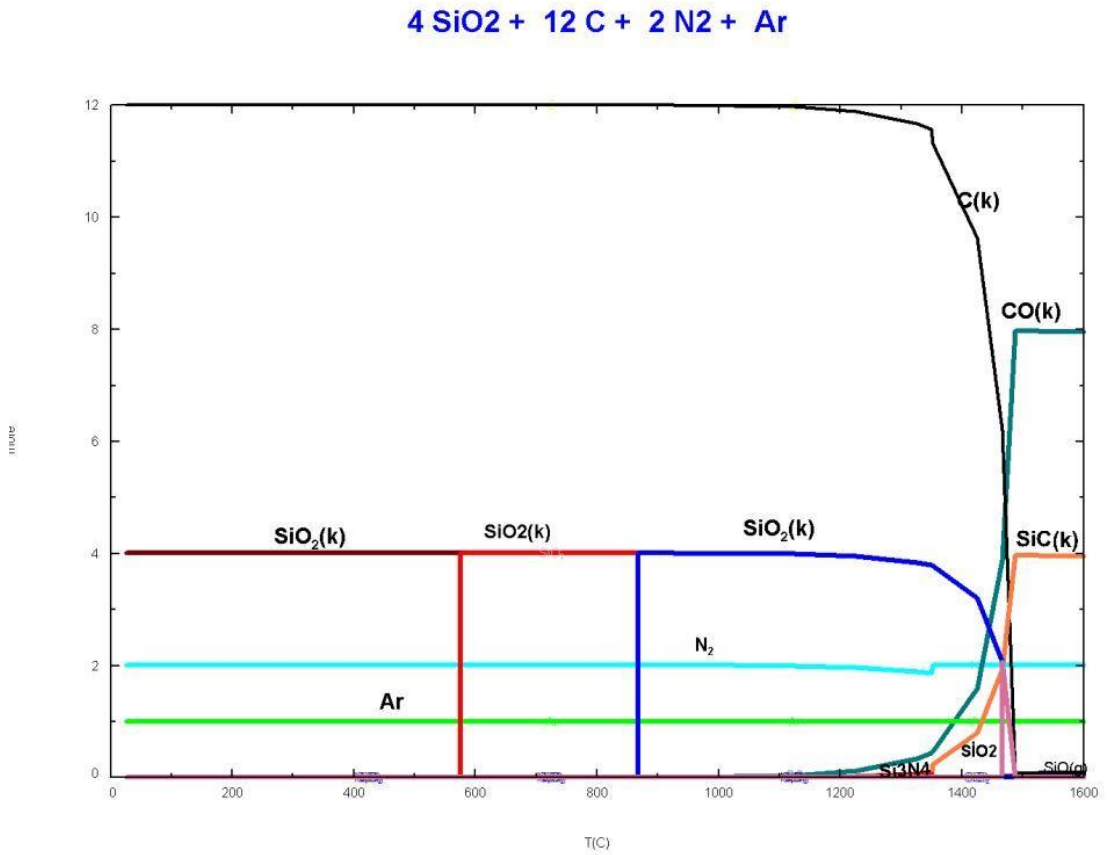


Şekil 6.1. 1 atm basınçta $4\text{SiO}_2+9\text{C}$ olan 1 mol Ar ve 2 mol N_2 gazı altındaki mol-sıcaklık grafiği

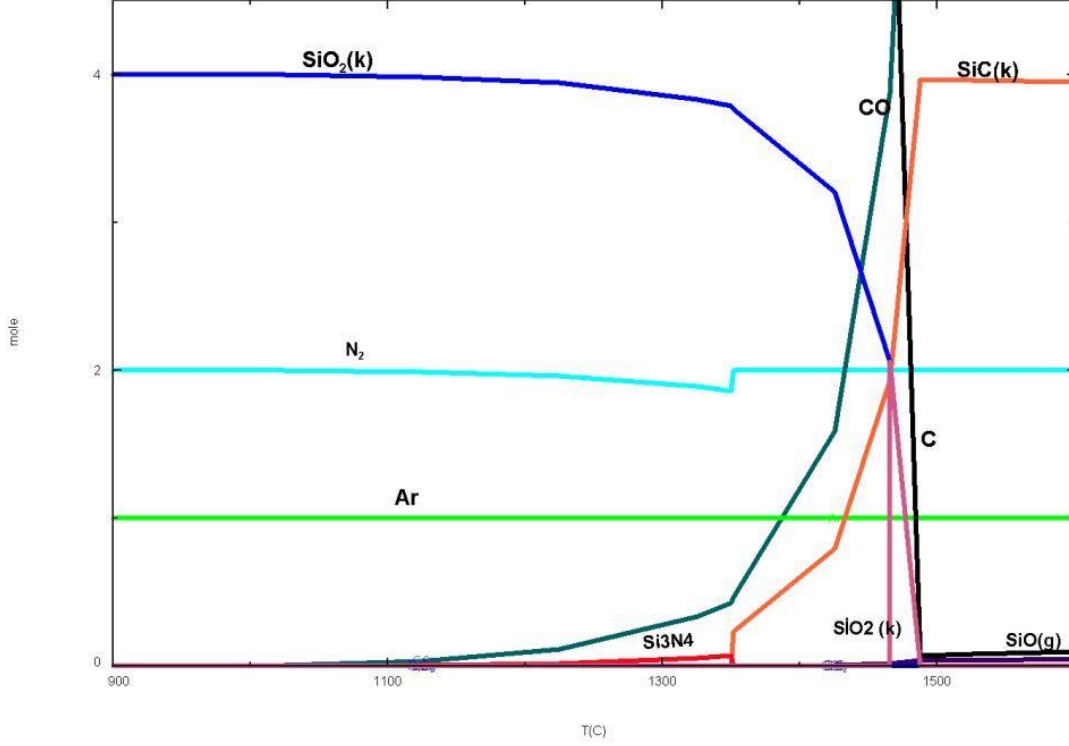


Şekil 6.2. 1 atm basınçta $4\text{SiO}_2+9\text{C}$ olan 1 mol Ar ve 2 mol N_2 gazı altındaki mol-sıcaklık grafiği (yakın)

Şekil 6.3. ve 6.4.'de Si_3N_4 /SiC kompozit tozun üretimi için kullanılan başlangıç hammaddeleri SiO_2 ve C tozlarından oluşan $4\text{SiO}_2+12\text{C}$ bileşiminde gerçekleşecek reaksiyon için Factsage programı ile çizilmiş mol-sıcaklık grafikleri verilmiştir. Grafikler incelendiğinde 1100°C 'de Si_3N_4 'ün SiC oluşumunun ise 1350°C 'de başlayıp 1600°C 'de dönüşümü tamamladığı görülmektedir. Bu grafikte SiC üretiminin 4 molden fazla olduğu görülmektedir. Grafikten görüleceği üzere Stokiyometrik oranı arttırmak sadece SiC oluşum miktarını arttırmıştır. Bu nedenle çalışmalar için 2.25 değerini veren stokiyometrik C/SiO₂ oranı optimum parametre olarak kabul edilmiş ve bu oran için diğer parametreler incelenmiştir.

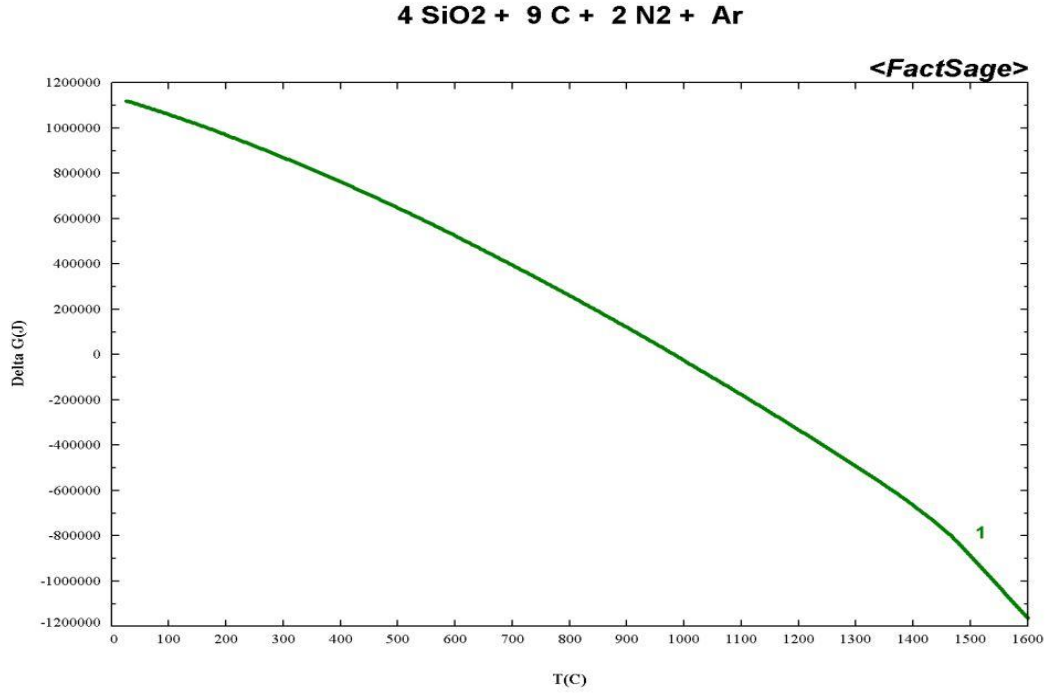


Şekil 6.3. 1 atm basınçta $4\text{SiO}_2+12\text{C}$ 1 mol Ar ve 2 mol N_2 gazı altındaki mol-sıcaklık grafiği

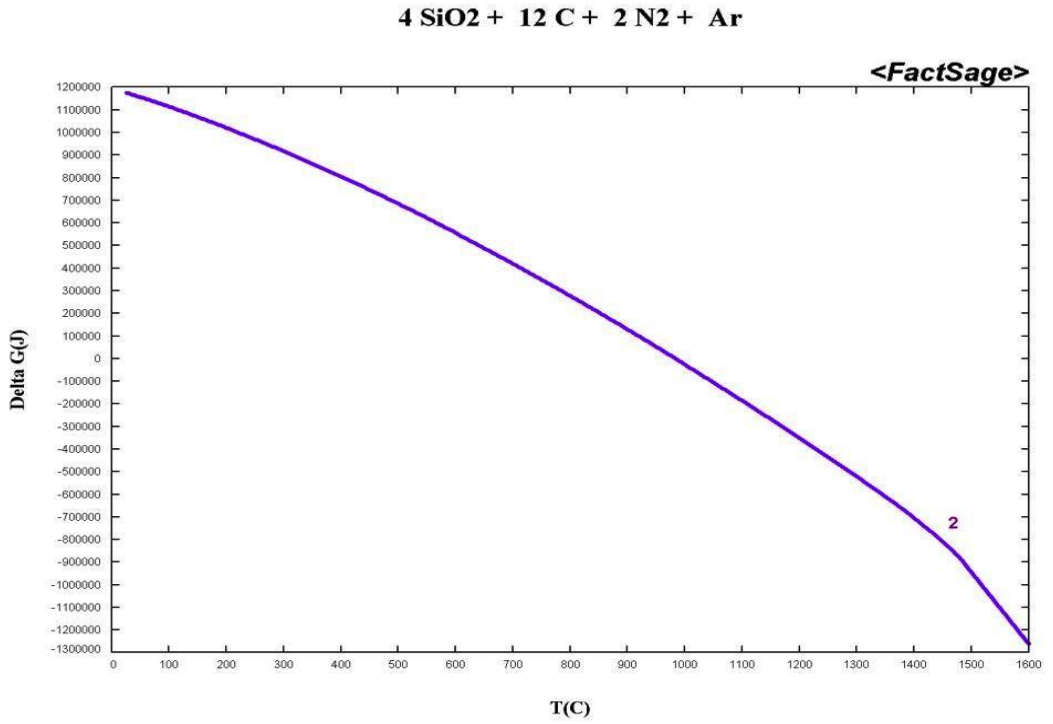


Şekil 6.4. 1 atm basınçta $4\text{SiO}_2+12\text{C}$ 1 mol Ar ve 2 mol N_2 gazı altındaki mol-sıcaklık grafiği(yakın)

