

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

**NİTRÜR ESASLI SERAMİK TOZLARIN YERLİ
HAMMADDELERDEN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Met. ve Malz. Yük. Müh. Nuray KARAKUŞ

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Doç. Dr. H. Özkan TOPLAN
Ortak Danışman : Doç. Dr. Ali Osman KURT

Şubat 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NİTRÜR ESASLI SERAMİK TOZLARIN YERLİ
HAMMADDELERDEN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU


DOKTORA TEZİ


Met. ve Malz. Yük. Müh. Nuray KARAKUŞ

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

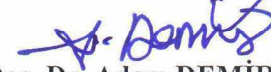
Bu tez 10/02/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Cuma BİNDAL
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Onuralp YÜCEL
Üye


Doç. Dr. H. Özkan TOPLAN
Üye


Doç. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ
Üye


Doç. Dr. Adem DEMİR
Üye

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince değerli bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren ve yardımcı olan değerli danışmanlarım Doç. Dr. H. Özkan TOPLAN ve Doç. Dr. Ali Osman KURT'a teşekkürü bir borç bilirim.

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölüm laboratuvarındaki çalışmalarına yardımlarından dolayı Ersan DEMİR'e, şekillendirme çalışmalarına yardımlarından dolayı Cem ÖZTÜRK'e, sinterleme çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Anadolu Üniversitesi'nden Gülsüm TOPATEŞ'e teşekkür ederim.

Her zaman yanımda ve bana destek olan arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Yıldız Y. ÖZBEK ile Yrd. Doç. Dr. Uğur ÖZSARAÇ'a ve son olarak da hiç bir zaman beni yalnız bırakmayan aileme hayatımda olduklarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmam Sakarya Üniversitesi BAPK (Proje No: 2006-50-02-059) ve DPT (Proje No: 2003K120970) tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY.....	xv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
SİLİSYUM NİTRÜR SERAMİKLER.....	4
2.1. Silisyum Nitrürün Yapısı ve Özellikleri.....	4
2.1.1. Alfa silisyum nitrür (α -Si ₃ N ₄).....	6
2.1.2. Beta silisyum nitrür (β -Si ₃ N ₄).....	8
2.2. Silisyum Nitrürün Üretim Yöntemleri.....	10
2.2.1. Silisyumun doğrudan nitrülenmesi.....	12
2.2.2. Silisyum halojenürlerin nitrülenmesi.....	14
2.2.3. Diimid prosesleri.....	15
2.2.4. Karbo-termal indirgeme ve nitrüleme (KTİN).....	16
2.3. Silisyum Nitrürün Sinterlenmesi.....	21
2.3.1. Sıvı faz sinterlemesi.....	21
2.3.2. Silisyum nitrürün sinterlenme mekanizması.....	22
2.3.2.1 Silisyum nitrürün sinterlenmesine katkı elemanlarının etkisi.....	25

2.4. Sinterlenme Yöntemine Göre Silisyum Nitrür Çeşitleri.....	31
2.4.1. Reaksiyon bağlı silisyum nitrür (RBSN).....	32
2.4.2. Gaz basınçlı sinterlenmiş silisyum nitrür (GPSN).....	33
2.4.3. Sıcak preslenmiş silisyum nitrür (HPSN).....	34
2.4.4. Sinterlenmiş silisyum nitrür (SSN).....	36
2.4.5. Sıcak izostatik preslenmiş silisyum nitrür (HIPSIN).....	37
2.5. Silisyum Nitrürün Mekanik Özellikleri.....	38
2.6. Silisyum Nitrürün Kullanım Alanları.....	41
2.7. SiAlON Seramikler.....	46
2.7.1. α -SiAlON seramikler.....	47
2.7.2. β -SiAlON seramikler.....	48
2.7.3. SiAlON seramiklerin özellikleri.....	49
2.7.4. SiAlON seramiklerin farklı hammaddelerden üretilmesi.....	50
2.7.5. SiAlON seramiklerin kullanım alanları.....	50
BÖLÜM 3.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	52
3.1. Potasyum Feldspatın Si_3N_4 Esaslı Seramik Malzemeye Dönüşümü	52
3.1.1. Deneylerde kullanılan malzemeler.....	52
3.1.2. Deney programı ve üretimin gerçekleştirilmesi.....	55
3.2. Kendinden Sinter Katkılı Sinterlenebilir Si_3N_4 Tozlarının Üretilmesi.....	57
3.2.1. Deneylerde kullanılan malzemeler.....	57
3.2.2. Deney programı ve üretimin gerçekleştirilmesi.....	58
3.2.3. Şekillendirme.....	60
3.2.3.1. CIP yöntemi ile şekillendirme.....	60
3.2.3.2. Şerit döküm yöntemi ile şekillendirme.....	61
3.2.4. Sinterleme.....	63
3.3. Karakterizasyon İşlemleri.....	64
3.3.1. Tane boyutu dağılımı analizi.....	64
3.3.2. Spesifik yüzey alanı ölçümleri.....	64
3.3.3. Termal analiz yöntemleri.....	64
3.3.4. X-Işınları difraksiyon analizi (XRD)	65

3.3.4.1. X-Işınları difraksiyon analizi ile faz miktarlarının hesaplanması.....	66
3.3.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı spektrometre analizi (EDS).....	67
3.3.6. Yoğunluk ölçümü.....	67
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	69
4.1. Potasyum Feldspatın Si ₃ N ₄ Esaslı Seramik Malzemeye Dönüşümü	69
4.1.1. X-Işınları difraksiyon analizi (XRD).....	69
4.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dispersif spektrometresi analizi (EDS).....	74
4.1.3. Tane boyut dağılımı analizleri.....	84
4.2. Kendinden Sinter Katkılı Sinterlenebilir Si ₃ N ₄ Tozlarının Üretilmesi.....	86
4.2.1. Diferansiyel termal analiz ve termogravimetri yöntemleri.....	86
4.2.1.1. DTA analizi sonrasında elde edilen numunenin EDS analizi	88
4.2.2. X-Işınları difraksiyon analizi (XRD)	90
4.2.2.1. Katkısız sistemlerin XRD analizleri.....	90
4.2.2.2. MgO katkıli sistemlerin XRD analizleri.....	91
4.2.2.3. Y ₂ O ₃ katkıli sistemlerin XRD analizleri.....	93
4.2.2.4. Li ₂ O-Y ₂ O ₃ katkıli sistemlerin XRD analizleri.....	95
4.2.2.5. X-Işınları difraksiyon analizi ile faz miktarlarının hesaplanması.....	97
4.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dispersif spektrometresi analizi (EDS).....	98
4.2.3.1. MgO katkıli sistemin SEM ve EDS analizleri.....	100
4.2.3.2. Y ₂ O ₃ katkıli sistemin SEM ve EDS analizleri.....	103
4.2.3.3. Li ₂ O-Y ₂ O ₃ katkıli sistemin SEM ve EDS analizleri....	105
4.2.3.4. Ticari Si ₃ N ₄ tozlarının SEM ve EDS analizleri ile karşılaştırma.....	108
4.2.4. Tane boyut dağılımı ve spesifik yüzey alanı analizleri.....	110

4.2.4.1. MgO katkılı sistemin tane boyut dağılımı ve BET analizleri.....	111
4.2.4.2. Y ₂ O ₃ katkılı sistemin tane boyut dağılımı ve BET analizleri.....	112
4.2.4.3. Li ₂ O-Y ₂ O ₃ katkılı sistemin tane boyut dağılımı ve BET analizleri.....	112
4.3. Üretilen Si ₃ N ₄ Tozlarına Sinterleme Sonrası Yapılan Çalışmalar...	113
4.3.1. Yoğunluk ölçümü.....	114
4.3.2. X-Işınlari difraksiyon analizi (XRD).....	127
4.3.1.1. X-Işınlari difraksiyon analizi ile faz miktarlarının hesaplanması.....	135
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	138
5.1. Sonuçlar.....	138
5.2. Öneriler.....	141
KAYNAKLAR.....	143
EK A.....	157
EK B.....	158
EK C.....	159
ÖZGEÇMİŞ.....	160

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

SSN	: Basınçsız sinterlenmiş Si_3N_4
RBSN	: Reaksiyon bağlı Si_3N_4
HPSN	: Sıcak preslenmiş Si_3N_4
HIPSN	: Sıcak izostatik preslenmiş Si_3N_4
GPSN	: Gaz basınçlı sinterlenmiş Si_3N_4
CIP	: Soğuk izostatik presleme
KTİN	: Karbotermal indirgeme ve nitrürleme
ν	: Poisson oranı
E	: Elastik modül
G	: Kayma modülü

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	α - Si_3N_4 kristal yapısının şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.2.	α ve β - Si_3N_4 yapılarının perspektif görünüşü ve AB ile CD tabakalarının karşılaştırılması.....	7
Şekil 2.3.	β - Si_3N_4 kristal yapısının şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.4.	2000°C’de karbon kayıkçık içinde Si_3N_4 ’ün dönüşümü (a) 60 dk, (b) 90 dk, (c) 240 dk.....	10
Şekil 2.5.	Azot gazı altında ısıtılan Si tozunun kütle değişimi.....	13
Şekil 2.6.	Silisyum tozlarının azot gazı altında ısıtılmasıyla oluşan fazlar...	13
Şekil 2.7.	1400°C’de 16 saat süreyle KTİN işlemiyle elde edilen ürünün XRD analizi.....	19
Şekil 2.8.	1450°C’de 16 saat süreyle KTİN işlemiyle elde edilen ürünün XRD analizi.....	19
Şekil 2.9.	Klasik sıvı faz sinterlemesi sırasında mikroyapısal değişimin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.10.	α - β faz dönüşümü sırasında meydana gelen difüzyon prosesinin ara yüzey reaksiyonunun şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.11.	Sıvı faz sinterlemesi sırasında tane büyümesi mekanizması.....	24
Şekil 2.12.	Hegzagonal prizmatik uzamış tanenin aspekt oranının şematik gösterimi.....	26
Şekil 2.13.	Basıncsız sinterlenmiş (a) ağı. %10 Li_2O - Y_2O_3 ve (b) ağı. %10 LiYO_2 ilaveli Si_3N_4 ’ün sıcaklığa bağlı olarak relatif yoğunluk ve kütle kaybı eğrileri.....	27
Şekil 2.14.	Y_2O_3 miktarına bağlı olarak farklı sıcaklıklar ve 1 saat süre için relatif yoğunluk değişimi.....	29
Şekil 2.15.	1800°C-1 saat sinterlenen MgO - CeO_2 konsantrasyonunun (a) Relatif yoğunluk, (b) lineer büzülme, (c) kütle kaybı.....	29

Şekil 2.16.	Sıcak preslemede çözünme-çökelme mekanizmasının şematik gösterimi.....	35
Şekil 2.17.	Sıvı faz ile sinterlenmiş Si_3N_4 'ün mikroyapısının (a) şematik (b) SEM görüntüsü	36
Şekil 2.18.	Basınçsız sinterlenen Si_3N_4 üretim kademeleri.....	37
Şekil 2.19.	Numunelerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması.....	40
Şekil 2.20.	Silisyum nitrürün kullanım alanları.....	42
Şekil 2.21.	Si_3N_4 'den yapılmış; (a) kaplanmış güneş pili, (b) türbin pervaneleri, (c) motor valfleri, (d) bilyalı rulmanlar.....	44
Şekil 3.1.	Deneyde kullanılan Protherm marka tüp fırın.....	54
Şekil 3.2.	Deneyde kullanılan tüp fırın ve düzeneğin şematik görünüşü.....	55
Şekil 3.3.	Yapılan deneysel çalışmaların akış şeması.....	56
Şekil 3.4.	Yapılan deneysel çalışmaların akış şeması.....	59
Şekil 3.5.	Numunelerin şekillendirilmesi için kullanılan CIP cihazı.....	60
Şekil 3.6.	Numunelerin basınçsız olarak şekillendirilmesinde kullanılan şerit döküm cihazı.....	61
Şekil 3.7.	Şerit döküm işleminin akış şeması.....	62
Şekil 4.1.	K-feldspat hammaddesinin XRD analizi.....	69
Şekil 4.2.	K-feldspatın farklı sıcaklıklarda 4 saat KTİN işlemi sonrasında elde edilen tozlara ait XRD analizleri.....	70
Şekil 4.3.	K-feldspatın 1400°C 'de 2, 4 ve 6 saat sürelerde KTİN işlemi sonucunda elde edilen tozların XRD analizleri.....	73
Şekil 4.4.	1400°C 'de 4 saatte KTİN işlemiyle elde edilen tozların ve ticari $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozlarının XRD analizleri.....	73
Şekil 4.5.	(a) ve (b) 1400°C 'de 4 saat KTİN işlemi sonucunda elde edilen tozlara ait SEM görüntüleri.....	75
Şekil 4.6.	K-feldspatın 1400°C 'de 4 saat KTİN işlemi sonucunda elde edilen tozlara ait EDS analizleri.....	76
Şekil 4.7.	(a) ve (b) K-feldspatın 1475°C 'de 4 saat KTİN işlemi sonucunda elde edilen tozlara ait SEM görüntüleri.....	78
Şekil 4.8.	Ticari $\beta\text{-SiAlON}$ tozuna ait SEM görüntüsü.....	79
Şekil 4.9.	Ticari $\beta\text{-SiAlON}$ tozuna ait EDS analizi.....	79