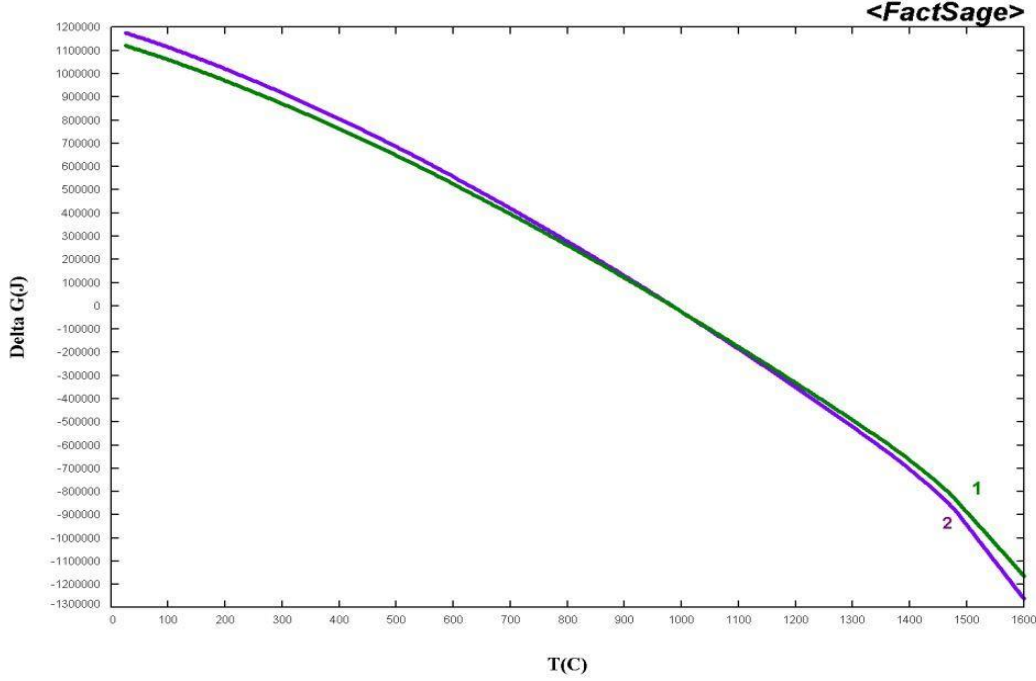
Farklı stokiometrik oranlardaki $4\text{SiO}_2+9\text{C}$ ve $4\text{SiO}_2+12\text{C}$ bileşimler için FactSage yazılımında sıcaklığa bağlı şekilde hesaplanan serbest enerji (G-T) değişimi Şekil 6.5. ve 6.6.'te verilmiştir. Diyagramdan anlaşılacağı üzere reaksiyon yüksek sıcaklıklarda ekzotermiktir. Yani reaksiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli serbest enerji değeri negatiftir. 1500°C 'de $4\text{SiO}_2+9\text{C}$ olan bileşim için serbest enerji $-88 \times 10^4 \text{J}$ ve $4\text{SiO}_2+12\text{C}$ bileşim içinse $-92 \times 10^4 \text{J}$ 'dür. Her iki bileşimin $\text{SiO}_2+9\text{C}(1)$ ve $\text{SiO}_2+12\text{C}(2)$ karşılaştırılmalı (G-T) grafiği Şekil 6.7.'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde iki bileşimin serbest enerjileri arasında çok büyük bir fark olmadığı görülmektedir.



Şekil 6.5. 4SiO₂+9C bileşimi için serbest enerji (G)-sıcaklık (T) ilişkisi



Şekil 6.6. 4SiO₂+12C bileşimi için serbest enerji (G)-sıcaklık (T) ilişkisi

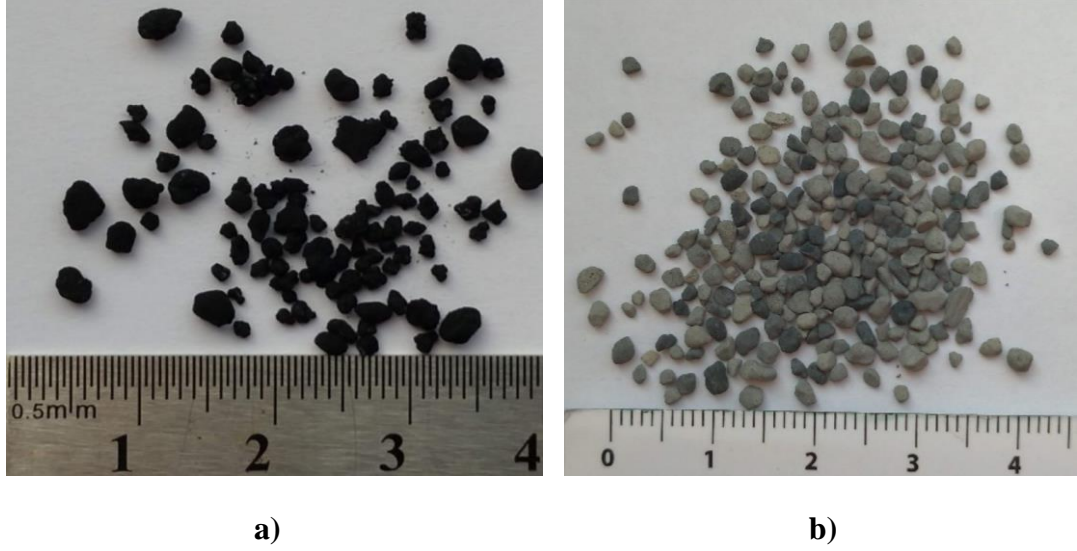


Şekil 6.7. $4\text{SiO}_2+9\text{C}$ ve $4\text{SiO}_2+12\text{C}$ bileşimleri için karşılaştırmalı serbest enerji- sıcaklık (T) ilişkisi

6.2. Dinamik/Termokimyasal Yöntem İle $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Kompozit Toz Üretimi

6.2.1. XRD analizi sonuçları

Bu çalışmada dinamik termokimyasal yöntem ile $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit toz üretimi ile ilgili üretimler gerçekleştirilmiş ve ulaşılan tüm sonuçlar bu bölümde sunulmuştur. Dinamik termokimyasal işlem öncesi ve işlem sonrası granüllere (%5 gliserol+alkol) ait ürünlerin görüntüleri Şekil 6.8.'de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde dinamik termokimyasal işlem sonrası, reaksiyon ürünlerinde renk değişimi olduğu, aynı zamanla ürünlerin şekil ve formlarını koruduğu görülmektedir. İşlem sonrası elde edilen ürünler, XRD analizleri öncesinde agat havan içerisinde hafif olacak şekilde öğütülmüştür. (Şekil 5.7).



Şekil 6.8. Hazırlanan SiO_2+C karışımlarından elde edilen granüllerin makro görüntüleri;(a)dinamik termokimyasal işlem öncesi,(b)dinamik termokimyasal işlem sonrası

Bu tez çalışmasında Dinamik termokimyasal yöntem ile $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit tozunun üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla reaktör dönme hızı 4dv/dk olmak üzere farklı sıcaklıklarda işlemler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar incelenmiştir. İlk olarak 1400°C 'de 1 saat süre ile 1lt/dk N_2 gaz akışı sonrasında 1500°C 'de 1 saat süre ile 1 lt/dk Ar gaz akışı altında iki kademeli işlem uygulanmıştır. Burada olması beklenen ilk kademede daha düşük sıcaklıkta oluşacağı bilinen [9,4] Si_3N_4 'ün meydana gelmesi, ikinci kademede ise Ar gazı ortamında SiC'ün oluşmasıyla kompozit toz üretimini sağlanmasıdır. Bunun için aynı işlem parametrelerinde sadece ilk işlem basamağının sıcaklığı 1400°C , 1450°C , 1500°C olacak şekilde toplam 3 deney yapılmış ve bu parametrelerin oluşum üzerine etkisi incelenmiştir. Dinamik termokimyasal işlemleri sonrasında elde edilen ürünlerin XRD sonuçları Şekil 6.9.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

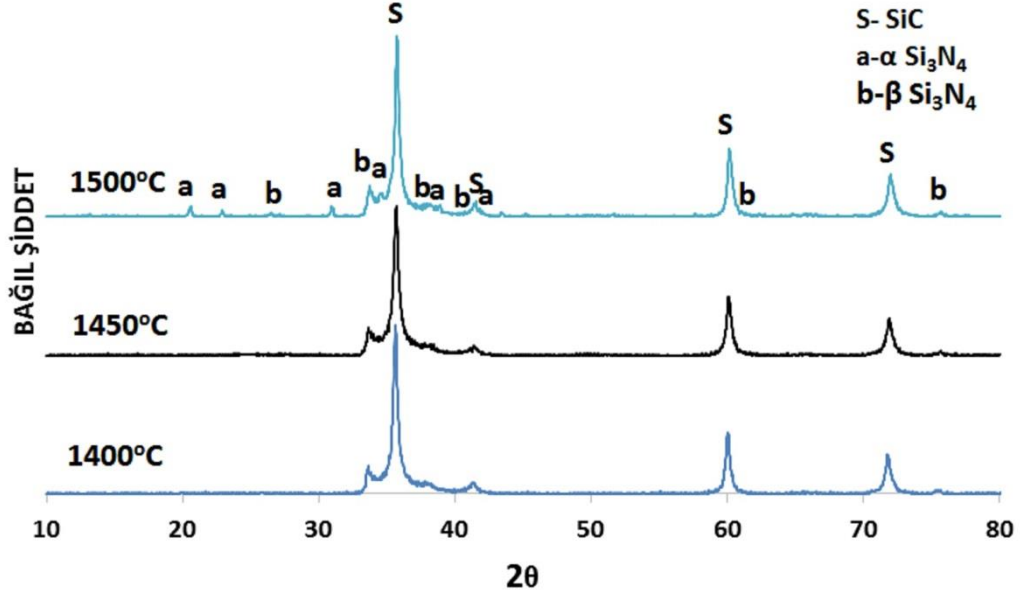
Bu sonuçlara göre çalışılan tüm üretim sıcaklıklarında yapı içerisinde α - β Si_3N_4 ve SiC dışında başka faz görülmemektedir. Fakat sonuçlarından açıkça görüldüğü gibi 1400°C 'de yeteri kadar Si_3N_4 dönüşümü oluşmamış ve üretim sıcaklığı sırasıyla 1450°C ve 1500°C 'ta yükseltilmiştir. Sıcaklığın 1450°C 'ta yükseltilmesiyle yapı içerisinde yeni α - β Si_3N_4 pikleri oluşmuştur. Artan sıcaklıkla ile reaksiyon dönüşümünde artış olduğu görülmektedir. 1500°C sıcaklıkta ise Si_3N_4 fazlarında artış olmasının yanında SiC pik şiddetlerin de arttığı görülmektedir. SiC piklerinde

meydana gelen bu artış ile 1500°C ve üzerinde β - Si_3N_4 'lerin bir kısmı SiC'e dönüşmüştür.

Literatürde Li ve ark. Yaptığı deneysel çalışmalarda [30] indirgeyici olarak organik karbon kaynağı ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve reaktanlar (HNO_3 ve $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), kullanarak bir beher içerisinde karıştırmış daha sonra önceden hazırlanmış SiO_2 tozu, $\text{SiO}_2:\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nun mol oranı 2:1 olan behere ilave etmiştir. Elde ettiği karışımı 350°C de 0,5 saat ısıl işleme uygulayarak ve gözenekli bir yapı elde etmiştir. Hazırlanan gözenekli yapı N_2 gazı altında farklı reaksiyon sıcaklıklarında (1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C, 1550°C, 1600°C) yapılan çalışmalarda Si_3N_4 elde etmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 1450°C çıktığında α - Si_3N_4 'ün yanında az miktarda $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ sentezlendiğini belirtmiş ve reaksiyon sıcaklığı 1500°C'de β - Si_3N_4 , 1550°C'de ise SiC oluştuğunu raporlamıştır. Sıcaklığın artması SiC oluşumunu desteklediğini belirtmişlerdir.

Koç ve kaza çalışmalarında [54] silika dumanı ve hidrokarbon gaz (C_3H_8) kullanarak N_2 atmosferinde Si_3N_4 tozu ürettiklerini raporlamışlardır. Yaptıkları çalışmada farklı reaksiyon sıcaklıklarında (1100, 1200, 1300, 1400, 1500 ve 1600°C) 5 saat süreyle elde ettikleri analiz sonucunda Si_3N_4 oluşumunun 1400°C'de başlayıp, 1500°C'de ise dönüşümün tamamlandığını belirtmiştir. 1500°C'nin üzerindeki sıcaklıkların SiC oluşumunu desteklediğini ve reaksiyon hızını arttırmak için reaksiyon sıcaklığını daha fazla arttırmadığını açıklamıştır.

Arık yaptığı çalışmada [29] sepiyolit hammadesi ve karbon karası kullanarak N_2 atmosferinde farklı reaksiyon sıcaklıklarında analizler yapmıştır. Karbotermal proses ile Si_3N_4 sentezinde 1450°C'nin önemli bir sıcaklık olduğunu reaksiyon sıcaklığının artması ile SiC oluşma eğiliminin arttığını bildirmiştir. Yapılan literatür taraması ve deneysel çalışmalar benzer sonuçlar göstermiştir.



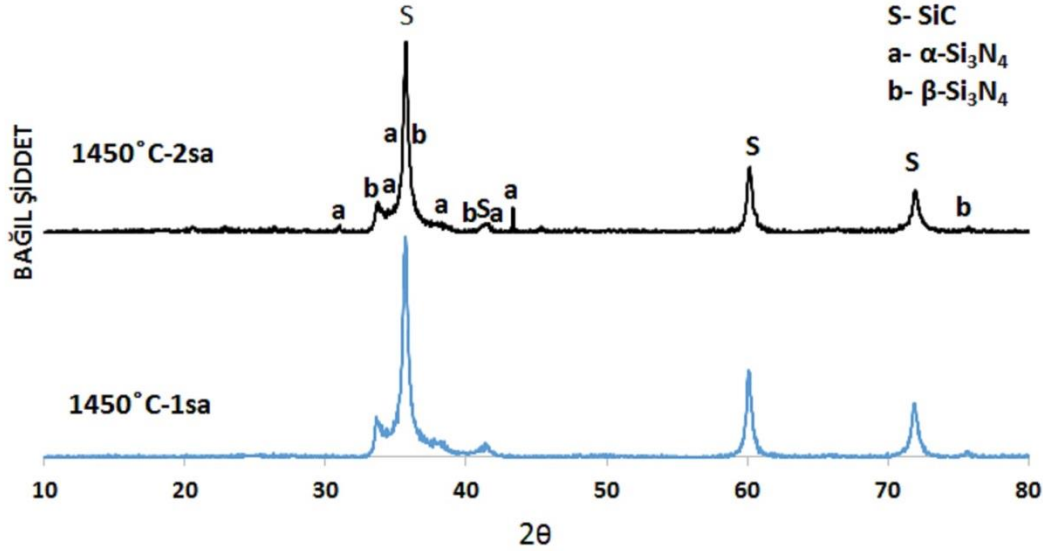
Şekil 6.9. 1400°C-1450°C-1500°C-1sa N₂ ve 1500°C-1 sa Ar atmosferinde dinamik termokimyasal işlem sonrasında elde edilen XRD analizleri

Bu çalışmada düşük maliyetli ve kolay bulunan silisyum oksit+karbon hammaddesinden ekonomik şekilde üretilecek stratejik öneme sahip ve oldukça pahalı Si₃N₄/SiC kompozit tozu üretebilmek ve dinamik termokimyasal yöntemi ile yapılacak olan deneylerle optimum şartların belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla önemli olan parametrelerden biride reaksiyon için gerekli sürenin belirlenmesidir. Bu çalışmada reaksiyonun ilk kademesinde 4dv/dk reaktör dönme hızı ile 1450°C sıcaklıkta farklı sürelerde (1 ve 2 saat) 1 lt/dk azot gazı altında ve reaksiyonun ikinci kademesi olan 1500°C’de (1 saat) 1lt/dk Ar gazı altında dinamik termokimyasal işlem uygulanmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen ürünlerin XRD sonuçları Şekil 6.10.’de karşılaştırılmıştır. 1450°C’de 1 saat uygulanan işlem sonunda Si₃N₄ dönüşümünün çok az olduğu görülmektedir. Reaksiyon süresinin 2 saate çıkarılmasıyla birlikte yeni α-β Si₃N₄ piklerinin oluştuğu var olan Si₃N₄ piklerinin de şiddetinin arttığı görülmektedir.

Literatürde Gelen [27] dinamik karbotermal prosesi kullanarak SiO₂ başlangıç hammaddesini indirgeyici olarak propan (C₃H₈ :% 0,99) kullanarak azot ve amonyak (N₂ : % 74,25 NH₃ : %24,75) atmosferinde nitrülemiş, 10dk ve 1 saat reaksiyon sürelerinde dönüşüm elde etmiştir.

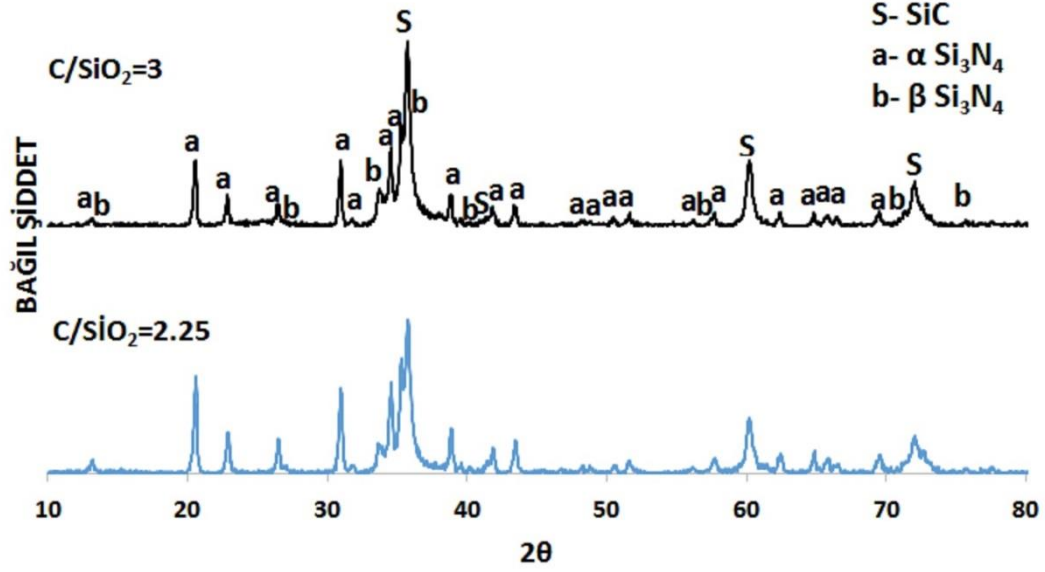
Literatürde Kocaman [3] karbotermal indirgeme yöntemini kullanarak SiO₂+C başlangıç malzemesini N₂ atmosferinde nitrülemiş, 1, 2 ve 3 saat reaksiyon

sürelerinde dönüşüm elde etmiştir. Her iki çalışma sonucunda da bu tez çalışmasına benzer olarak reaksiyon süresi arttıkça dönüşüm artmıştır.



Şekil 6.10. 1450°C’de 1 ve 2 saat N₂, 1500°C’de 1 saat Ar atmosferinde dinamik termokimyasal işlem sonrasında elde edilen XRD analizleri

Üretim parametrelerinin etkisi incelenirken bu bölümde dinamik termokimyasal işlemin C/SiO₂ molar oranının sürece etkisinin belirlenebilmesi için iki kademe gerçekleşen bu reaksiyonlarda farklı stokiometrik oranlarda üretim yapılmıştır. Bu çalışmanın ilk kademesinde 1450°C’de 2 süre ile 1 lt/dk gaz akışı sağlanarak N₂ atmosferinde ve ikinci kademesinde 1450°C’de 2 saat süre ile 1lt/dk gaz akışı sağlanarak Ar atmosferinde yapılan dinamik termokimyasal işlem sonunda elde edilen ürünlerin XRD sonuçları Şekil 6.11.’de sunulmaktadır. Elde edilen ürünlerin sonuçları incelendiğinde C/SiO₂ oranı 2.25 iken α-Si₃N₄ yanında bir miktar β-Si₃N₄ olduğu ve SiC oluşumlarının da bulunduğu görülmektedir. C/SiO₂ oranı 3’e yükseltildiğinde ise çok büyük bir farklılık olmamasının yanında SiC fazına ait pik şiddetlerinde az miktarda artış olurken, α-β Si₃N₄ fazına ait pik şiddetlerinde bir miktar azalma olduğu görülmektedir. Sisteme dahil edilen fazla karbonun SiC oluşumunu destekleyerek dönüşümü arttırdığı görülmektedir. Dolayısıyla stokiometrik oranın 2.25 olması halinde istenilen Si₃N₄/SiC oluşumu elde edilebilmiş ve bundan sonraki çalışmalarda bu stokiometrik oran ile dinamik termokimyasal işlemler uygulanmıştır.