Şekil 4.10.	K-feldspatın 1475°C'de 4 saat KTİN işlemi sonucunda elde edilen tozlara ait EDS analizi.....	81
Şekil 4.11.	K-feldspatın 1475°C'de 4 saat KTİN işlemi sonucunda elde edilen tozlara ait EDS analizi.....	82
Şekil 4.12.	K-feldspatın 1475 °C'de 4 saat KTİN işlemi sonrasında sistemde atık olarak biriken tozların SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	83
Şekil 4.13.	Kullanılan K-feldspata ait tane boyut dağılımı analizi.....	84
Şekil 4.14.	K-feldspatın 1475°C'de 4 saat KTİN işlemi sonucunda elde edilen tozlara ait tane boyut dağılımı analizi.....	84
Şekil 4.15.	SiO ₂ + %5 MgO + C karışımına ait DTA ve TG eğrileri.....	87
Şekil 4.16.	SiO ₂ +MgO+C karışımına uygulanan DTA analizi sonrasında elde edilen toz numunenin EDS analizi.....	89
Şekil 4.17.	Hammadde olarak kullanılan SiO ₂ 'nin farklı sıcaklık ve sürelerde KTİN işlemi sonrası elde edilen tozlara ait XRD analizleri ve Alfa Aesar'a ait α-Si ₃ N ₄ tozu ile karşılaştırılması....	90
Şekil 4.18.	SM kodlu numunenin farklı sıcaklıklardaki KTİN işlemi sonrası elde edilen ürünlere ait XRD analizleri.....	91
Şekil 4.19.	SY kodlu tozların farklı sıcaklıklardaki KTİN işlemi sonrasında elde edilen ürünlerin XRD analizlerinin Alfa Aesar α-Si ₃ N ₄ ile karşılaştırılması.....	93
Şekil 4.20.	SLY kodlu numunenin 1450°C ve 1475°C'de 3'er saat KTİN işleminden sonra elde edilen tozların XRD analizlerinin Alfa Aesar α-Si ₃ N ₄ ile karşılaştırılması.....	95
Şekil 4.21.	SM kodlu sistemin 1400°C, 1450°C ve 1475°C'deki ve SLY kodlu sistemin ise 1450°C ve 1475°C'deki 3'er saat KTİN işlemleri sonucunda elde edilen ürünlerin (ağ.) %α miktarları.....	98
Şekil 4.22.	(a) ve (b) SiO ₂ hammaddesinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....	99
Şekil 4.23.	(a) ve (b) SM kodlu sistemin 1450°C'de 3 saat süreyle KTİN işlemi sonrasında elde edilmiş tozların farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....	101
Şekil 4.24.	SM kodlu sistemin 1450°C'de 3 saat süreyle KTİN işlemi sonrasında elde edilmiş tozların EDS analizleri.....	102

Şekil 4.25.	SY kodlu sistemde 1475°C'de 3 saat süreyle KTİN işleminin sonrasında elde edilmiş tozların SEM görüntüsü.....	103
Şekil 4.26.	SY kodlu sistemde 1475°C'de 3 saat süreyle KTİN işleminin sonrasında elde edilmiş tozların EDS analizi.....	104
Şekil 4.27.	(a) ve (b) SLY kodlu sistemde 1475°C'de 3 saat süreyle KTİN işleminin sonrasında elde edilen tozların farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....	106
Şekil 4.28.	SLY kodlu sistemde 1475°C'de 3 saat süreyle KTİN işleminin sonrasında elde edilen tozların EDS analizleri.....	107
Şekil 4.29.	Ticari α -Si ₃ N ₄ tozuna ait SEM görüntüsü.....	109
Şekil 4.30.	Ticari α -Si ₃ N ₄ tozuna ait EDS analizleri.....	109
Şekil 4.31.	SiO ₂ hammaddesinin tane boyut dağılımı analizi.....	110
Şekil 4.32.	SM kodlu sistemin 1450°C'de 3 saat N ₂ atmosferi altında KTİN işleminin sonucunda üretilen tozların tane boyut dağılımı analizi.....	111
Şekil 4.33.	SY kodlu sistemin 1475°C'de 3 saat N ₂ atmosferi altında KTİN işleminin sonucunda üretilen tozların tane boyut dağılımı analizi.....	112
Şekil 4.34.	SLY kodlu sistemin 1475°C'de 3 saat N ₂ atmosferi altında KTİN işleminin sonucunda üretilen tozların tane boyut dağılımı analizi.....	113
Şekil 4.35.	SM ₅₀ kodlu tozların şekillendirme yöntemine ve sinterleme şartlarına bağlı yoğunluk değerleri.....	118
Şekil 4.36.	TSM kodlu tozların şekillendirme yöntemine ve sinterleme şartlarına bağlı yoğunluk değerleri.....	118
Şekil 4.37.	SY ₇₅ kodlu tozların şekillendirme yöntemine ve sinterleme şartlarına bağlı yoğunluk değerleri.....	120
Şekil 4.38.	TSY kodlu tozların şekillendirme yöntemine ve sinterleme şartlarına bağlı yoğunluk değerleri.....	120
Şekil 4.39.	Şerit döküm ile şekillendirilen (a) SY ₇₅ kodlu numunenin (b) TSY kodlu numunenin sinter sonrası SEM görüntüleri.....	121
Şekil 4.40.	SLY ₇₅ kodlu tozların şekillendirme yöntemine ve sinterleme şartlarına bağlı yoğunluk değerleri.....	123
Şekil 4.41.	TSLY kodlu tozların şekillendirme yöntemine ve sinterleme şartlarına bağlı yoğunluk değerleri.....	123

Şekil 4.42.	CIP ile şekillendirilen numunelerin (a)1650°C’de (b) 1700°C’de ve (c) 1750 °C’de sinterlenmeleri sonucunda katkı elemanlarının yoğunluğa etkileri.....	125
Şekil 4.43.	Şerit döküm ile şekillendirilen numunelerin (a)1650°C’de (b) 1700°C’de ve (c) 1750 °C’de sinterlenmeleri sonucunda katkı elemanlarının yoğunluğa etkileri.....	126
Şekil 4.44.	SM ₅₀ ve TSM kodlu numunelerin CIP ile şekillendirildikten sonra sinterlenmesi sonucunda elde edilen XRD analizleri.....	129
Şekil 4.45.	SM ₅₀ ve TSM kodlu numunelerin şerit döküm ile şekillendirildikten sonra sinterlenmesi sonucunda elde edilen XRD analizleri.....	129
Şekil 4.46.	SY ₇₅ ve TSY kodlu numunelerin CIP ile şekillendirildikten sonra sinterlenmesi sonucunda elde edilen XRD analizleri.....	131
Şekil 4.47.	SY ₇₅ ve TSY kodlu numunelerin şerit döküm ile şekillendirildikten sonra sinterlenmesi sonucunda elde edilen XRD analizleri.....	131
Şekil 4.48.	Şerit döküm ile şekillendirilen SY ₇₅ kodlu numunenin 1700°C’de 2 saat sinterlenmesi sonrasında elde edilen XRD analizi.....	132
Şekil 4.49.	SLY ₇₅ ve TSLY kodlu numunelerin CIP ile şekillendirildikten sonra sinterlenmesi sonucunda elde edilen XRD analizleri.....	134
Şekil 4.50.	SLY ₇₅ ve TSLY kodlu numunelerin şerit döküm ile şekillendirildikten sonra sinterlenmesi sonucunda elde edilen XRD analizleri.....	134
Şekil 4.51.	KTİN ile üretilen %5 MgO, %5 Y ₂ O ₃ ve %5 Li ₂ O- %5 Y ₂ O ₃ katkılı sistemlerin şekillendirme ve sinterleme sonrası (ağ.) %β miktarlarının ticari ürünler ile karşılaştırılması.....	137

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	α ve β - Si_3N_4 'ün latis parametreleri.....	5
Tablo 2.2.	Sinterlenmiş Si_3N_4 'ün bazı özellikleri.....	5
Tablo 2.3.	Si_3N_4 tozlarının üretim yöntemleri.....	11
Tablo 2.4.	Farklı yöntemlerle üretilmiş Si_3N_4 'ün özellikleri.....	12
Tablo 2.5.	Silisyum nitrürün gaz basınçlı sinterlenmesinde elde edilen yoğunluklar.....	34
Tablo 2.6.	Farklı sinterleme yöntemlerine göre özellikler.....	38
Tablo 2.7.	Üretilen numunelerin relatif yoğunlukları ve mekanik özellikleri.....	40
Tablo 2.8.	Si_3N_4 'ün oda sıcaklığındaki mekanik özellikleri.....	41
Tablo 2.9.	Silisyum nitrürün bazı uygulama alanları.....	45
Tablo 2.10.	SiAlON seramiklerin özellikleri.....	49
Tablo 3.1.	Kullanılan K-feldspat mineralinin kimyasal analizi.....	52
Tablo 3.2.	Kullanılan K-feldspat mineralinin rasyonel analizi.....	52
Tablo 3.3.	Kullanılan K-feldspatın kimyasal analizine göre içerdiği oksijen miktarları.....	53
Tablo 3.4.	Kullanılan silika tozunun özellikleri.....	57
Tablo 3.5.	Deneylerde kullanılan tozlara ait kodlar.....	60
Tablo 4.1.	Si_3N_4 'ün yoğunlaştırılması için kullanılan oksit ilaveler.....	94
Tablo 4.2.	Sinterleme işlemlerinde kullanılacak olan tozlara ait kodlar.....	114
Tablo 4.3.	TSM, TSY ve TSLY kodlu ticari tozların ve SM ₅₀ , SY ₇₅ ve SLY ₇₅ kodlu tozların sinterleme sonrası yoğunluk değerleri.....	115
Tablo 4.4.	%5 MgO, %5 Y ₂ O ₃ ve %5 Li ₂ O-%5 Y ₂ O ₃ katkılı numunelerin (ağ.) % β fazı miktarları.....	135

ÖZET

Anahtar kelimeler: Toz üretimi, Seramik tozu, Silisyum nitrür, KTİN, Basıncısız sinterleme

Bu çalışmada yaygın olarak bulunabilen yerli ve doğal hammaddelerden K-feldspat ve SiO₂'nin ileri teknoloji seramiklerinden silisyum nitrüre (Si₃N₄) basit ve ekonomik bir şekilde karbotermal indirgeme ve nitrürleme yöntemi (KTİN) kullanılarak dönüşümü incelenmiştir. Ayrıca üretilecek silisyum nitrürün, sonraki aşama olan sinterleme işlemlerinde gerekli sinter katkılarını da içermesi hedeflenmiştir.

Yapılan çalışmalarda ilk olarak K-feldspat KTİN ile silisyum nitrür veya türevi bir seramik malzemeye dönüşümü araştırılmıştır. Bu amaçla K-feldspata farklı sıcaklıklarda (1100°C- 1475°C) KTİN işlemi uygulanmıştır. Bu işlemler atmosfer kontrollü fırın içerisinde 1lt/dk'lık azot gazı altında gerçekleştirilmiştir. Fazla karbon sistemden yakılarak uzaklaştırılmış ve tozlar XRD, SEM, EDS, tane boyut dağılımı ve BET gibi analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Sonuçta 1400°C'de α-Si₃N₄ ve 1475°C'de ise α-Si₃N₄ ve β-SiAlON'dan oluşan seramik tozlar elde edilmiştir.

Daha sonra hammadde olarak kullanılan SiO₂ tozuna nihai üründe %5 MgO, %5 Y₂O₃ ve %5 Li₂O – %5 Y₂O₃ olacak şekilde ilaveler yapılmış ve karbon karası ile birlikte karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar MgO katkısı için; 1375°C, 1400°C, 1450°C ve 1475°C'lerde, Y₂O₃ ve Y₂O₃ – Li₂O katkıları için ise; 1450°C ve 1475°C'lerde 3'er saat süre ile KTİN işlemine tabi tutulmuşlardır. KTİN ile üretilen seramik tozlar (ve karşılaştırma amaçlı ticari olanlar) yoğunlaşabilme davranışlarının incelenebilmesi için CIP ve şerit döküm teknikleriyle şekillendirilip 1650, 1700 ve 1750°C'lerde 0,5, 1 ve 2 saat sürelerde basıncısız olarak sinterlenmişlerdir. Sinterleme sonrası numunelerin yoğunlukları Archimed prensibine göre ölçülmüş ve numunelere α→β faz dönüşümlerinin incelenmesi için XRD analizleri uygulanmıştır. Sonuçta en yüksek yoğunluk değerine KTİN ile üretilen %5 Y₂O₃ katkılı Si₃N₄'de 3,20 g.cm⁻³ olarak ulaşılmıştır.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NITRIDE BASED CERAMIC POWDERS FROM LOCAL RAW MATERIALS

SUMMARY

Key Words: Powder synthesis, Ceramic powders, Silicon nitride, CRN, Pressureless sintering

In this study, an easy and economic transformation of local and common raw materials, K-feldspar and SiO_2 , to silicon nitride (Si_3N_4) was investigated using carbothermal reduction and nitridation (CRN) method. In addition to this, it was aimed to synthesize Si_3N_4 , which incorporates sintering aids required for late stage of sintering processing.

The transformation of K-feldspar to silicon nitride or its derivatives was first to be investigated by CRN process. To do this, K-feldspar were carbothermally reduced and nitrated in different temperatures (between 1100°C – 1475°C). Powders were produced in atmosphere controlled furnace under nitrogen gas (1 lt. min^{-1}). Finally, α - Si_3N_4 and α - Si_3N_4 & β -SiAlON ceramic powders were obtained at 1400°C and 1475°C , respectively.

Subsequently, SiO_2 ceramic raw material having premix of 5wt.% MgO, 5wt.% Y_2O_3 and 5wt.% Li_2O – 5wt.% Y_2O_3 (each based on the final product) was mixed with carbon black before CRN process. Prepared mixtures were exposed to CRN for three hours at 1375°C , 1400°C , 1450°C , 1475°C for MgO additive and at 1450°C , 1475°C for Y_2O_3 and Y_2O_3 – Li_2O additives. In order to investigate the densification behaviour, these domestic ceramic powders (and those of commercial ones for comparison) were formed by CIP and tape casting techniques and then pressureless sintered at 1650, 1700 and 1750°C for 0.5, 1 and 2 hours. Densities of the specimens were measured by Archimed's principle and XRD analyses were performed to identify the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation after sintering. Finally, the highest density value of $3,20 \text{ g.cm}^{-3}$ was obtained from Si_3N_4 admixed with 5% Y_2O_3 .

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Silisyum nitrür (Si_3N_4) seramikler dünya üzerinde birçok araştırma grubunun ilgisini çeken çalışma konularından birisini oluşturur. Si_3N_4 seramikler mükemmel termomekanik özellikleri sayesinde pek çok kullanım alanı bulmuşlardır. Son yıllarda silisyum nitrür malzemeler kesici uçlarda, bilyalı rulmanlarda, motor vanalarında ve diğer aşınmaya dirençli parçalarda yoğunlukla kullanılmaktadırlar.

Silisyum nitrürün α ve β olmak üzere iki polimorfu vardır. α - Si_3N_4 fazı kararsızdır ve 1400-2000°C arasındaki sıcaklıklarda sinterlenmesiyle kararlı olan β - Si_3N_4 fazına dönüşmektedir. Bu dönüşüm yeniden yapılanmayı gerektirmektedir. Bu işlem Si-N bağlarının kırılması ve yeniden oluşmasıyla meydana gelmektedir. β - Si_3N_4 , β -SiAlON, α -SiAlON veya α/β karışımı şeklinde tipik silisyum nitrür esaslı seramikler geliştirilmiştir. SiAlON seramikler α - Si_3N_4 (α -SiAlON) ve β - Si_3N_4 (β -SiAlON) ile benzer yapıya sahiptirler ve Si_3N_4 yapısının içerisinde sinter katkılarının bulunması ile avantaj kazanmaktadırlar [1].

SiAlON (Si-Al-O-N) bir silisyum alüminyum oksinitrür tipi seramik malzeme olup, sinterlenebilen silisyum nitrürün (Si_3N_4) bir türevidir. SiAlON silisyum nitrür, alüminyum nitrür ve alüminyum oksite, yitrium oksit katkısıyla 1800°C ve üzeri sıcaklıklarda ve çoğunlukla basınç altında sinterlenmesi ile elde edilir. SiAlON kesici takımlar özellikle dökme demir ve süper alaşımların (Ni esaslı gaz türbin disklerinin) işlenmesinde kullanılmaktadırlar.

Silisyum nitrürün kırılma tokluğu alüminanın yaklaşık iki katıdır ve daha yüksek bağ mukavemetine sahiptir. Termal genişleme katsayısının düşük ($3,2 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$) olması nedeni ile iyi termal şok direncine sahiptir. Alüminanın kırıldığı hızlı ve aralı talaş kaldırma işlemlerinde kullanılabilirler [2].

Silisyum nitrürün dört ana sinter yöntemi bulunmaktadır; reaksiyon bağlı silisyum nitrür (RBSN), sıcak preslenmiş silisyum nitrür (HPSN), sinterlenmiş silisyum nitrür (SSN) ve sıcak izostatik preslenmiş silisyum nitrür (HIPSIN). Sinterlemeyi kolaylaştırmak için yapıya çeşitli miktarlarda MgO, Al₂O₃ veya nadir toprak oksit fazlar ilave edilerek yoğun Si₃N₄ üretilebilir. Bu katkılar Si₃N₄ tozunu oluşturan tanelerin üzerinde mevcut SiO₂ yüzey tabakasıyla tepkimeye girerek yüksek sıcaklıklardaki özellikleri belirleyen tane sınırı oksinitrürünü oluştururlar [3].

Bu doktora çalışmasının amacı silisyum nitrür seramiklerin doğada bol bulunan ve ucuz temin edilebilen hammaddelerden basit ve ekonomik bir şekilde elde edilebilmesidir. Bu amaçla ilk olarak seramik hammaddelerden olan K-feldspat'ın silisyum nitrür seramiğine dönüşümü incelenmiş ve bunun için karbotermal indirgeme ve nitrürleme tekniği farklı sıcaklık ve sürelerde kullanılmıştır. Bu şekilde 1400°C'de α-Si₃N₄ tozu elde edilebilmiş fakat yapıda hammaddeden kaynaklanan empüritelerden dolayı camsı faz oluşmuştur. 1475°C'de ise Si₃N₄'ün yanında β-SiAlON fazları oluşmuş ve bu şekilde amorf fazda azalma meydana gelmiştir.

Bu doktora çalışması kapsamında gerçekleştirilen diğer çalışma ise, Si₃N₄ sinterleme katkı elemanlarının tozların sentezleme sürecinde sisteme ilave edilmesi suretiyle tek kademeli bir üretim ile sinter katkılı Si₃N₄ tozlarının elde edilmesidir. Sinterleme katkı maddelerinin Si₃N₄ tozlarına üretim aşamasında ilavesiyle, hem bu tozların kullanımı sırasında ve hem de sonraki süreçlerin minimize edilmesi açısından homojen bir yapının sağlanması adına faydalı olacağı düşünülmüştür. Ayrıca bu ilavelerin karbotermal indirgeme ve nitrürleme işleminde sistemdeki SiO₂ seramik hammaddesi ile reaksiyona girerek oluşturacakları daha kararsız veya yarı kararlı fazların Si₃N₄'ün oluşumunu da olumlu yönde etkileyeceği öngörülmüş ve bu konuda çalışmalar yapılmıştır.

Böylelikle, Si₃N₄'e sinterleme sırasında sinterlenmeyi kolaylaştırmak için katılan oksit ilaveler karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemi öncesinde başlangıç malzemesi olarak kullanılan SiO₂'ye katılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bu kapsamda %5MgO+SiO₂+C, %5Y₂O₃+SiO₂+C ve %5Li₂O+%5Y₂O₃+SiO₂+C karışımları olacak şekilde 3 farklı kompozisyon hazırlanmış ve farklı sıcaklıklarda

karbotermal indirgeme ve nitrüleme işlemlerine tabi tutulmuşlardır. Elde edilen tozlara arta kalan karbonun uzaklaştırılması için 900°C'de 1 saat karbon yakma işlemi uygulanmıştır. Bu sayede 1450°C ve 1475°C'de 3 saat sürede kendinden sinter katkılı, ikinci bir işleme gerek kalmadan şekillendirilip sinterlenmeye hazır Si₃N₄ üretilebilmiştir. Üretilen tozlara BET, tane boyut dağılımı, SEM-EDS, XRD analizleri yapılarak karakterize edilmişlerdir. XRD analizlerinden yola çıkılarak (ağ.)% α fazı miktarları hesaplanmıştır.

Ayrıca karşılaştırma yapılabilmesi için bu çalışmada KTİN sonrası elde edilen Si₃N₄ tozları ile ticari olarak satılan α -Si₃N₄ tozuna aynı oranlarda sinter katkıları ilave edilerek sinterlenebilirlikleri araştırılmıştır. KTİN ile üretilen ve ticari tozlardan hazırlanan karışım tozlar aynı şekilde CIP ve şerit döküm teknikleri ile şekillendirilip ve sonrasında sinterlenmişlerdir. Sinterleme işlemi 1650-1700 ve 1750°C'lerde 0,5-1-2 saat sürelerde basınçsız sinterleme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Sinter sonrası elde edilen numunelere XRD analizleri uygulanmış ve $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümleri incelenerek numunelerin (ağ.)% β miktarları hesaplanmıştır. Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Archimed prensibine göre ölçülmüştür. KTİN ile üretilen kendinden sinter katkılı Si₃N₄ seramikler aynı işlemlere ve analizlere tabi tutulan ticari tozlarla ve ulaşılabilen literatür bilgileri ile karşılaştırılmıştır.

BÖLÜM 2. SİLİSYUM NİTRÜR SERAMİKLER

Silisyum nitrür doğal bir malzeme değildir. Farklı prosesler kullanılarak sentetik yolla üretilir [4]. Si_3N_4 esaslı yapısal seramikler yaklaşık 30 yıl önce keşfedilmiştir. Bu malzemeler oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda mükemmel mekanik özellikler, iyi oksidasyon direnci ve iyi termal şok davranışı gösterir. Bu seramikler yüksek aşınma direnci ve mekanik özellikleri sayesinde kesici uçlarda, otomobil motorları için valflerde veya gaz türbinlerinde kullanılmaktadır [5]. Ayrıca aşınmaya dayanıklı bilyalı rulmanlar, contalar, bazı kalıp ve motor parçaları bu malzemelerin diğer kullanım alanlarını oluşturmaktadır. Si_3N_4 malzemeler metallere göre daha düşük yoğunluk ve termal genişlemeye sahiptirler. Mekanik kararlılıkları ve korozyon dirençleri, yüksek sıcaklıklarda birçok yüksek mukavemetli seramik malzemeden daha iyidir [6].

Si_3N_4 güçlü kovalent bağ yapısı nedeniyle ancak bazı sinterleme yardımcıların sisteme ilavesiyle yoğunlaştırılabilir. Sinterleme yardımcısı olarak genellikle MgO , Al_2O_3 ve nadir toprak oksitleri kullanılmaktadır. Yoğunlaşma bu şekilde sıvı faz sinterlenmesiyle gerçekleşir. Çoğu silisyum nitrür seramikler sinterleme sırasında β - Si_3N_4 'e dönüşen α fazı oranınca zengin Si_3N_4 tozlarından hazırlanır. β formu sinterleme sonrası çubuğu uzamış tanelerden oluşmaktadır.

Si_3N_4 seramiklerin mikroyapısal gelişmeleri üç farklı parametre ile kontrol edilir; Si_3N_4 başlangıç tozların özellikleri, sinterleme yardımcıların kompozisyonları ve sinterleme durumları [5].

2.1. Silisyum Nitrürün Yapısı ve Özellikleri

Toz halinde üretilen Si_3N_4 malzemeler hegzagonal kristal kafes yapısına sahip α ve β Si_3N_4 olmak üzere iki farklı poliformik yapıdadır. α ve β silisyum nitrür c-ekseni

yönü boyunca olan kafes uzaklıklarında farklılık gösterir. α - Si_3N_4 'ün c eksenindeki tekrar mesafesi β - Si_3N_4 'ün yaklaşık iki katıdır. Alfa silisyum nitrür artan sıcaklıkla beta silisyum nitrüre dönüşen yarı kararlı bir fazdır. Tablo 2.1'de α ve β - Si_3N_4 'ün birim hücrelerinin boyutları verilmiştir [7].

Tablo 2.1. α ve β - Si_3N_4 'ün latis parametreleri

Latis Parametresi	α - Si_3N_4	β - Si_3N_4
a (nm)	0,7818	0,7595
c (nm)	0,5591	0,2923

Si_3N_4 'ün özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

- İyi termal şok direnci
- Yüksek elektrik direnci
- Düşük yoğunluk
- Yüksek sıcaklıkta mukavemet
- Mekanik yorulma ve sürünme direnci
- Oksidasyon direnci
- Mükemmel aşınma direnci
- Yüksek kırılma tokluğu
- Kolaylıkla kompleks şekilleri elde edebilme [8].