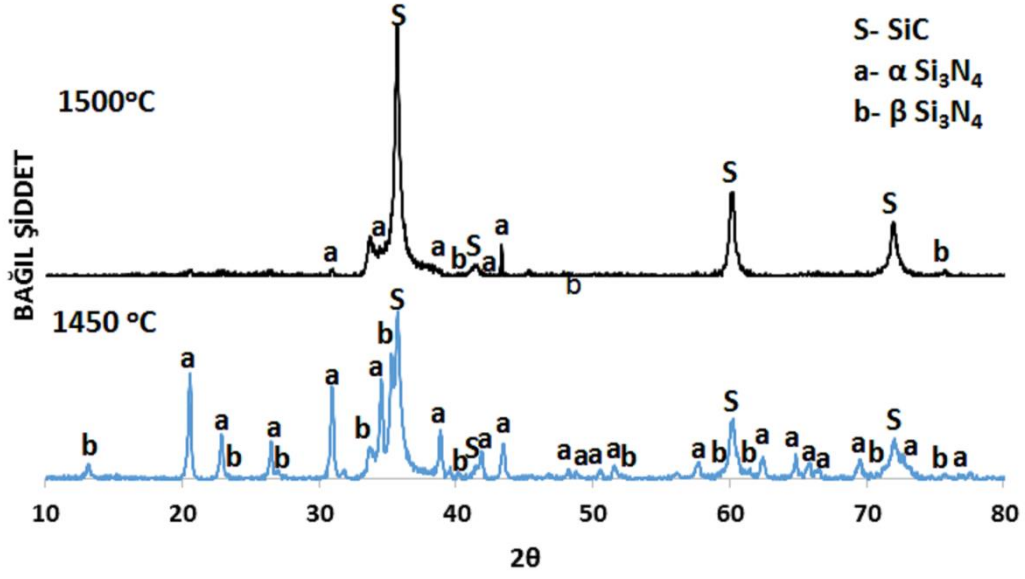
Şekil 6.11. C/SiO₂ oranı 2.25 ve 3 olan numunelerin dinamik termokimyasal işlem sonrası XRD analizleri

Stokiyometrik oranın belirlenmesinden sonra Si₃N₄/SiC kompozit tozunun üretilmesi için iki kademede gerçekleşen dinamik termokimyasal prosesin ikinci kademesi olan SiC reaksiyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Literatürde karbotermal indirgeme tekniği kullanılarak SiO₂'nin SiC'e dönüşümünün gerçekleştiği sıcaklığın 1400°C-1600°C arasında olduğu belirtilmiştir [1]. Bu sebeple ve FactSage verileri de dikkate alınarak bu çalışmanın SiC üretimi kısmında üretim sıcaklıkları 1400°C-1600°C arasında seçilmiştir. SiO₂ tozu ile hazırlanan reçeteye göre belirlenen stokiyometrik orandaki karbon karıştırılarak hazırlanmış olan granüller reaksiyonun ilk kademesi Si₃N₄ üretimi için 1450°C'de 2 saat 1lt/dk N₂ gaz akışı altında ve reaksiyonun ikinci kademesi olan SiC üretimi için farklı sıcaklıklarda (1450°C-1500°C) 1 saat 1lt/dk Ar gaz akışı altında termokimyasal işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen ürünlerin XRD sonuçları Şekil 6.12.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu sonuçlara göre çoğunluğu α - Si₃N₄ olmakla beraber β - Si₃N₄ ve SiC fazlarının oluştuğu görülmektedir. Sıcaklığın 1500°C'ye yükseltilmesiyle SiC pik şiddeti artmış ve Si₃N₄ oluşumlarında azalma meydana gelmiştir. Burada amaç, SiC oluşum parametrelerinin incelenmesi ile ikinci kademe işlem sıcaklığının belirlenebilmesidir. İkinci işlem basamağının sıcaklığının 1450°C olmasıyla ilk kademede elde edilen Si₃N₄ fazlarının korunduğu ve aynı zamanda SiC oluşumlarının da meydana geldiği görülmektedir. Ancak sıcaklık artırılıp 1500°C'ye yükseltildiğinde SiC fazının artmasının yanında Si₃N₄ fazlarının da azaldığı

belirlenmiştir. Burada amaç $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit tozunun üretilmesi olduğu için her iki fazın da yapıda mümkün olduğunca eşit miktarda oluşması istenmektedir. Ayrıca literatürde Weimer ve ark. [1] reaksiyon sıcaklığı arttıkça SiC dönüşümünün hızlandığını raporlamışlardır. Sıcaklığın artması yapıda bulunan silisyumun karbürlenmesini kolaylaştırmış ve bundan dolayı Ar atmosferinde daha fazla SiC oluştuğu söylenebilir. Dolayısıyla ikinci kademe işlem sıcaklığının 1450°C olmasının uygun olduğu düşünülmektedir.

CENG ve ark. [45] yaptıkları çalışmada serpantin atığından ekstrakte edilen amorf silika kullanarak karbotermal yöntemle iki adımda SiC üretmeyi amaçlamışlardır. Önce 6 mm boyutundaki atık serpantin çekiçli değirmende öğüttükten sonra partikül boyutu 0.8 ila $418\ \mu\text{m}$ boyutunda numuneler elde etmişler ve indirgeyici olarak 24 nm partikül boyutunda %98 saflıkta karbon siyahı kullanmışlardır. İlk adımda yüksek saflıkta ve geniş yüzey alanına sahip amorf silika tozu elde etmek amacı ile serpantin ekstraksiyonu için 100 ml H_2SO_4 ve farklı konsantrasyonlardaki atık serpantin tartarak cam bir tüp içerisinde karıştırmış ve sonrasında ekstrasyon işlemini çeşitli sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirmişlerdir. Ekstrasyondan sonra sıvı ve tortuyu ayırmak için 15 dakika boyunca 5000 rpm'de santrifüjleme işlemi uygulamış, ayrılan kalıntıları pH değeri nötr olana kadar deiyonize su ile yıkayıp sonrasında 105°C 'de kuruttuklarını belirtmişlerdir. İkinci adımda ise amorf silika tozu ve karbon siyahını belirli oranlarda karıştırarak farklı sıcaklıklarda (1450°C - 1550°C) 5 saat süre ile işlem gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı 1450°C 'de iken SiC oluşumu çok az gözlemlediklerini, artan reaksiyon sıcaklığı ile beraber diğer fazların azalıp SiC yoğunluğunun arttığını ve oluşan SiC'ün, endüstriyel uygulamalar için bir hammadde olarak kullanılabilen β -SiC olduğunu belirtmişlerdir.

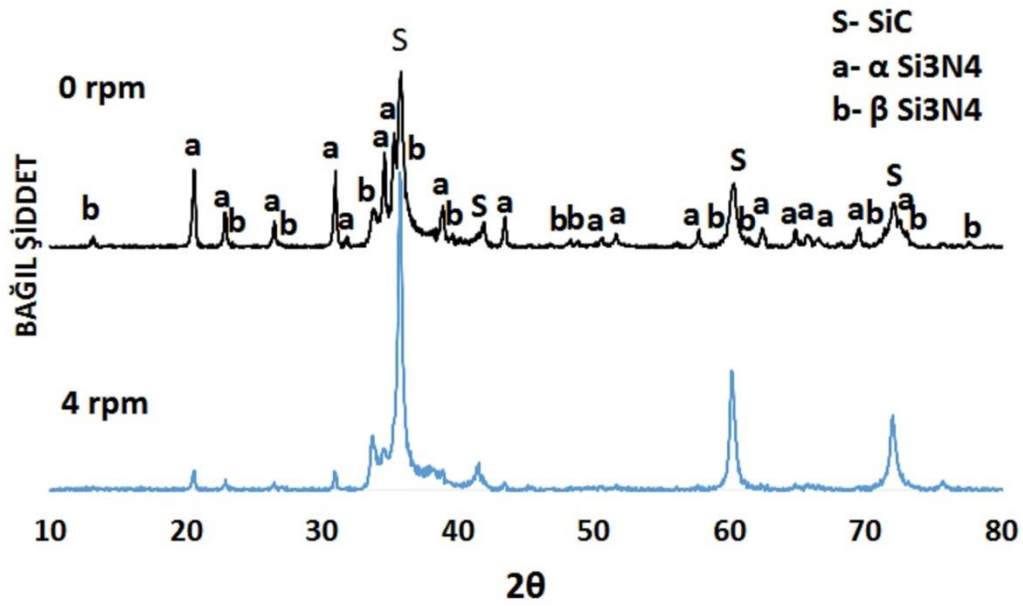
Zawrah ve ark. [52] yaptıkları çalışmada pirinç kabuğu külü ve karbonu karıştırarak 6 saat bilyeli öğütülmesinin ardından karbotermal yöntem ile farklı sıcaklıklarda (1400°C - 1500°C - 1550°C) ve vakum atmosferinde karbotermal işlem uygulayarak SiC üretmeyi amaçlamışlardır. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça dönüşümün arttığını ve 1550°C 'de 3 saat süre sonunda nano boyutta SiC ürettiklerini belirtmişlerdir. Bu çalışmada, hammaddenin reaksiyon boyunca sürekli hareket halinde olması ile 1450°C gibi daha düşük sıcaklık ve daha düşük sürede SiC üretiminin gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 6.12. 1450°C’de 2 saat N₂ ve farklı sıcaklıklarda 1 saat Ar atmosferinde dinamik termokimyasal işlemi sonrasında elde edilen XRD analizleri

Stokiyometrik oranda SiO₂+C toz karışımı ile hazırlanan granüllerden aynı deneysel koşullarda (1500°C’ ta 1 saat N₂ ve 1500°C’ ta 1 saat Ar) yapılan dinamik (4 rpm) ve statik (0 rpm) olarak gerçekleştirilen işlemleri sonrasında elde edilen ürünlerin XRD analiz sonuçları Şekil 6.13.’de verilmiştir. Her iki proseste de birinci kademe 1500°C’de 1 saat süresince 1 lt/dk N₂ gaz akışı altında ve ikinci kademe 1500°C’de 1 saat süresince 1 lt/dk Ar gaz akışı altında gerçekleştirilmiştir. Buradaki amaç dinamik sistem ile statik sistemi karşılaştırmaktır. Statik sistemde (0 rpm) üretilen ürünlerin XRD analizine bakıldığında daha fazla miktarda Si₃N₄ fazının oluştuğu ve SiC piklerinin daha azaldığı görülmektedir. İlk bakışta Si₃N₄ oluşumlarının az olmasından dolayı olumsuz bir etki yaratıyormuş gibi görünse de, dinamik sistem kinetik faktörlerden dolayı, reaksiyon ürünlerinin daha düşük sıcaklıkta oluşmasını tetiklediği için 4 rpm dönme hızıyla üretilen üründe daha yüksek sıcaklıkta oluşması beklenen SiC fazı daha fazla miktarda oluşmuştur. Burada farklılığın daha net görülebilmesi adına ikinci kademe sıcaklığı 1500°C olarak uygulanmıştır. Ancak, yukarıda açıklandığı gibi dinamik sistemde ikinci kademe sıcaklığının 1450°C olmasıyla daha düşük sıcaklıkta daha iyi toz üretimi gerçekleştirilebilmiştir. Dönme hareketinden dolayı dinamik termokimyasal işlemde granüllerin hareketli olması sayesinde sisteme akışı sağlanan gazlarla temasın daha iyi olması yapılan işlemi kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Ayrıca, dinamik sistemin toz morforlojisine ve tane