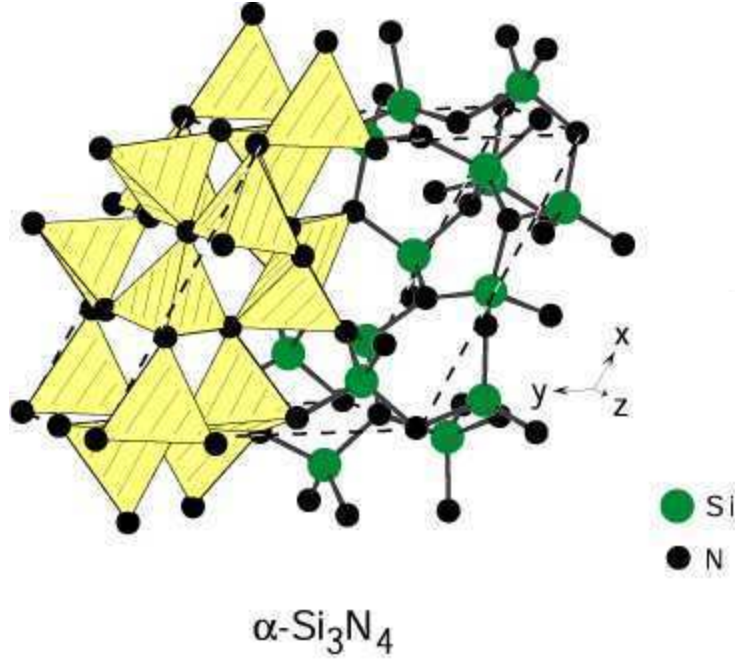
Tablo 2.2'de silisyum nitrürün sinterlenmesiyle elde edilen özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.2. Sinterlenmiş Si_3N_4 'ün bazı özellikleri [8].

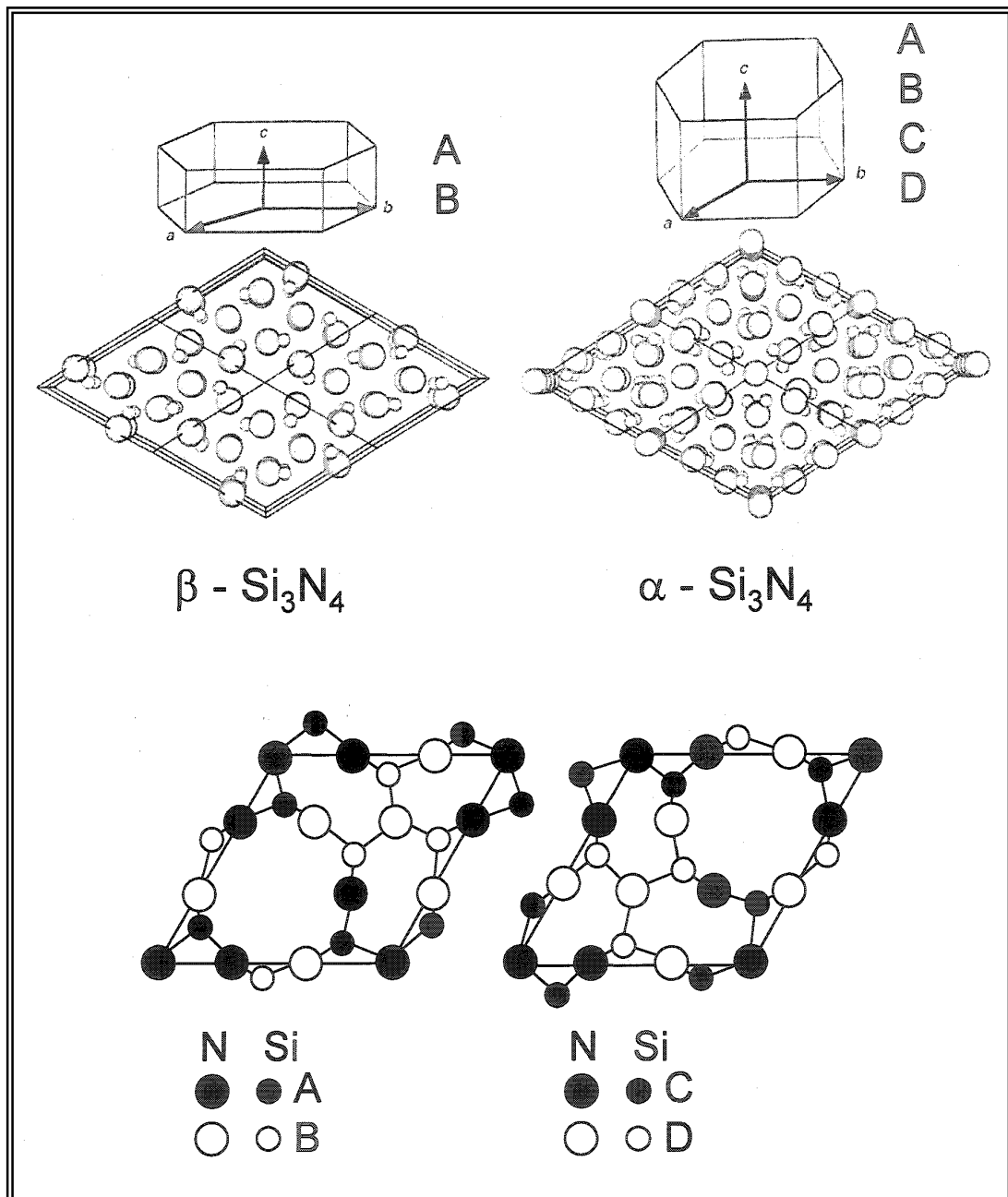
Özellikler	
Yoğunluk (g.cm^{-3})	3,28
Elastik Modül (GPa)	285
Eğme Mukavemeti (MPa)	675
Kırılma Tokluğu K_{IC} ($\text{MPa.m}^{0.5}$)	6
Sertlik (GPa)	16
Termal Yayınma Katsayısı, ($\times 10^{-6}$)($^{\circ}\text{C}$)	3,2
Termal İletkenlik (W/m.K)	25
Parçalanma Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	1900

2.1.1. Alfa silisyum nitrür (α - Si_3N_4)

Si_3N_4 yapısı, tetrahedronun merkezinde Si ve buna bağlı dört tane N'dan oluşan SiN_4 tetrahedrasının bir ağı şeklindedir [9, 10]. Üç tane tetrahedra tarafından paylaşılan her azotun bulunduğu paylaşım köşeleriyle SiN_4 tetrahedraları birleşir. Şekil 2.1'de SiN_4 tetrahedronları ve α - Si_3N_4 'ün yapısı görülmektedir. α - Si_3N_4 'de Si-N tabakaları ABCDABCD... şeklinde, β - Si_3N_4 'de ise ABAB... şeklinde bir dizilim gösterir (Şekil 2.2) [10,11]. β -fazının birim kafes hücresi Si_6N_8 olarak formüle edilen iki adet Si_3N_4 hücresinden oluşur. α -fazının birim kafes hücresi $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ olarak belirtilen 4 adet Si_3N_4 'den oluşur [10].



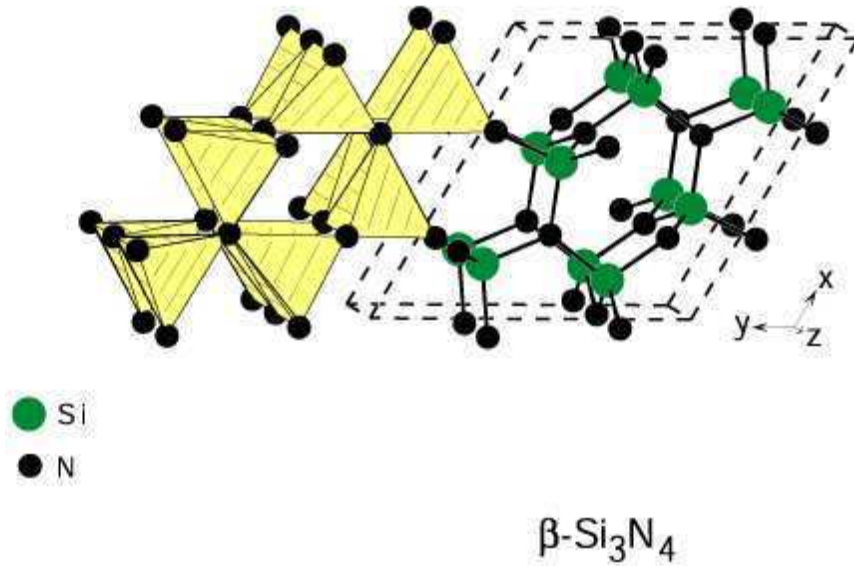
Şekil 2.1. α - Si_3N_4 kristal yapısının şematik gösterimi [12]



Şekil 2.2. α ve β - Si_3N_4 yapılarının perspektif görünüşü ve AB ile CD tabakalarının karşılaştırılması [10]

2.1.2. Beta silisyum nitrür (β - Si_3N_4)

Si_3N_4 'ün β formunun oluşması için sıvı bir fazın varlığı tercih edilir. Sıvı fazın bulunması aktivasyon enerjisini düşürdüğü için 1400°C 'nin üzerinde α - $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 dönüşümü gerçekleşir. Aksi takdirde sıvı faz yoksa α - Si_3N_4 2200°C 'ye kadar β - Si_3N_4 'e dönüşemez. Aktivasyon enerjisi sıvı faz olmadan daha yüksektir. Çünkü α - β dönüşüm prosesi Si-N bağlarının kırılıp yeniden yapılanmasını gerektirir. Sıvının varlığı çözünme ve çökelme prosesine izin verir ve aktivasyon enerjisini 435 kJ/mol 'den 405 kJ/mol 'e düşürür [10]. Şekil 2.3'de Si_3N_4 tetrahedronları ve β - Si_3N_4 'ün yapısı görülmektedir.



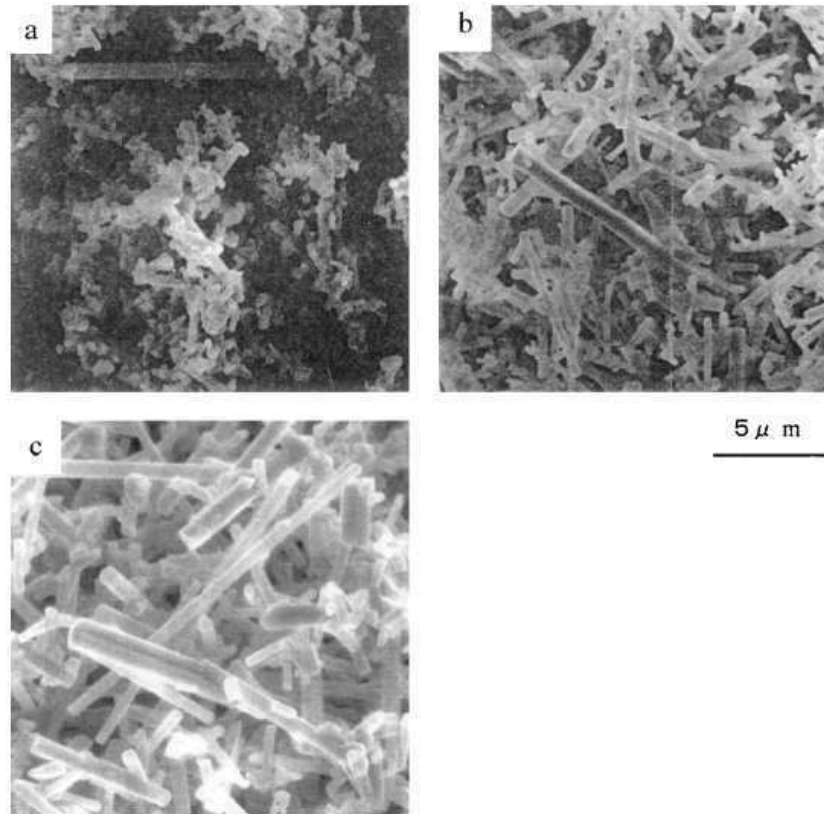
Şekil 2.3. β - Si_3N_4 kristal yapısının şematik gösterimi [12]

Alfa fazına iki tane büyük iyon birim hücreye yerleştirirken beta fazında yerleşemez. Bununla beraber, yabancı atomlar β - Si_3N_4 yapısı içerisinde daha küçük miktarlarda tutulabilir. Nadir toprak iyonlarının tutulmasının derecesi katyonların iyon çaplarının artmasıyla önemli bir şekilde artar. Al ile beraber büyük katyonların α yapısı içersine yerleşmesi α -SiAlON'un oluşmasına önderlik eder [10].

Seramikler, gaz türbin motorlarının kanatları gibi yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren uygulamalarda dikkate alınmışlardır. Fakat kırılabilirlikleri nedeniyle kullanımları sınırlı kalmıştır. Bu nedenle yüksek toklukta seramiklerin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Seramiklerin kırılma tokluğunu arttırmak için partikül takviyeli dönüşüm toklaşması veya fiber takviyesi yapılmaktadır. Bununla beraber, partikül veya fiber takviyeli yoğun sinterlenmiş yapılar elde etmek zordur. Bu amaçla çubuksu uzamış β - Si_3N_4 taneler içeren kendinden yüksek tokluk ve mukavemet gösteren ve kolay bir şekilde yoğun sinterlenmiş yapılar elde edilebilen Si_3N_4 seramikler geliştirilmiştir. Bu şekildeki malzeme üretiminde α - β dönüşümünü anlamak için yapılmış pek çok çalışma vardır.

Bunlardan biri Hirata ve arkadaşlarının [13] herhangi bir katkı ilave etmeden α - Si_3N_4 'ün β - Si_3N_4 'e dönüşümünü incelediği çalışmadır. Bu çalışmada, hammadde olarak kullandıkları içerisinde %3 β - Si_3N_4 bulunan α - Si_3N_4 tozunu farklı sıcaklık (1800-1900-2000°C), farklı süre (40-60-90-180-240 dk) ve farklı potalarda (karbon ve bor nitrid) işleme tabi tutmuşlar ve dönüşümü gözlemlemişlerdir. Buna göre Si_3N_4 partiküllerin β oranı sıcaklığa, süreye ve kullanılan potaya göre değişiklik göstermiştir. En iyi α partiküllerin β 'ya dönüşümü 2000°C'de 90 dk ve karbon pota içerisinde gerçekleşmiştir ve partiküller çubuksu şekillidir. Bor nitrid pota içerisinde ise en iyi dönüşüm yine 2000°C'de ancak daha uzun sürede (480 dk) gerçekleşmiştir ve oluşan morfoloji eş akselidir. Karbon potada dönüşüm çubuksu partiküllerin kenarlarında meydana gelmiştir ve Si_3N_4 'ün reaksiyonu ile kontrol edilmiştir. Bor nitrid potada ise dönüşüm Si_3N_4 partiküllerin yüzeyinin üzerinde meydana gelmekte ve Si_3N_4 'ün difüzyonu ile kontrol edilmektedir.

Şekil 2.4'de ısı etkisiyle Si_3N_4 'ün morfolojisindeki değişim görülmektedir. Burada α - Si_3N_4 partikülleri çubuksu β - Si_3N_4 tanelere dönüşmüştür [13].



Şekil 2.4. 2000°C' de karbon kayıkçık içinde Si_3N_4 'ün dönüşümü (a) 60 dk (b) 90 dk (c) 240 dk [13]

Genellikle, daha kararlı olduğundan yüksek sıcaklık uygulamalarında $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tercih edilir. Her ne kadar $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ kristal yapısı, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e göre daha yüksek sertliğe sahip olsa da, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ mühendislik uygulamalarında daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü bu form, çubuksu mikro yapısı nedeniyle kendinden takviyelidir ve bu da tokluk ve mukavemet açısından önemlidir. Kendinden takviyeli silisyum nitrür esaslı seramiklerin toklaştırılması için anizotropik tane büyüme davranışı istenir. Si_3N_4 'ün anizotropik tane büyüme davranışı uzamış tanelerin oluşmasına bağlıdır. Si_3N_4 tane morfolojisi özellikle sinterleme için ilave edilen nadir toprak oksitleri ve III. Grup elementlerine duyarlıdır [14].

2.2. Silisyum Nitrürün Üretim Yöntemleri

Daha önce de belirtildiği üzere, silisyum nitrür esaslı seramikler sentetik olarak üretilmek zorundadır. Günümüzde Si_3N_4 üretimi için farklı yöntemler kullanılmaktadır.

Bunlar:

- Silisyumun doğrudan nitrasyonu
- Silikanın karbotermal redüksiyonu
- Diimid sentezi
- Buhar fazı sentezi
- Plazma kimyasal sentez
- Silisyumun organik bileşiklerinin pirolizi
- Lazer içeren reaksiyonlar.

Bütün bu yöntemlerin esasında 4 farklı kimyasal proses vardır. Bununla beraber, sadece silisyumun doğrudan nitrasyonu ve diimid sentezi teknikleri ticari olarak bu güne kadar uygulanabilmiş proseslerdir [15]. Bu yöntemler ve oluşum şartları Tablo 2.3’de görülmektedir [16].

Tablo 2.3. Si₃N₄ tozlarının üretim yöntemleri [16]

Yöntem	Kimyasal Proses
Doğrudan nitrasyon	$3 \text{ Si} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ (1200-1500°C)
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°C)
Diimid sentezi	$\text{SiCl}_4 + 6\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}(\text{NH})_2 + 4 \text{NH}_4\text{Cl}$ [-30 -(+70)]°C $3\text{Si}(\text{NH})_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{NH}_3$ (1600°C)
Buhar fazı sentezi	$3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12 \text{HCl}$ (1100-1350°C)
Lazerle sentezleme	$3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12 \text{H}_2$ (CO ₂ lazer)
Plazma ile sentezleme	$3 \text{ SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12 \text{H}_2$ (Plazma) $3 \text{ SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$ (Plazma)

Farklı tekniklerle üretilmiş silisyum nitrür tozların tipik kimyasal analizleri ve özellikleri Tablo 2.4’de görülmektedir.

Tablo 2.4. Farklı yöntemlerle üretilmiş Si_3N_4 ’ün özellikleri [15]

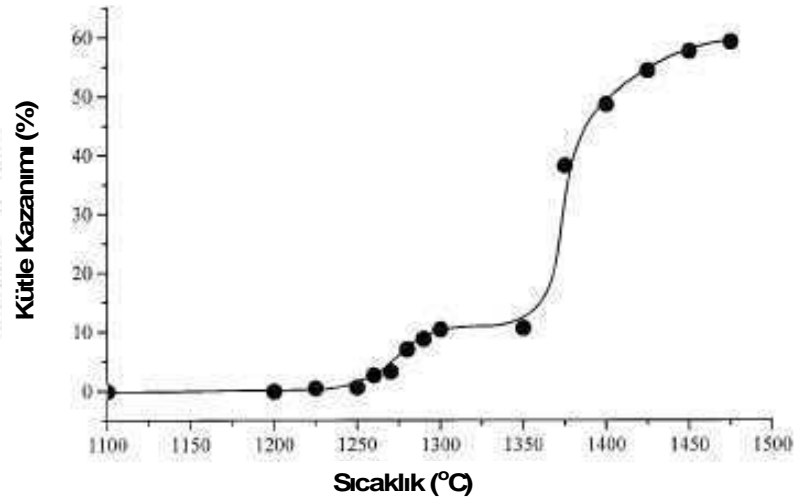
	Silisyumun doğrudan nitrasyonu	Buhar fazı sentezi	Karbotermal nitrasyon	Diimid sentezi
Spesifik yüzey alanı ($g.cm^{-2}$)	8-25	3,7	4,8	10
Oksijen içeriği (ağ. %)	1,0-2,0	1,0	1,6	1,4
Karbon içeriği (ağ. %)	0,1-0,4	-	0,9-1,1	0,1
Metalik empürüteler (ağ. %) $\Sigma Fe, Al, Ca$	0,07-0,15	0,03	0,06	0,005
Kristalleşme (%)	100	60	100	100
$\alpha/(\alpha + \beta)$ (%)	95	95	95	85
Morfoloji	Eş eksenli	Eş eksenli + çubuksu	Eş eksenli + çubuksu	Eş eksenli

2.2.1. Silisyumun doğrudan nitrülenmesi

Elementel silisyumun doğrudan nitrasyonu ile Si_3N_4 üretimi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Silisyumun nitrasyonu gaz-katı reaksiyonları tarafından kontrol edilen 2 adımlı bir süreçtir.

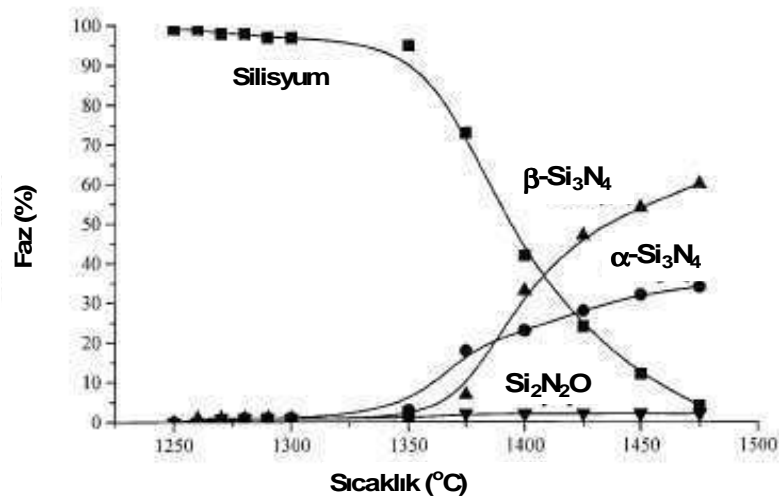
McKenzie ve arkadaşları [17], yaptıkları bir çalışmada elementel Si tozunun nitrülenme davranışını incelemiştir. Si tozları 900-1475°C arasındaki sıcaklıklarda 100 ml/dk’lık azot gazı altında nitrülenmiştir. Elde edilen tozların kütle kazanımı değerleri nitrasyonun bir fonksiyonu olarak Şekil 2.5’de verilmiştir. İlk olarak 1250-1300°C arasında küçük bir kütle kazanımı ve %15 oranında Si_3N_4 dönüşümü olmuştur. Sıcaklık 50°C yükseldiği zaman kütlede bir değişiklik olmamıştır. 1400°C’nin üzerine çıktığında ise kütlede hızlı bir artış meydana gelmiş ve yaklaşık %66,7’lik nitrasyon değeri belirlenmiştir. Şekil 2.6’da faz

kompozisyonları görülmektedir. Burada 1350°C 'nin altında Si miktarında bir azalma meydana gelmiştir. 1350°C 'nin üzerinde ise kütle kazanımı sırasında α ve β - Si_3N_4 'ün şiddetlerinde kayda değer bir artışla Si miktarı azalmıştır.



Şekil 2.5. Azot gazı altında ısıtılan Si tozunun kütle değişimi [17]

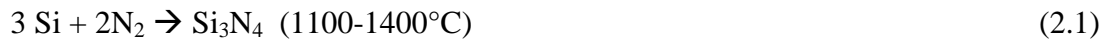
Elementel silisyumun nitrasyonunun ilk kısmı, okside olmuş yüzeyin SiO_2 tabakasının $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 'ya dönüşümü tarafından belirlenir. Reaksiyon α ve β - Si_3N_4 'ün bir karışımının oluştuğu ve tane içinin hızlı bir şekilde nitrasyonunun olduğu 1350°C 'den sonra meydana gelir. Nitrasyonun sonraki kısmı ise 1350°C 'nin üzerinde meydana gelmektedir [17].



Şekil 2.6. Silisyum tozlarının azot gazı altında ısıtılmasıyla oluşan fazlar [17]

Başka bir çalışmada Rakshit ve Das [18] silisyumun nitrülenme davranışını incelemişler ve ilk nitrülenmenin hızlı bir şekilde 1250°C'de olduğunu belirlemişlerdir. Fakat birkaç saat sonra (~2 saat) nitrasyon oranı artmış ve reaksiyon sıcaklığı 1350°C'nin üzerindeyken nitrasyon artmaya devam etmiştir. Burada nitrasyonun yayılmasının kompaktlanmış malzemenin ham yoğunluğuna bağlı olduğu rapor edilmiştir. Tamamen nitrülenmiş ürün düşük ham yoğunluğa (< %66) sahip malzemelerde 20 saatte gözlemlenebilmiştir. Benzer bir gözlemden ise, yüksek ham yoğunluğa (> 66,5) sahip malzeme için daha yüksek sıcaklıkta (1400-1450°C) tamamen nitrülenme 18 saatte gerçekleşmiştir.

Stokiyometrik Si₃N₄ elde edebilmek için elementel silisyumun direk nitrasyonu 1910 yılında Weiss ve Engelhardt [19] tarafından geliştirilmiştir. Halen kullanılan yöntemin reaksiyonu:



Bu reaksiyon sonrasında Si₃N₄ tozları çoğunlukla α fazında oluşur ve daha sonra öğütülür. Bu bağlamda, seçilen başlangıç Si tozlarının kalitesi (tane boyutu ve saflığı) son ürün olan Si₃N₄'ün değerini ve üretimin saflığını belirler [19].