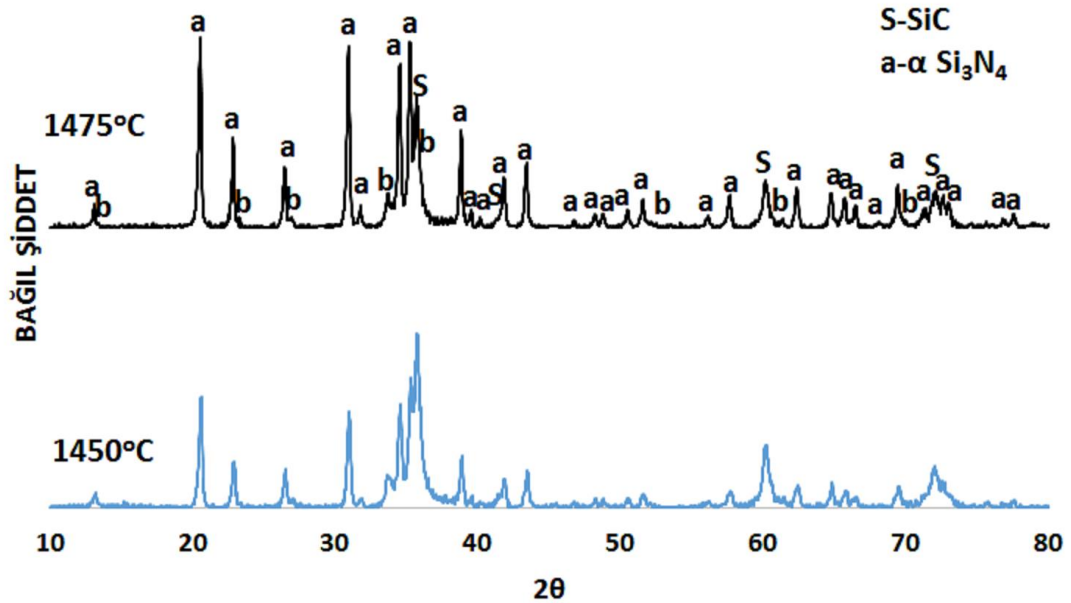
boyutuna olumlu etki sağladığı daha önceki çalışmalarda TiC ve ZrC üretimlerinde [14] görülmüş ve aynı olumlu etkinin burada da olacağı düşünülmektedir. Meydana gelmesi beklenen etkiler ileriki bölümlerde, üretilen ürünlerin SEM çalışmalarında verilecektir. Literatürde Chen ve ark. [31] karbotermal işlem ile 1600°C’de ve 3 saat sonunda Si₃N₄ üretmişlerdir. Youm ve ark. [55] ise 1600°C’de ve 3 saat sonunda SiC üretmişlerdir. Bu çalışmada karbotermal üretim tekniğinin geliştirilmesiyle elde edilen yeni bir üretim yöntemi olan dinamik termokimyasal yöntem ile daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıklarda Si₃N₄ ve SiC üretilebileceği kanıtlanmıştır.



Şekil 6.13. 1500°C’de 1 saat N₂ ve 1500°C’de 1 saat Ar atmosferinde gerçekleştirilen dinamik ve statik işlemlerin XRD sonuçları

Yapılan çalışmada optimum şartlar belirlenirken üretim veriminin artmasını sağlamak için iki aşamada gerçekleşen kademeli bir işlem uygulanmış ve bu sayede tek bir üretim sırasında üstün özelliklere sahip bir kompozit toz karışımı üretilmesi sağlanmıştır. Bu amaçla üretim gerçekleştirilirken hem üretim parametreleri hem de kullanılan başlangıç hammaddeleri büyük öneme sahiptir. Literatürde kullanılacak başlangıç malzemesinin yüksek reaktifliğe sahip olmasının reaksiyon sıcaklığının ve reaksiyon süresinin düşmesinde etkili olduğu belirtilmiştir [29]. Bunun için Egesil Kimya A.Ş’den alınan saf ve oldukça ince tane boyutuna sahip olan SiO₂ ve indirgeyici amaçlı körfez Petro Kimya’dan alınan yüksek saflıktaki karbon karası kullanılmıştır. Yukarıda bahsedildiği gibi üretimin ikinci kademesi olan SiC oluşumunun en iyi parametresi olarak 1450°C belirlendikten sonra Si₃N₄ sentezinin

gerçekleştiği birinci kademede farklı sıcaklıklarda (1450°C-1475°C) 2 saat süreyle 1lt/dk N₂ gaz akışı altında 4dv/dk reaktör dönme hızında dinamik termokimyasal işlem uygulanarak elde edilen ürünler üzerindeki etkisi Şekil 6.14.'de verilmiştir. XRD sonuçlarından belirgin bir şekilde görüldüğü üzere reaksiyon sıcaklığının 1450°C'den 1475°C'ye yükseltilmesiyle SiC fazlarında çok büyük bir değişiklik olmadığı ve α-Si₃N₄ piklerinde artış olduğu görülmektedir. Fakat bu çalışmada kompozit toz üretilirken SiC ve Si₃N₄ fazlarının eşit veya birbirine yakın değerde olması amaçlandığı için reaksiyon sıcaklığının artması ile Si₃N₄'ün baskın faz haline gelmesinden dolayı kompozit toz üretimi için optimum değer olmadığı anlaşılmaktadır. 1450°C'de 2 saat N₂ atmosferi ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızıyla gerçekleştirilen termokimyasal işlem sonucunda Si₃N₄ ve SiC kompozit tozu üretilmediği görülmüştür. Dolayısıyla bu parametreler bu çalışma için optimum sonuç olarak belirlenebilir.



Şekil 6.14. 1450°C ve 1475°C'de 2 saat N₂ ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde dinamik termokimyasal işlem sonucu elde edilen XRD sonuçları

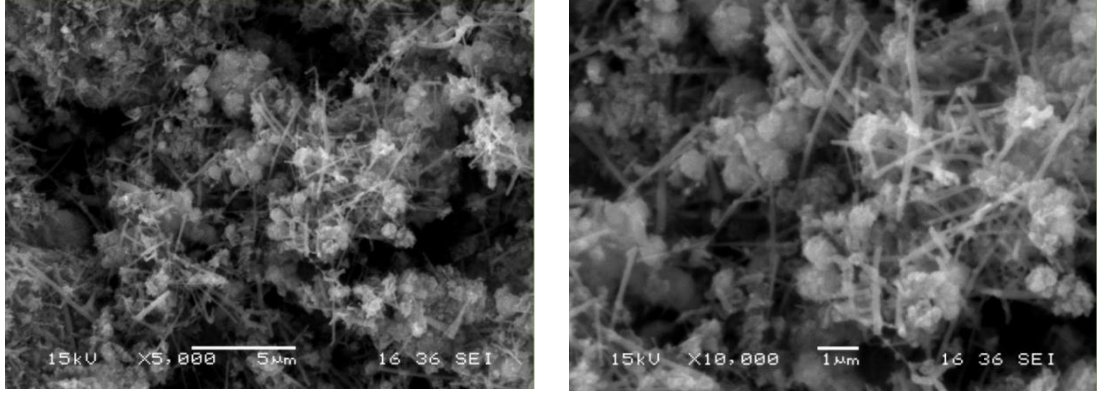
6.2.2. SEM analizi sonuçları

Si₃N₄/SiC kompozit tozunun üretilmesi için iki kademede gerçekleşen prosesin ilk kademesi olan nitrürleme sıcaklığını belirlemek için 2 saat süre ile farklı reaksiyon sıcaklıklarında (1450°C ve 1475°C), ikinci kademe ise 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde reaktör dönme hızı 4 dv/dk olmak üzere dinamik termokimyasal işlem uygulanmış ve elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 6.15.'de

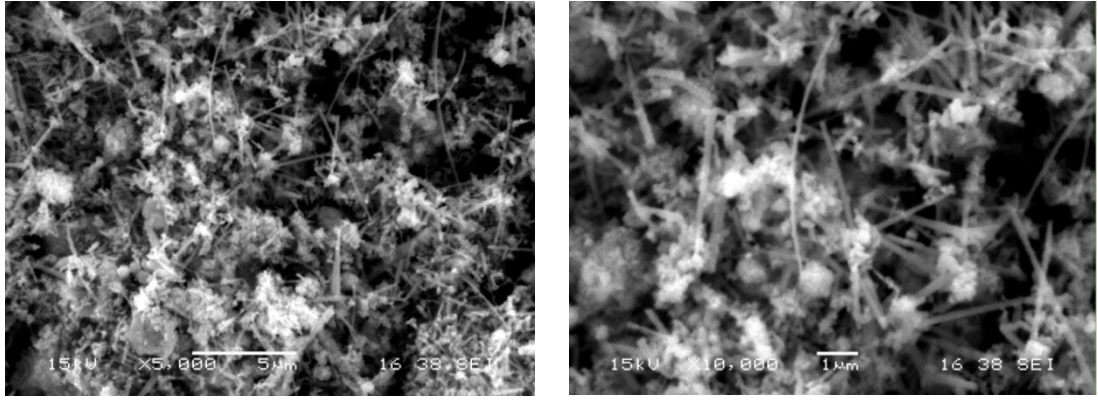
verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde eşksenli taneler ve fiberimsi çubuk şeklinde yapılar görülmektedir. Her iki yapının da birbirine benzediği söylenebilir. Ayrıca yapıların oldukça ince tane boyutuna sahip olduğu da görülmektedir. Burada oluşan bu çubuksu yapıların β - Si_3N_4 ve SiC fazlarına ait olduğu, diğer eş eksenli yapının ise α - Si_3N_4 fazına ait olduğu düşünülmektedir ve Şekil 6.14.'de verilen XRD analizini desteklediği görülmektedir.

Literatürde Karakuş ve Toplan yaptığı çalışmada [56] karbotermal yöntemi kullanarak SiO_2 ve karbon karasına Y_2O_3 -MgO Katkı ilavesi yaparak Si_3N_4 Üretimi gerçekleştirmeyi amaçlamışlardır. Farklı sıcaklıklarda (1400°C - 1450°C - 1475°C) işlem gerçekleştirerek elde ettikleri SEM analiz sonuçlarında 1400°C 'de çubuksu uzamış taneler ve eş eksenli taneler oluştuğunu belirtmiş aynı zamanda oluşan çubuksu yapının 100-300 nm civarında olduğunu raporlamışlardır.