2.2.2. Silisyum halojenürlerin nitrülenmesi



Yukarıdaki denklemde gaz-fazı sentezinde SiCl₄ gazı 1000°C ile 1200°C arasında NH₃ gazı ile tepkimeye girer ve amorf Si₃N₄ oluşur. Bundan ısıl işlem uygulayarak α fazı elde edilir. Bu arada kalan klorun sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir. İmid pirolizi yönteminde tepkime normal veya daha düşük sıcaklıkta organik bir çözücüde olur ve diimid oluşur. 1200°C ile 1350°C arasında N₂ veya NH₃ atmosferinde ısıtılarak amonyak uzaklaştırılır ve kristalleşme gerçekleşir [20].

2.2.3. Diimid prosesleri

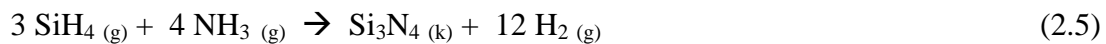
Pahalı bir metot olmakla birlikte yüksek saflıkta ve ticari kalitede Si_3N_4 tozu üretimi için kullanılan bir yoldur. SiCl_4 ve NH_3 -30 ve +70°C'de reaksiyona girer.



Reaksiyon ürün $\text{Si}(\text{NH})_2$ ve NH_4Cl 'ün bir karışımıdır. Bu ara üründen NH_4Cl 'ün ısıtılarak giderilmesi olasıdır. Azot atmosferi altında 1400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ortadan kaldırılabılır. Buradan aşağıdaki reaksiyon gereğince $\text{Si}(\text{NH})_2$ 1200°C'de Si_3N_4 'e parçalanır.



Isıtma koşullarının Si_3N_4 kristalizasyonu üzerinde son derece büyük etkisi vardır. Yüksek sıcaklık ve uzun tutma süresi Si_3N_4 tozunun partikül boyutunu büyütür ve çoğunlukla iğnesel kristaller oluşur. Üründe klorürün bulunmasını önlemek için SiCl_4 yerine SiH_4 (silan) kullanılabilir.



Silan ve amonyak atmosferik basınçta 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyona girerler. NH_3/SiH_4 oranına bağlı olarak değişik stokiometrilere sahip polimerik yapıda toz formunda bir malzeme meydana gelir. Bu ürünün 1100-1470°C'de azot gazı altında kalsinasyonu yüzey alanı 10-20 m²/gr ve oksijen içeriği %2 olan $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ verir. Fakat silanın fiyatı silisyum tetraklorürden çok daha fazladır. Ayrıca amonyak gazı ile silan arasındaki reaksiyon Si_3N_4 'ün stokiometrisinde farklılıklara yol açabilmektedir [21].

2.2.4. Karbo-termal indirgeme ve nitrüleme (KTİN)

Silikanın karbotermal redüksiyonu ile Si_3N_4 üretimine ait reaksiyon:



Literatürde kabul edilen bu reaksiyon gerçekte SiO ara fazının oluşmasıyla meydana gelir. Dahası, sıcaklık 1500°C 'den yüksek olduğu zaman sistemde silisyum karbür de oluşabilir (Reaksiyon 2.7). Düşük sıcaklık ve/veya yüksek azot basıncı Si_3N_4 oluşumunu artırırken SiC oluşumunu önler [22].

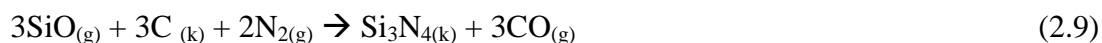


Yüksek sıcaklıkta β dönüşümü sırasında elde edilen üstün özellikler yüzünden kompaktlanmış yapıların üretimi için hammadde olarak genellikle ince taneli α - Si_3N_4 fazı tercih edilmektedir. Bununla beraber, karbotermal redüksiyona ait reaksiyona göre daha fazla CO oluşumu Si_3N_4 'ün çevresini kapatan bu gazın kısmi basıncını artırır. Alcalá ve arkadaşlarının [23] yaptıkları bir çalışmaya göre numunelerin etrafındaki CO konsantrasyonunun artması α - Si_3N_4 oluşumunun artmasına neden olmuştur. Karbotermik deneylerde sentezleme sırasında dönüşümün başarılı olmasında CO kısmi basıncının önemli bir etkisinin olduğu anlaşılmıştır [24].

Karbotermal redüksiyon sırasında önce karbon ve silisyum dioksit arasında SiO gazı oluşur:



Oluşan SiO sistemde mevcut azotla reaksiyona girer ve aşağıdaki reaksiyon gereğince Si_3N_4 oluşur:



Silisyum kaynağı olarak alternatif yeni malzemelerin kullanılması adına araştırmacılar ucuz ve kolay bulunabilir hammaddelere yönelmiştir. Bu kapsamda kil

mineralleri ilk olarak denenmiştir. Si_3N_4 tozların sentezlenmesi için pirinç kabuğuyla ilgili çalışmalarda da başarılı sonuçlar rapor edilmiştir [21, 25]. Başlangıç malzemelerin fiziksel ve kimyasal durumları termodinamik ve reaksiyon kinetiği KTİN prosesiyle üretilen Si_3N_4 'ün oluşmasını ve morfolojisini önemli bir şekilde etkiler. Kimyasal kompozisyonun etkisi esas olarak başlangıç malzemesi içindeki empüritelere kaynaklanmaktadır.

KTİN prosesiyle Si_3N_4 'ün oluşma oranı ilk olarak başlangıç malzemelerinin birim yüzey alanına bağlıdır. Karbon ve silikanın spesifik yüzey alanlarının artmasıyla Si_3N_4 üretiminde bir artış gözlenir. Karbon karasının spesifik yüzey alanının veya C/SiO₂ oranının artması Si_3N_4 'ün toz formunda sentezlenmesinde çekirdekleşme aşamasını ve sonuçta oluşan partikülleri etkiler. Si_3N_4 'ün KTİN prosesiyle sentezlenmesindeki ana problem, genelde, hammaddelerden gelen yüksek empürite içeriği, SiC oluşumu, oksijenin yanında küçük miktardaki metalik empüritelere ve reaksiyona girmeyen artık karbonun kalmasıdır [26].

Si_3N_4 oluşumunun iki kademeli olarak dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşiyor olması (2.6) nolu reaksiyona etki edebilen parametrelerin de detaylı bir şekilde incelenmesini gerektirir. Sıcaklık, azot kısmi basıncı, aşılmalı ilavesi, partikül boyutu, birim yüzey alanı ve sistem empüritelere hepsi tek tek veya beraber Si_3N_4 oluşumu üzerinde etkilidir [27].

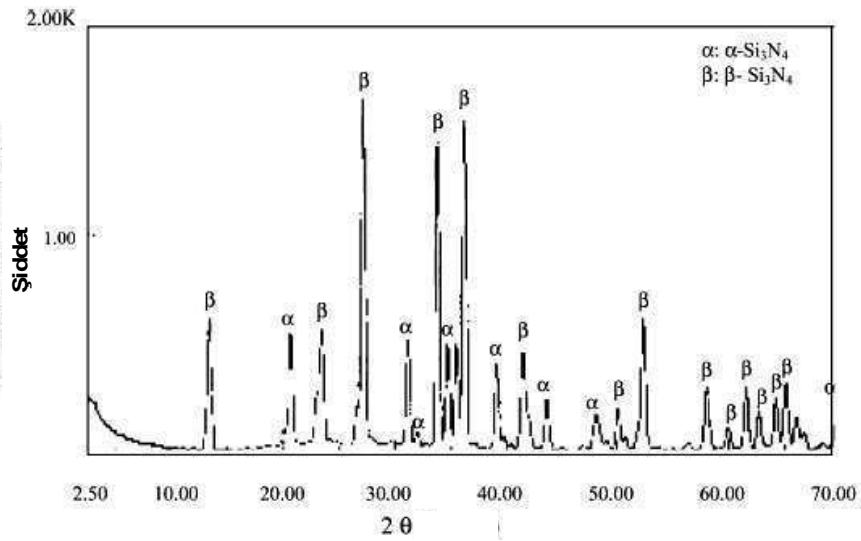
Silikanın karbotermal redüksiyonu ve nitrürleşmesi yöntemi ile Si_3N_4 seramik tozu üretimi nihai ürünün tane boyutunun küçük ve tercihen $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ olması nedeniyle avantajlıdır. Sinterleme için yüksek miktarda (~%90) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ içeren silisyum nitrür başlangıç tozları tercih edilmektedir. Çünkü yüksek sıcaklıklarda Si_3N_4 'den beklenen mekanik özellikler, özellikle yüksek kırılma tokluğu sıvı faz sinterlenmesi sırasındaki $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü nedeniyle oluşan çubuksu şekilli partiküllerden kaynaklanmaktadır.

SiC ve Si_3N_4 arasındaki dönüşüm sınır sıcaklığı, hammaddedeki empüritelere, kısmi azot ve CO basıncına, C/SiO₂ oranına bağlı olarak değişebilir. Silisyum nitrür tozu ile SiO₂-C karışımının çekirdekleştirilmesi reaksiyon hızını artırır ve toz

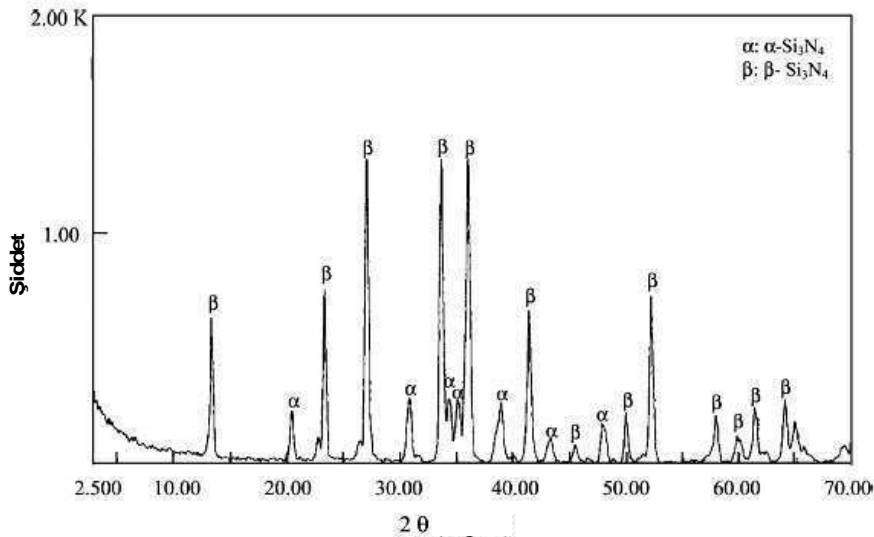
morfolojisini etkiler. Si_3N_4 'ün oluşum hızı hem karbon hem de silikanın başlangıçtaki birim yüzey alanları ile doğru orantılıdır. C/SiO_2 oranının büyük olması ise C ile SiO_2 arasında temas yüzeyini arttıracığından Si_3N_4 reaksiyonunu hızlandırabilir. Fakat C/SiO_2 oranı 3'den büyük olduğunda SiC fazının oluşma olasılığı daha kuvvetlidir. Reaksiyon parametreleri göz önüne alınarak ucuz, temiz silika ve karbon kaynakları kullanılarak karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile ucuz, tane boyutu küçük ve yüksek kalitede Si_3N_4 üretmek mümkündür [27].

Silisyum nitrür tozların farklı hammaddelerden üretimi için silisyum kaynağı olarak volkanik kül, kaolinit, illit, sepiyolit ve zeolitin kullanımıyla ilgili çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Arık [28], yaptığı bir çalışmada diatomitin ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) karbotermal redüksiyonla Si_3N_4 'e dönüşümünü incelemiştir. Bu amaçla %99 saflıktaki karbon karası C/SiO_2 oranı 4 olacak şekilde diatomit karışımı hazırlanmıştır. Elde edilen karışım 4, 8 ve 16 saat sürelerde 1300, 1350, 1400 ve 1450°C'lerde azot atmosferinde ($5 \text{ cm}^3/\text{dk}$) reaksiyona sokulmuştur. Daha sonra artık karbonunun yakılması işlemi 800°C'de 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

XRD sonuçlarına göre karbotermal indirgeme ve nitrürleme 1300°C'de gerçekleşmemiştir. Bu sonuç bu sıcaklıkta SiO_2 'nin reaksiyona girmediğini göstermiştir. İlk dönüşüm XRD sonuçlarına göre 1350°C'de meydana gelmiştir. α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 ve kristobalit pikleri oluşmuştur. Sıcaklık SiO_2 'nin tamamen indirgenmesine yetmemiş bu nedenle kısmi indirgenme ve kısmi nitrürleme gerçekleşmiştir. SiO_2 'nin büyük oranda indirgenmesi 1400°C ve üzeri sıcaklıklarda gerçekleşmiştir (Şekil 2.7). Sıcaklık 1450°C'ye arttırıldığı zaman indirgenme ve nitrasyonda herhangi bir artış olmamıştır (Şekil 2.8). Bu olay, bu sıcaklıkta diatomitin kısmi ergimesiyle açıklanmıştır. Bu şekildeki mikro poroz yapının zarar gördüğü ve yüzey alanı sıvı fazın varlığıyla azaldığı rapor edilmiş ve diatomitin karbotermal indirgenme ve nitrürleme sıcaklığı 1400°C olarak belirlenmiştir [28].



Şekil 2.7. 1400°C'de 16 saat süreyle KTİN işlemiyle elde edilen ürünün XRD analizi [28]



Şekil 2.8. 1450°C'de 16 saat süreyle KTİN işlemiyle elde edilen ürünün XRD analizi [28]

KTİN prosesinde farklı hammaddelerin kullanılmasına örnek olarak Kadir ve Arık [29] yaptıkları bir çalışmada, bir magnezyum hidroksilikat kil minerali olan sepiyolitten karbo-termal indirgeme ve nitrürleme (KTİN) yoluyla Si_3N_4 tozunun üretiminde meydana gelen dönüşüm mekanizmalarını incelemiştir. KTİN işlemi için C/SiO_2 molar oran 3 olacak şekilde sepiyolit ve karbon karasından karışım numuneler hazırlanmıştır. Bu numuneler grafit kayıklar içinde atmosfer kontrollü tüp fırında $4,5 \text{ cm}^3/\text{dk}$ 'lık azot gazı (N_2) akışı altında 1300 ve 1400°C'de olmak üzere 2 ve 4 saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuştur. KTİN esnasında sepiyolit içinde yer alan kristobalit ve tridimit yapısı (SiO_2) karbon karası tarafından öncelikle SiO 'ya

indirgenerek ortamdan geçen azot gazı ile nitrülenmektedir. Dönüşüm sonrası ortaya çıkan ürün kayıkların iç kenarlarında ve seramik tüpün iç yüzeylerinde beyaz renkte ve fiber yapılı morfolojide görülmüştür. Bu dönüşüm gaz fazı reaksiyonu olup, XRD ve SEM-EDX analiz sonuçlarına göre ürün saf α - Si_3N_4 'dür. İkinci bir dönüşüm mekanizması ise aynı anda grafit kayıklar içindeki katı haldeki sepiyolit ile azot gazı arasında katı ile gazın reaksiyonu şeklinde meydana gelmektedir. Bu yapı ise analiz sonuçlarına göre gri renkli β - Si_3N_4 'dür. Yapılan çalışmada, sepiyolitten KTİN ile Si_3N_4 elde ederken iki farklı dönüşüm mekanizmasının çalıştığı böylece 1400°C 'de yaklaşık olarak kayıkların içinde ve dışında olmak üzere toplam %25 oranında α - Si_3N_4 ve kayıkların içersindeki %75 β - Si_3N_4 'den ibaret karışım halde seramik toz üretilebileceği görülmüştür [29]. Elde edilen nihai ürünlerde β fazının ağırlıklı olması kullanılan hammaddenin içersinde mevcut yüksek safsızlıkların oranına bağlı olabileceği düşünülmektedir.

Yine sepiyolitle ilgili yapılan bir başka çalışmada Kurt ve Davies [30] farklı indirgeyiciler kullanmışlar ve sepiyolitin karbotermal indirgenmesi ve nitrülenmesinde ne gibi etkilerinin olduğunu incelemişlerdir. Bu amaçla indirgen olarak karbon karası, petrol koku, mangal kömürü ve poliakrilonitril kullanmışlardır. C/SiO₂ oranı 4 olacak şekilde karışımlar hazırlanmış ve 1300 - 1475°C arasındaki sıcaklıklarda reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu sayede çeşitli ön işlem görmüş ve saflaştırılmış sepiyolit ile farklı indirgeyici kombinasyonlarının Si_3N_4 'e dönüşümü incelenmiştir. KTİN'den sonra α/β oranı ve ikincil faz içeriği sıcaklığa, süreye, ısıtma oranına ve kullanılan başlangıç malzemelerinin fizikokimyasal özelliklerine örneğin; reaktanların karışımına ve yüzey alanlarına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

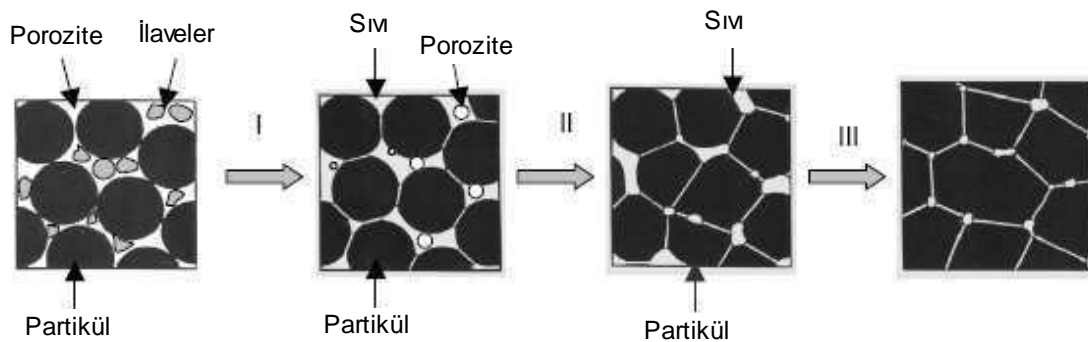
Karbotermal indirgeme ve nitrüleme ile silyum nitrür üretiminde kullanılacak ve bu konuda araştırma yapılan bir diğer malzeme ise ferrokrom tesisi baca tozudur. Gürel ve arkadaşları [31] yaptıkları bir çalışmada, silika kaynağı olarak silikaferrokrom baca tozu ve karbon karası ile hazırlanan karışımları 1375°C 'de 8 saat süreyle 5 lt/dk azot gazı altında KTİN işlemine tabi tutmuşlardır. Elde edilen ürüne daha sonra 700°C 'de 1 saat artık karbon giderme işlemi yapılmıştır. Sonuçta α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 ve kristobalitten oluşan ürün elde edilmiştir. Ancak silikaferrokrom

içersinde bulunan özellikle krom ve diğer empürütelerin çok az da olsa silisyum nitrürün atomik yapısına girmiş olabileceğini düşünmüşlerdir [31].

2.3. Silisyum Nitrürün Sinterlenmesi

2.3.1. Sıvı faz sinterlemesi

Sıvı faz sinterlemesi sıvı ve katı partikülleri içeren bir sinterleme işlemi olarak tanımlanır. Sıvı, sinterleme işlemi başlangıcında veya sinter işleminin özel bir kısmında bulunabilir. Sıvı, bir bileşenin ergimesinden veya ötektik fazda sıvının oluşmasıyla meydana gelebilir. Sıvı faz sinterlemesi işlemi üç adıma ayrılabilir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Klasik sıvı faz sinterlemesi sırasında mikroyapısal değişimin şematik gösterimi:

I) Yeniden düzenlenme, II) Çözünme-çökme, III) Mikroyapısal kabalaşma ve katı hal sinterlemesi [32]

Sıvı faz sinterlemesinin ilk adımı partikül yeniden düzenlenmesidir. Yeniden düzenlenme genellikle sıvı faz oluşumlarından sonra meydana gelir ve katı partikülleri ıslatan sıvı tarafından sağlanan kapiler etki yüzünden hızlı bir şekilde kısmi yoğunlaşmayla oluşur. İkinci adım çözünme ve yeniden çökme adımıdır. Küçük taneler büyük olanlardan daha fazla çözünür ve çözünürlükteki farklılık sıvıda bir konsantrasyon farkına neden olur. Malzeme bu nedenle difüzyon yoluyla küçük tanelerden büyük tanelere taşınır, böylece büyük taneler sıvı faz sinterlemesi sırasında daha da büyür. Bu proses kabalaşma olarak bilinir. Bu proses iki tane önemli kısma sahiptir, sıvı içerisinde katının çözünmesi ve sıvı içerisinde difüzyon.

Sinterleme prosesinin son adımı kontrollü katı hal sinterlemesi olarak bilinir. Katı bir iskelet oluşur ve tane büyümesi meydana gelir [32].

2.3.2. Silisyum nitrürün sinterlenme mekanizması

Malzemenin sinterlenmesi, sadece yüzeyden latis difüzyonu ve tane sınırı difüzyonu ile malzeme taşınımıyla gerçekleşir. Silisyum nitrür, güçlü kovalent bağlı bir malzemedir ve düşük difüzyon katsayısına sahiptir. Sinterlenmeyi sağlayacak olan sıcaklık difüzyona imkan sağlayabilecek kadar yükseldiğinde, silisyum nitrür aynı zamanda da bozunmaya başladığından katı halde sinterlenemez, ancak sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaştırılabilir.

Silisyum nitrürün, çeşitli sinterleme ilaveleri kullanılarak sıvı fazla sinterlenmesindeki temel amaç, difüzyon katsayısının çok düşük olmasından dolayı, kütle taşınımının, bu sinterleme katkıları ve yüzey silikasından oluşan sıvı fazla gerçekleştirilmesine olanak tanımak ve sinterleşmeyi böylece sağlamaktır.

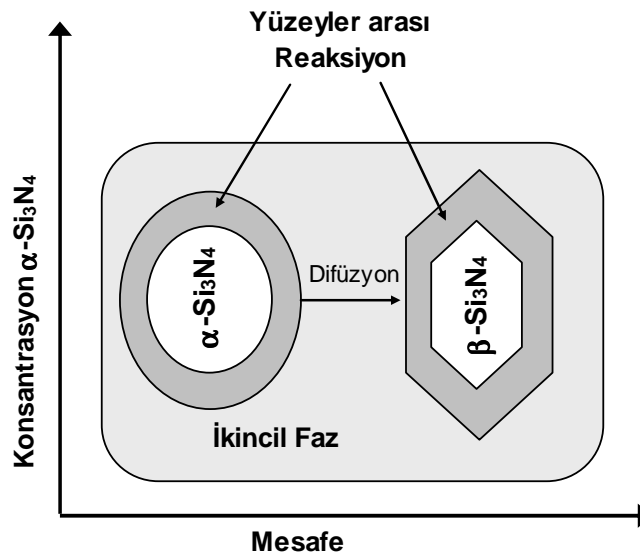
Si_3N_4 'ün sinterleme aşamaları sırasıyla:

- Yeniden yapılanma
- Çözünme ve yeniden çökme
- Tane büyümesi

şeklinde sıralanabilir. İlk aşamada, sıvı fazın oluşumuyla beraber, daha etkili paketlenme için tanecikler yeniden düzenlenir. Eğer tanecikler arası boşlukları dolduracak kadar yeterli miktarda sıvı faz varsa, bu proses tamamen yoğunlaşmaya sebep olabilir. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'den $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e geçiş periyoduna hazırlık bu aşamada başlar. İkinci aşamada, küçük tanecikler çözünür ve büyük taneciklerin üzerine çökerek bunların büyümesine neden olurlar. Aynı temas bölgelerindeki yüksek çözünürlük sebebiyle buralarda da çözünme olur ve düz yüzeylerde çökme olur. Çözünme oldukça, kapiler basınçtan dolayı tane merkezleri birbirine yaklaşır, temas alanlarından dışarı doğru malzeme transferi vardır ve çekilme olur. Yani kapiler basınç yoksa, sadece çözünme-yeniden yapılanma yoğunlaşma için yeterli değildir. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'den $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e dönüşüm bu basamakta gerçekleşmektedir. Son aşamada ise kapalı gözenekler giderilir, yeniden çökme (kristalleşme) ve tane büyümesi

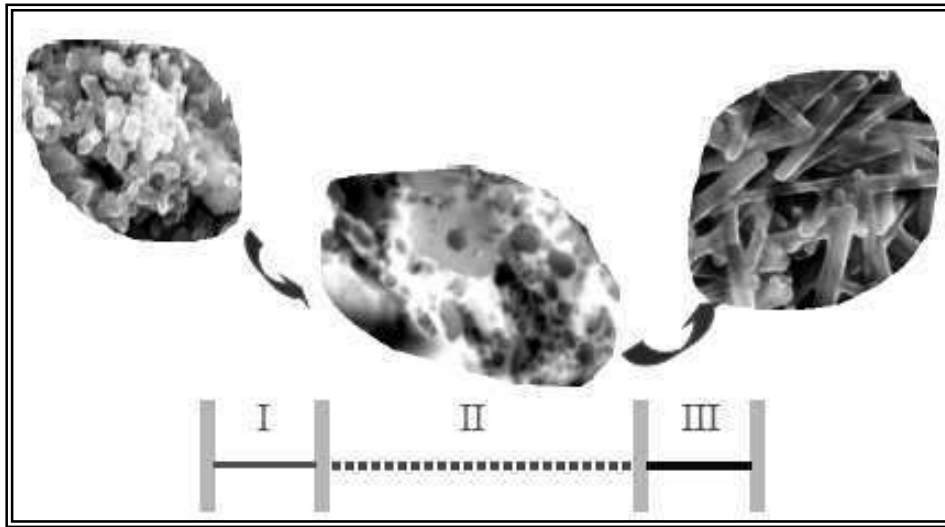
sonucunda, katı iskelet oluşur, yoğunlaşma süreci yavaşlar ve durur. Yoğunlaşmanın hızlı bir şekilde gerçekleşebilmesi için sistemde yeterli miktarda sıvı faz, katının sıvı içinde yeterli çözünürlüğü ve sıvının katıyı ıslatması önemlidir [33].