Ceng ve ark. [45] yaptıkları çalışmada serpantin atığından ekstrakte edilen amorf silika kullanarak karbotermal yöntem ile SiC üretmeyi amaçlamışlardır. Farklı sıcaklıklarda (1450°C - 1550°C) işlem gerçekleştirmişlerdir. İşlem sonrasında elde ettikleri SEM analiz sonuçlarına göre 1550°C 'de bıyık benzeri çubuksu yapıda β -SiC'ün oluştuğunu raporlamışlardır.



(a)

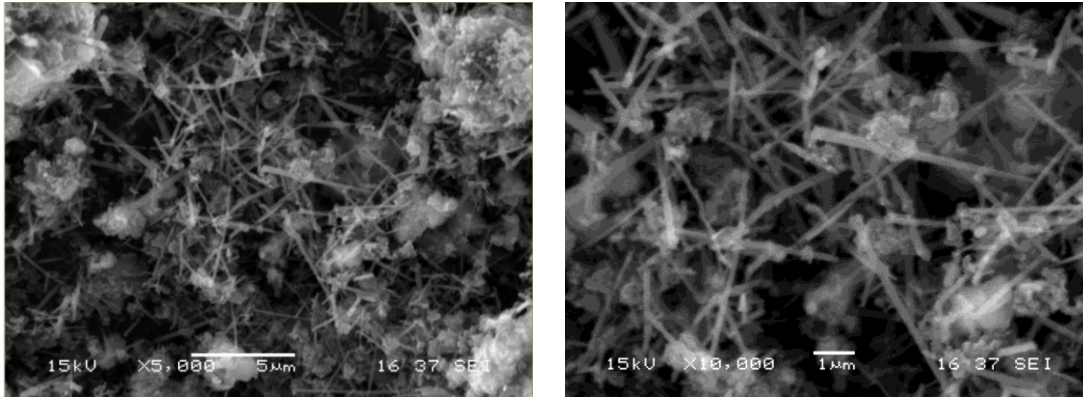


(b)

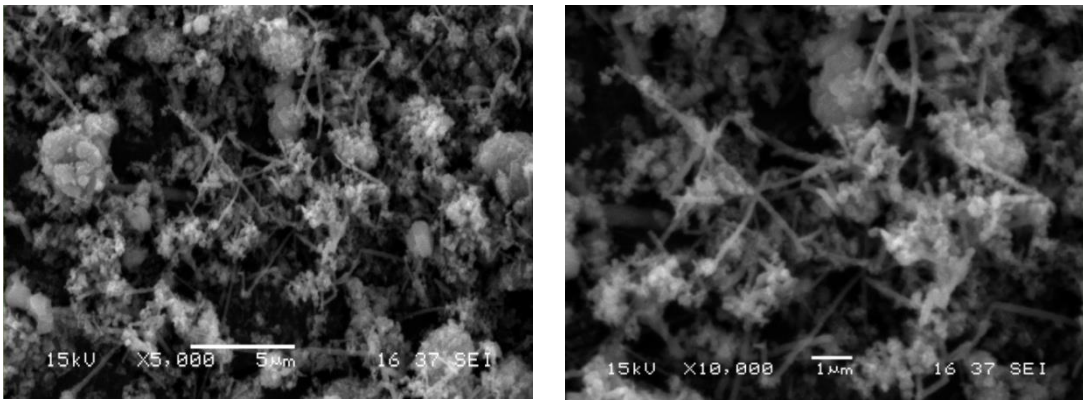
Şekil 6.15. Farklı sıcaklıklarda dinamik termokimyasal işlem sonucunda elde edilen tozlara ait SEM görüntüleri a) 1450°C'de 2 saat N₂ ve 1450°C'de 1 saat Ar b) 1475°C'de 2 saat N₂ ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde

Dinamik yöntemin farklılığını görebilmek için, SiO₂+C bileşimine ait toz karışımının granül haline getirilmesi sonrasında 4 dv/dk reaktör dönme hızıyla (4 rpm) ilk kademedeki 1500°C'de 1 saat süreyle 1lt/dk N₂ gazı altında ve ikinci kademedeki 1500°C'de 1 saat süreyle 1lt/dk Ar gazı altında dinamik termokimyasal işlem ile ve 0 rpm'de reaktör döndürülmeden uygulanan karbotermal işlem ile üretilen tozların SEM görüntüleri Şekil 6.16.'da verilmiştir. Her iki yapıda da çubuksu ve eşeksenli morfolojinin olduğu görülmektedir. Ancak dinamik yöntemde yapının daha homojen olduğu ayrıca β-Si₃N₄ ve SiC fazlarına ait olduğu düşünülen çubuksu morfolojinin daha çok oluştuğu söylenebilir. Bu durum Şekil 6.13.'de verilen XRD analizlerinde dinamik sistemde oluşan SiC pik şiddetlerinin daha fazla olması ile birbirini desteklemektedir. Dinamik sistem, granüllerin hareketli olması ile sisteme akışı sağlanan gazlarla temasın daha iyi olması sebebiyle daha düşük sıcaklıkta ürün elde edilmesini ve ayrıca toz morfolojisine de olumlu etki ederek daha homojen ve ince taneli bir yapının oluşmasını sağlamıştır. Dolayısıyla SEM görüntülerinden

anlaşılacağı üzere mikroyapı açısından dinamik termokimyasal prosesin avantajlı olduğu anlaşılmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda Suri ve ark. [57] karbotermal yöntem ile Si_3N_4 ve SiC parçacık boyutlarının 45 nm kadar küçük ve 80 ila 500 nm arasında değişken partikül boyutlarına sahip $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit toz üretmişlerdir. Guo ve ark. [7] yanma sentezi ile $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit tozun partiküllerinin ortalama çaplarının 0.1 ve 2 μm arasında olduğunu ve çubuk benzeri kristallerden oluştuğunu raporlamıştır. Real ve ark. [51] karbotermal yöntemi kullanarak yaptıkları çalışmada Si_3N_4 partiküllerinin (~300nm) SiC partiküllerinden (~30 nm) daha büyük ve yönlü şekle sahip olduğunu bununla birlikte tipik çubuk ve sütunlu çubuk gibi şekilli parçacıklardan oluştuğunu belirtmiştir.



(a)

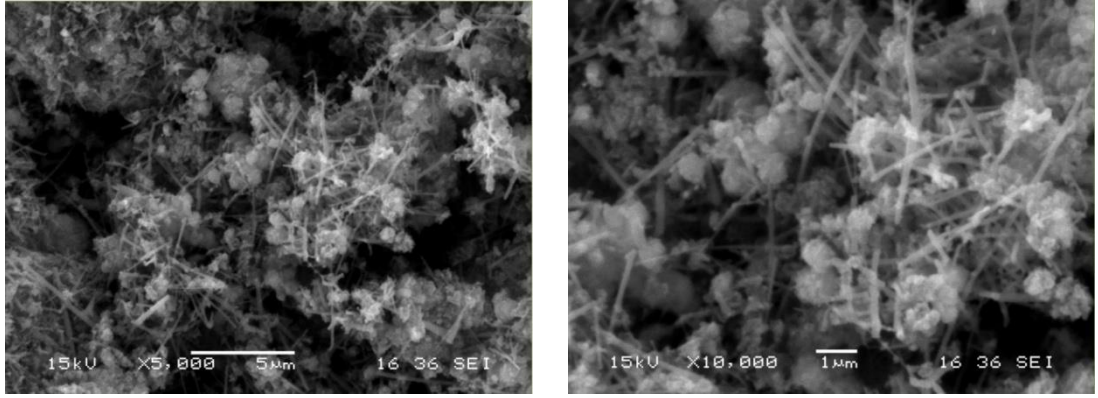


(b)

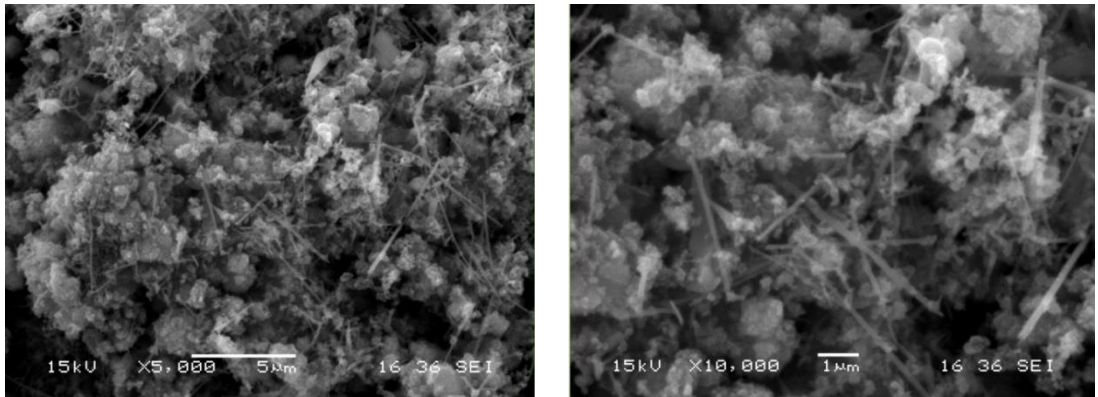
Şekil 6.16. 1500 °C'de 1 saat N_2 ve 1500 °C'de 1 saat Ar atmosferinde a) dinamik ve b) statik işlem sonucunda elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri

Dinamik termokimyasal işlem ile $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit toz üretilirken reaksiyonun ikinci kademesi olan karbür sıcaklığının etkisinin görülmesi için, hazırlanan granüller 4 dv/dk reaktör dönme hızında 1lt/dk Ar gazı altında, farklı reaksiyon

sıcaklıklarında (1450°C ve 1500°C) işleme tabi tutulmuştur. Her ikisinde de ilk kademe 1450°C'de 2 saat N₂ gazı altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 6.17'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde genel olarak yapıların birbirine benzediği görülebilir. Ancak 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde dinamik termokimyasal işlem sonrası elde edilen ürünlerin SEM görüntülerinin Si₃N₄ ve SiC oluşumları için daha homojen olduğu, eş eksenli ve küresele yakın morfolojinin bulunduğu söylenebilir. Şekil 6.12.'de verilen XRD analizlerine göre sıcaklığın 1500°C'ye çıkarılmasıyla Si₃N₄ oluşumlarının azaldığı bu nedenle de bu çalışma için ikinci kademe sıcaklığının 1450°C olmasının daha uygun olduğu düşünülmüştür. Ayrıca SEM görüntüsünden çubuksu yapıların 100nm civarında olduğu görülmektedir.



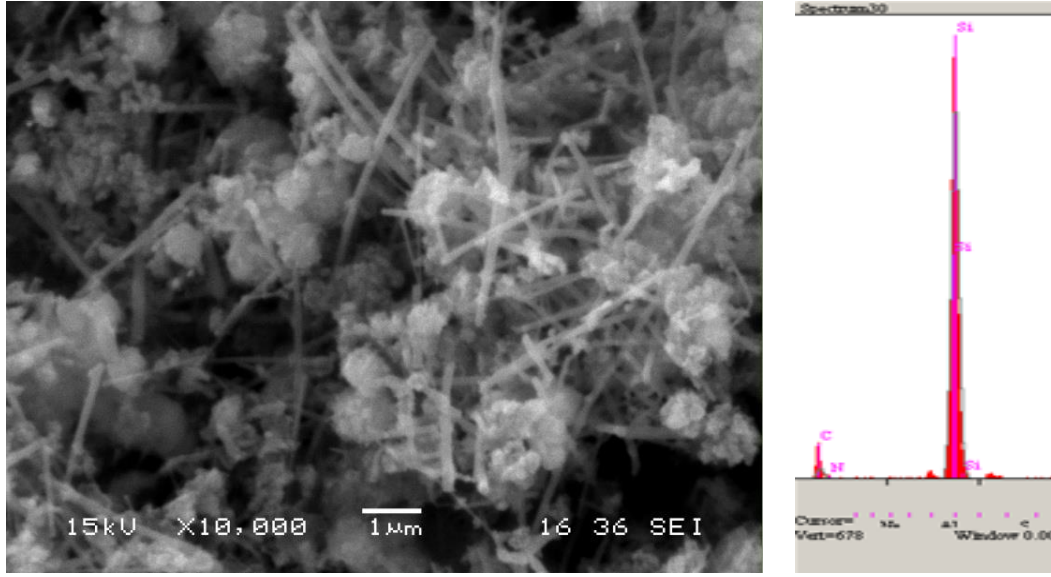
(a)



(b)

Şekil 6.17. Farklı sıcaklıklarda dinamik termokimyasal işlem sonucunda elde edilen tozlara ait SEM görüntüleri a) 1450°C'de 2 saat N₂ ve 1450°C'de 1 saat Ar b) 1450°C'de 2 saat N₂ ve 1500°C'de 1 saat Ar atmosferinde

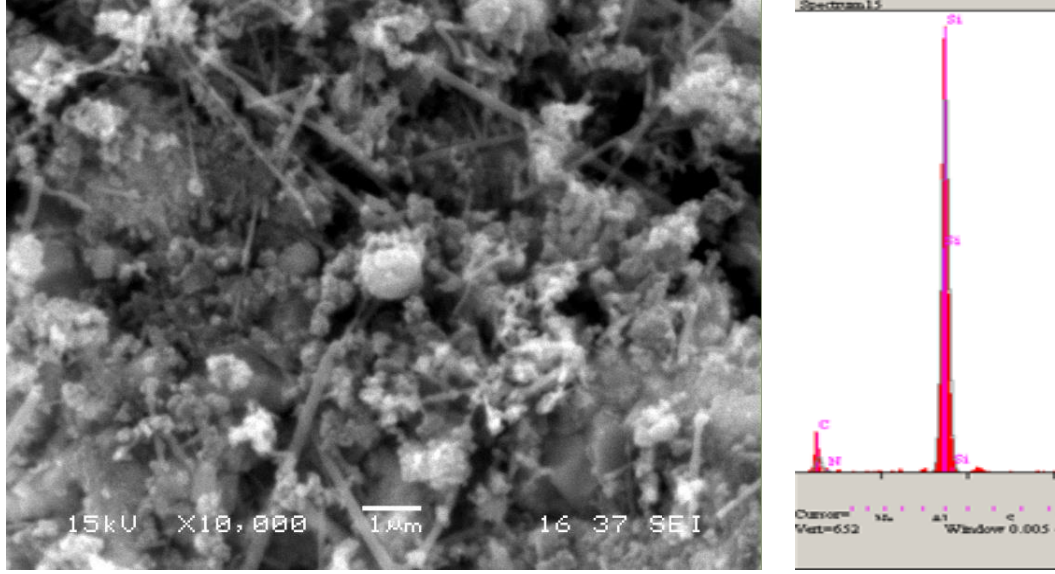
Deneyisel çalışmalar sonucunda iki kademedeki 1450°C’de 2 saat N₂ ve 1450°C’de 1 saat Ar atmosferinde elde edilen kompozit tozun EDS analizi Şekil 6.18’de verilmiştir. Genel görüntüden alınan analiz sonuçlarına göre azot, silisyum ve karbon elementlerinin belirlenmesinin yanında dönüşmemiş oksijen kalıntısına rastlanmamaktadır. Alınan elementel analiz Şekil 6.14.’de verilen XRD sonucunu desteklemektedir.



Elt.	Konsant.
C	40.347
N	3.073
Si	56.580

Şekil 6.18. 1450°C’de 2 saat N₂ ve 1450°C’de 1 saat Ar atmosferinde dinamik termokimyasal işlem ile elde edilen toza ait EDS analizi

Şekil 6.19.’de iki kademedeki 1450°C’de 2 saat N₂ ve 1500°C’de 1 saat Ar atmosferinde dinamik termokimyasal işlem ile elde edilen kompozit tozun EDS analizi verilmiştir. Burada da Şekil 6.18.’a benzer şekilde silisyum, karbon ve azot elementleri belirlenmiştir. Ancak bu çalışmada ikinci kademe sıcaklığının yüksek olması ile belirlenen C elementi miktarının daha fazla olduğu görülmekte ve bu durum nedeniyle SiC oluşumlarının daha fazla olduğu düşünülmüştür. Dolayısıyla 1500°C’de SiC piklerindeki artış Şekil 6.12.’de verilen XRD analizleriyle de belirlenmiş ve sonuçlar birbirini desteklemiştir.



Elt.	Konsant.
C	42.570
N	7.660
Si	49.770

Şekil 6.19. 1450°C'de 2 saat N₂ ve 1500°C'de 1 saat Ar atmosferinde dinamik termokimyasal işlem ile elde edilen toza ait EDS analizi

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Genel Sonuçlar

Bu tez çalışmasında karbotermal indirgeme yönteminin geliştirilmiş hali olan dinamik termokimyasal yöntem ile $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit toz üretimi yapmak amaçlanmıştır. Başlangıç malzemesi saf SiO_2 ve karbon karası ile hazırlanan reçeteye göre belirlenen oranlarda karıştırıp granül haline getirilerek, döner bir sistem içerisinde sıcaklık, süre ve stokiometrik oran gibi deney parametrelerinin nihai ürün üzerinde etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

1. Düşük maliyetli ve kolay bulunan hammadelerden, ekonomik olacak şekilde üretilecek stratejik bir öneme sahip ve oldukça pahalı $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit tozu üretebilmek için literatür araştırması yapılmış ve bileşimlerin termokimyasal modellemeleri Factsage programı ile gerçekleştirilmiştir. Bu modellemelerden bu tip bir reaksiyonun olabileceği ve muhtemel oluşum sıcaklıkları 1100°C - 1350°C olarak belirlenmiştir.

2. Reaksiyon sıcaklığının $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit tozunun dönüşümü üzerindeki etkisini inceleyebilmek için farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. İki kademedeki gerçekleşen bu işlemde dinamik termokimyasal yöntemin ilk kademesi olan Si_3N_4 oluşumu için belirlenen reaksiyon sıcaklıkları (1400°C - 1450°C - 1475°C ve 1500°C) ve ikinci kademe SiC oluşumu için belirlenen reaksiyon sıcaklıkları ise (1450°C - 1500°C) olmuştur. Bütün denemelerden sonra her iki kademe için de 1450°C sıcaklık optimum olarak belirlenmiştir.

3. Si_3N_4 toz üretimi için 1. Kademe reaksiyon süreleri 1 saat ve 2 saat olarak denenmiş, SiC toz üretimi için ise reaksiyon süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Yapılan dinamik termokimyasal işlem sonucunda incelenen XRD analizlerine göre; Si_3N_4 üretiminin gerçekleştiği sürenin 2 saat, SiC üretiminin gerçekleştiği sürenin 1 saat olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Dolayısıyla en iyi sonuçlar 1450°C 'de 2 saat N_2 ve 1450°C 'de 1 saat Ar atmosferinde gerçekleştirilen 4 rpm dönme hızıyla dinamik termokimyasal işlem sonrasında elde edilmiştir.

4. Yapılan dinamik termokimyasal işlemde öncelikle oluşum reaksiyonuna göre hesaplanan stokiometrik oran olan C/SiO₂ oranı 2.25 olacak şekilde üretim yapılmış daha sonra bu oran 3'e çıkarılarak dönüşüm üzerine etkisi incelenmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre karbon oranını arttırmak SiC oluşumu bir miktar artırmış ve α-Si₃N₄ pik şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Sisteme dahil edilen fazla karbon SiC oluşumunu destekleyerek dönüşümü arttırmıştır. Bu sebeple stokiometrik oran 2.25 olarak belirlenmiş ve Si₃N₄/ SiC kompozit toz üretimi elde edilmiştir.

5. Si₃N₄/SiC kompozit toz üretimi gerçekleştirilirken tane boyutunun ve toz morfolojisinin incelenebilmesi için gerçekleştirilen SEM analizlerinde üretilen tozların oldukça ince tane boyutuna sahip olduğu ve yapıda hem eş eksenli hem de ince çubuksu tanelerin bulunduğu görülmüştür.

6. Ayrıca dinamik sistemin etkisini incelemek için önce 4 rpm ile dinamik termokimyasal işlem daha sonra da 0 rpm ile statik karbotermal işlem uygulanmıştır. XRD ve SEM analiz sonuçlarına göre tozların sürekli hareket halinde olması kullanılan azot gazının granül tanelerinin tüm yüzeyine temas ederek reaksiyonun daha verimli olmasını sağlamıştır. Buda toz morfolojisinin ve tane boyutunun üzerinde olumlu etki yaratmıştır.

7. Bu tez çalışmasında dinamik sistem ile gerçekleştirilen toz üretiminin literatürle karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklık ve sürede gerçekleştiği görülmüş ve bu oldukça büyük bir avantaj olarak değerlendirilmiştir.

7.2. Öneriler

1. Hazırlanan tozlar enerjisi yüksek bilyalı karıştırma ile aktive edilerek, aktivasyonun kompozit toz üretimine etkisi incelenebilir.
2. Dinamik termokimyasal yöntem ile kompozit toz üretimi sağlanırken, reaktör devir sayısı değiştirilerek (2,6 rpm gibi) elde edilen ürün üzerindeki etkileri incelenebilir.
3. İndirgeyici olarak farklı karbon kaynağı kullanılabilir (metan gazı veya propan gazı gibi..).

KAYNAKLAR

- [1] Weimer, A.W., Thermochemistry and kinetics, in Carbide, nitride and boride materials synthesis and processin., pp. 79-114, 1997.
- [2] Taşlıçukur, Z. (2010) Si₃N₄/SiC Kompozitlerin Spark plazma sinterleme (SPS) prosesi ile üretimi ve karakterizasyonu[Doktora tezi]. Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [3] Kocaman, E. (2006) Karbotermik redüksiyon yöntemiyle silikadan tek fazlı alfa Si₃N₄ ve çift fazlı Si₃N₄-SiC teknolojik seramik tozlarının sentezi ve karakterizasyonu [Yüksek Lisans tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [4] Tümer, M. (2004) Silisyum tozu üretilmesi ve sentezlenmesi [Yüksek Lisans tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [5] Şahin, C. (2009) Si₃N₄ Matriksli SiC kompozitlerin sinterlenmesinde C veya SiC ilavesinin etkisi [Yüksek Lisans tezi]. Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [6] Cheng, T. W., and Hsu, C. W., A study of silicon carbide synthesis from wasteserpentine, Chemosphere, vol. 64, no. 3, pp. 510–514, 2006.
- [7] Guo, T., Jin, H., and Lin, Y., Preparation of SiC / Si₃N₄ composites with rod-like microstructure by combustion synthesis, Powder Technol., vol. 224, pp. 410–414, 2012.
- [8] Özkan, A. (2019) Dinamik karbotermal indirgeme ile bor karbür tozu üretim parametrelerinin İncelenmesi [Yüksek Lisans tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [9] Bağcı, C. (2007) Sepiyolitten silisyum nitrür tipi teknolojik seramik malzeme üretimi ve karakterizasyonu [Doktora tezi]. Gazi Üniversitesi.
- [11] Genç, G. (2007) Kuartz mineralinden karbotermal indirgeme ve nitrürlemeyöntemi ile Si₃N₄ üretimi ve sinterlenmesi, Sakarya Üniversitesi.
- [12] <https://docplayer.biz.tr/58483250-Teknolojik-seramikler-7-oksit-seramikler.html> adresinden 12 kasım 2021 tarihinde alınmıştır.
- [13] Canikoğlu, N., 2017-2018 Güz Yarıyılı MTM 545 yapısal seramik malzeme teknolojisi ders notları, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği , Sakarya 2017.

- [14] Özdemir, B. (2018) Dinamik karbotermal indirgeme yöntemi ile TiN ve ZrN tozu üretimi [Yüksek Lisans tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [15] Ersoy, A. (2007) Y-SiAlON Seramik üretimi ve karakterizasyonu [Yüksek Lisans tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [16] Bengisu, M., Seramik Bilimi ve Mühendisliği. KKTC: Nobel Yayın.
- [17] Mutlu, N. (2017) Dinamik/Termokimyasal yöntemle AlN seramik tozu üretimi [Yüksek Lisans tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [18] Çeçen, D., Bor cevherleri ve bor'un çağımız ve gelecekteki önemi, Etibank, Ankara 1968.
- [19] GANGULI, D., and CHATTERJEE, M., "Ceramic Powder Preparation: A Handbook", page: 154-157, USA, 1997.
- [20] Avdan, B. (2018) Karbotermal sentezleme metodu ile elde edilen silisyum oksit nitrür tozundan α -SiAlON üretimi [Yüksek Lisans tezi]. Eskişehir Anadolu Üniversitesi.
- [21] Yazan, B., "SiAlON Katkılı alumina esaslı dökülebilir refrakterlerin geliştirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi 2012.
- [22] Karakuş, N. (2010) Nitrür esaslı seramik tozlarının yerli hammaddelerden üretilmesi ve karakterizasyonu [Doktora tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [23] KURT, T. (2002) Diatomitten karbotermal indirgeme ve nitrürleme yoluyla silisyum nitrür seramik toz üretimi [Yüksek Lisans tezi]. Gazi Üniversitesi.
- [24] Kuskonmaz, N., Pirinç kabuğundan silisyum nitrür tozunun sentezi, Doktora, İstanbul Teknik Üniversitesi – Fen Bilimleri Enstitüsü, Eylül 1993; 1-33.
- [25] Kuşkonmaz, N., TOY, Ç., ADDEMİR O., Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile Si_3N_4 seramik toz sentezini etkileyen parametreler, 7. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt I., s.587-599 Ankara, 4-8 Mayıs 1983.
- [26] Tekin, S.S., (2014) NiAl metallerarası bileşiminin kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi (SHS) ile üretimi [Yüksek Lisans tezi]. Fırat Üniversitesi.
- [27] Gelen, İ. (2019) DKTİN ile AlN VE Si_3N_4 Tozu üretiminde gaz karışım uygulamalarının etkisi [Yüksek Lisans tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [28] Türkaslan, B. E. (2015) İletken polimer/inorganik kompozitlerinin atmosferik plazma yöntemi ile sentezi ve özelliklerinin incelenmesi [Doktora tezi]. Süleyman Demirel Üniversitesi.

- [29] Arık, H. (1996) sepiyolitten karbotermal İndirgeme ve nitrürleme yoluyla silisyum nitrür (Si_3N_4) seramik toz üretimi parametrelerinin araştırılması, [Doktora tezi]. Gazi Üniversitesi.
- [30] Li, B., Feng, Y., Li, G., Chen, H., Chen, J., Hou X., Preparation of high-purity $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ nano-powder by precursor-carbothermal reduction and nitridation, *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 5, pp. 6335–6339, 2019.
- [31] Chen, K., Huang, Z., Liu, Y., Fang, M., Huang, J., Xu Y., Synthesis of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ powder from quartz via carbothermal reduction nitridation, *Powder Technol.*, vol. 235, pp.728–734, 2013.
- [32] Kurt. A.O., Güzelvardar. Y., Dinamik Karbotermal Yöntem İle $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ Seramik Tozu Üretimi, *AKÜ, Fen Bilimleri Dergisi*.
- [33] Kurt A.O.,(2008), „İleri teknoloji Seramik Tozlarının Üretiminde Bir Sentezleme Yöntemi“, *Bilim Teknoloji*,25:136-143.
- [34] Saygıner, A.S. (1995) Pirinç Kabuklarından Karbotermik redüksiyon ve nitrürleme yöntemiyle SiC-Si $_3$ N $_4$ seramik kompozit tozu sentezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [35] Dehghanpour H., ileri seramiklerin özellikleri ve kullanım alanları, Atatürk Üniversitesi.
- [36] Ögünç H. (2006) Sıcak Presleme ile Sinterlenmiş $\alpha\text{-SiC}$ Matriskli B4C kompozitlerinin özelliklerinin İncelenmesi [Yüksek Lisans tezi]. İstanbul Teknik.
- [37] Öztürk, M. (2007) SiC İlaveli Alümina kompozit seramikler [Yüksek Lisans tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [38] Yıldırım, İ. (2002) Al $_2$ O $_3$ ve SiC’ün Mukavemet özellikleri üzerine üretim şartları ve bileşimin etkisi [Doktora tezi]. İ.T.Ü.
- [39] Taner M. (2018) Fonksiyonel Aşamalı SiC-TiB $_2$ -Al kompozitlerin spark plazma sinterleme yöntemi ile üretimi ve karakterizasyonu [Yüksek Lisans tezi]. Eskişehir Teknik Üniversitesi.
- [40] Birtane F. (2009) SOL-JEL Yöntemiyle Alümina/Silisyum karbür nano kompozitlerin üretimi ve özelliklerinin İncelenmesi [Yüksek Lisans tezi]. İstanbul Üniversitesi.
- [41] Emrulloğlu, S.B., GÜL, S., Emrulloğlu, Ö.F., Kullanılmış SiC kasetlerden dökülebilir refrakter üretimi, I. Endüstriyel Fırınlar ve Refrakter Sempozyumu, Sakarya, 24-26 Mart 2005.
- [42] Şeker, H. (2013) Al $_2$ O $_3$ -SiC Kompozitlerin fiziksel ve elektromanyetik ekranlama özellikleri [Yüksek Lisans tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [43] Wesch, W., “Silicon carbide: synthesis and processing, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.*, vol. 116, pp. 305–321, 1996.

- [44] Tandoğan R., SiC Preform üretimi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüks Lisans 2009.
- [45] Cheng, T.W., Hsu C.W., A study of silicon carbide synthesis from waste serpentine, Chem., vol. 64, no. 1, pp. 510–514, 2006.
- [46] Yakut, G. (2009) Karbotermal indirgeme yöntemi ile bor karbür üretimi [Yüksek Lisans tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [47] Büyükcü, G. (2000) Bor Karbür / Silisyum Karbür Kompozitlerinin Üretimi [Yüksek Lisans tezi]. İ.T.Ü.
- [48] Aran, A., Metal matrisli kompozit malzemeler ders notu, İstanbul Teknik Üniversitesi- Makina Fakültesi.
- [49] <https://www.kompozitsatis.com/Blog/KOMPOZIT-MALZEMELERIN-AVANTAJ-VE-DEZAVANTAJLARI.html> adresinden 19 Kasım 2021 tarihinde alınmıştır.
- [50] Kaya, B. (2014) AL_7Si-xB_4C ve $AL_7Si-xZrB_2$ ($x=5, 10$ VE 15) Kompozitlerinin mekanik alaşımlama ve sinterleme süreçlerinin incelenmesi ve karakterizasyon çalışmaları [Yüksek Lisans tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [51] Real, C., Córdoba, José M., María Alcalá, D., Synthesis and characterization of SiC/Si₃N₄ composites from rice husks, Ceram. Int., vol. 44, no. 12, pp. 14645–14651, 2018.
- [52] Zawrah, M.F., Zayed, Moustafa M.A., Ali, R.K., Synthesis and characterization of SiC and SiC/Si₃N₄ composite nano powders from waste material” J. Hazard Mater., vol. 227–228, pp. 250-256, 2012.
- [53] Türker, E.B. (2013) Dinamik Karbotermal – İndirgeme nitrürleme yöntemi ile titanyum nitrür seramik tozu üretimi [Yüksek Lisans tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [54] Koc, R., Kaza, S., Synthesis of α -Si₃N₄ from Carbon Coated Silica by Carbothermal Reduction and Nitridation, vol. 2219, no. 98, pp. 3–9, 1998.
- [55] Mi Rae Youm, Sung-Il Yun, Sung Churl Choi a, Sang Whan Park, Synthesis of β -SiC powders by the carbothermal reduction of porous SiO₂ –C hybrid precursors with controlled surface area, Ceram. Int., vol. 46, no. 4, pp. 4870–4877, 2020.
- [56] Karakuş N., Toplan H.Ö., Y₂O₃-MgO Katkılı Si₃N₄ üretimi, AKÜ FEMÜBİD 14, 571-575, 2014.
- [57] Suri, J., Shaw, L. L., and Zawrah, M. F., Synthesis of carbon-free Si₃N₄ /SiC nanopowders using silica fume, Ceram. Int., vol. 37, no. 8, pp. 3477–3487, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad :Nazlı ERKEN

ÖĞRENİM DURUMU:

- Önlisans** : 2009, Yıldız Teknik Üniversitesi, Yüksekokul, Makine
- Lisans** : 2019, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- Yükseklisans** : 2023, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Özdemir, B., Erken N., Canikoğlu N., (2022, 21-23, Kasım) “Dinamik Termokimyasal Yöntem İle S₃N₄/SiC Kompozit Tozu Üretimi Ve Özelliklerinin İncelenmesi” Türk Seramik Derneği, XI Uluslararası Sermik Kongresi. Afyon Kocatepe Üniversitesi. Afyonkarahisar. Türkiye.