Silisyum nitrürün sıvı faz sinterlemesi iki ana proses tarafından kontrol edilir: (i) α - Si_3N_4 tanelerin katı/sıvı ara yüzeyinde reaksiyonu ve (ii) ikincil sıvı faz içerisinde çözünen malzemelerin difüzyonu (Şekil 2.10). Baskın olan mekanizma, öncelikle difüzyon prosesinin şiddetine bağlıdır. Difüzyon, önceden var olan β - Si_3N_4 tanelere α - Si_3N_4 yüzeyinden çözünen bütün Si_3N_4 taşınımı için olması gerekenden daha hızlıysa ikincil fazın içerisinde aşırı doymunluk olmayacaktır. Bu durumda, küçük konsantrasyon değişiklikleri ve reaksiyon arayüzeyi α - β faz dönüşümü için zamana bağlıdır. Sadece önceden var olan β - Si_3N_4 taneleri bu durumlar altında büyüebilir. Bununla beraber difüzyon prosesi Si_3N_4 'ün çözünmesinden daha yavaştır, çözünen Si_3N_4 bölgesel olarak ikincil fazın içerisinde zenginleşmiştir ve çekirdeklenme daha muhtemeldir [34].



Şekil 2.10. α - β faz dönüşümü sırasında meydana gelen difüzyon prosesinin ara yüzey reaksiyonunun şematik gösterimi [34]

Şekil 2.11’de Si_3N_4 ’ün sıvı faz sinterlenmesinde tane büyüme mekanizması görülmektedir. Buna göre tane büyümesi üç aşamadan meydana gelir: (i) var olan katı ile dengede olan bir sıvıda küçük tanelerin çözünmesi, (ii) sıvı içerisinde difüzyon ve (iii) izotropik ve/veya anizotropik tane büyümesi [32].



Şekil 2.11. Sıvı faz sinterlemesi sırasında tane büyümesi mekanizması: I) Çözünme, II) Difüzyon, III) İzotropik ve/veya anizotropik tane büyümesi [32]

Daha önce belirtildiği üzere silisyum nitrürün sinterlenmesinde Si-N bağlarının kovalent olmasından dolayı sinterleme katkılarının kullanılması gereklidir. Örneğin metal oksitler ve nadir toprak metal oksitleri sıvı faz sinterlemesiyle yoğunlaşmayı teşvik eder. Sinterleme sırasında, oksit ilaveler Si_3N_4 partiküllerinin yüzeyindeki SiO_2 ile reaksiyona girerek yoğunlaşma sırasında kütle taşınımını sağlayan sinterleme sıcaklığında camsı bir yapı oluşturur. Böylece, Si_3N_4 ’ün yoğunlaşmasını içeren sinterleme davranışı α ’dan β ’ya faz dönüşümü ve tane büyümesi, sıvı fazın kimyası ve miktarı tarafından çokça etkilenir.

Si_3N_4 ’ün sıvı faz içerisinde sinterlenebilirliği ilk olarak Si_3N_4 ’ün MgO ile sıcak preslenmesi esnasında tesbit edilmiştir. Sıvı faz sinterlemede MgO gibi uygun bir oksit yaklaşık %4-8 oranında Si_3N_4 ’e katılır, preslendikten sonra 1650°C üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Bu durumda Si_3N_4 ’e katılan oksit haldeki katkı elemanı Si_3N_4 taneleri yüzeyinde oluşan SiO_2 ile reaksiyona girmek suretiyle bir magnezyum

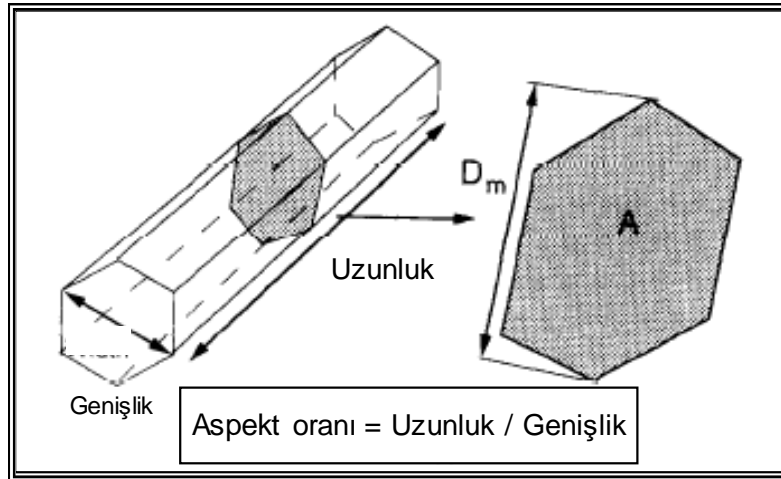
silikat sıvı fazı oluşturmaktadır. Sıvı içerisinde çözünen nitrür, bir oksinitrür sıvı oluşturmaktadır. Bu oksinitrür yapı azotça tam doyduğunda çubuksu yapıda β - Si_3N_4 olarak çökelmektedir. Oluşan bu yapı Si_3N_4 seramik malzemenin kırılma tokluğunu tayin etmektedir [35].

Katkı maddelerinin seçiminde temel kriter nitrür yapıyı çözebilmesi ve yüksek sıcaklıkta yüksek viskozite ve oksitlenme direncine sahip olmalarıdır. Katkı elemanı olarak kullanılan oksitler MgO , Y_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , BeO_2 , Al_2O_3 , Li_2O veya bunların oluşturdukları bileşiklerdir. En iyi ısıl-mekanik özelliklere Y_2O_3 ile daha sonra da CeO_2 ve MgO ile ulaşılabildiği rapor edilmektedir [35].

2.3.2.1. Silisyum nitrürün sinterlenmesine katkı elemanlarının etkisi

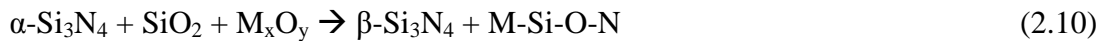
Si_3N_4 seramiklerin tane boyutu ve şekli, sinterleme yardımcısı olarak seçilen metal oksitlere önemli derecede bağlıdır. Y_2O_3 ve nadir toprak metal oksitlerin ilavesi yüksek aspekt oranına (aspekt oranı = uzunluk/genişlik) (Şekil 2.12) sahip β - Si_3N_4 tanelerin büyümesini teşvik eder ve toklaştırıcı olarak etki ederek kendinden takviyeli Si_3N_4 oluşumunu sağlar. Bu malzemelerin yoğunlaşması genellikle sinterleme yardımcılarının oldukça büyük bir miktarını gerektirir. Ancak bu şekilde üretilen Si_3N_4 malzemelerde mekanik ve kimyasal özelliklerinde negatif bir etkiye sahip olabilen amorf ve/veya ikincil kristalin fazları içeren daha büyük miktarda taneler arası bir faz meydana gelmektedir[36].

Sıvı faz sinterlemesinin kimyası β - Si_3N_4 tane şeklini etkiler. Başlangıç tozlarındaki $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının artması ortalama β - Si_3N_4 aspekt oranında (Şekil 2.12) artışa neden olur. Yoğunlaşmanın ilk safhalarında β - Si_3N_4 tane boyutu dağılımını sinterleme sırasında oluşan sıvının kimyası etkiler. Daha yüksek bir Al_2O_3 içeriği tane boyutunun küçülmesine neden olur. Yoğunlaşma sıcaklığında uzun tutma süresi sırasında tane büyümesi ve ortalama tane boyutunda $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının etkisi azalır. Yb_2O_3 ile Y_2O_3 'ün var olması daha yüksek bir ortalama tane miktarıyla daha dar bir tane boyutu dağılımıyla sonuçlanır [36].



Şekil 2.12. Hegzagonal prizmatik uzamış tanenin aspekt oranının şematik gösterimi [36]

Si_3N_4 tozlarının yüzeyindeki SiO_2 ile sinterlemeye yardımcı olarak ilave edilen oksitler reaksiyona girmektedirler ve oksinitrür camları oluşturmaktadırlar. İlave oksitlerin rolü şöyle özetlenebilir [37]:

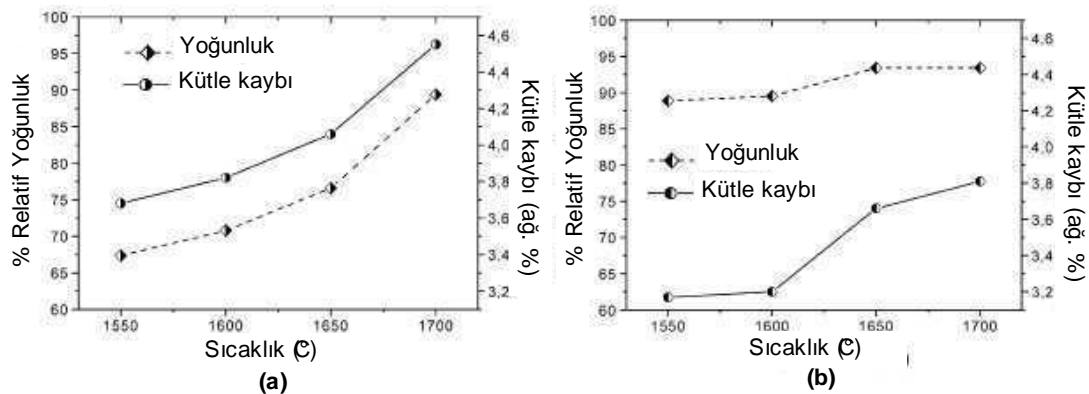


Bu camlarda oluşan ötektik sıcaklığı, eş değer kompozisyondaki oksit camlardaki ötektik sıcaklığından düşüktür. Bu azotun ötektik sıcaklığını düşürücü etkisini göstermektedir. Örneğin, MgO ilavesinde sıvı oluşum sıcaklığı 1390°C ve Y_2O_3 ilavesi ile 1450°C civarındadır. Si-Al-O-N sisteminde en düşük sıvı oluşum sıcaklığı 1470°C 'dir ve ekstra oksit ilavesi bunu daha da düşürmektedir. Sinterleme esnasında büzülme, sıvı oluşum sıcaklığında başlamaktadır ve bunu $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü izlemektedir. MgO ilavesi ile yaklaşık teorik yoğunluk ve kısmi $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü elde edilirken, Y_2O_3 ilavesi ile tam bir $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü ve sınırlı bir yoğunlaşma elde edilmektedir [37].

Wada ve arkadaşlarının [38] yaptıkları bir çalışmada, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ilaveli Si_3N_4 , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ilaveli Si_3N_4 ve $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ ilaveli Si_3N_4 numuneler sinterlenmiş ve sonrasında da tane sınırlarında bulunan camsı fazın giderilmesi için sinterleme sonrası ısıtma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen numunelerin yoğunlukları ve mekanik özellikleri incelenmiş ve sinterleme yardımcılarının etkisinin sadece ilavelerin miktarına değil çeşidine de bağlı olduğu kanısına varılmıştır [38].

Si_3N_4 'ün basınçsız sinterlenmesi daha az refrakter bir oksitin ilavesini gerektirir. Bunun için kullanılabilen oksitlerden olan Li_2O 'nun varlığında ise sıvı fazın viskozitesi çok düşük olduğundan Y_2O_3 ile kombinasyon şeklinde kullanılır [39].

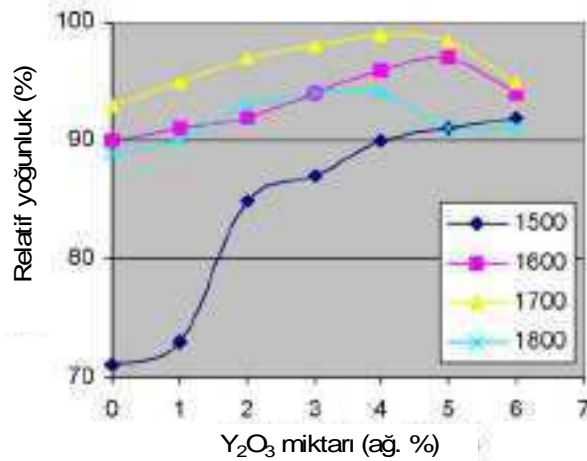
Matovic ve arkadaşları [39], bir çalışmalarında Li_2O ve Y_2O_3 'ün basınçsız sinterlemede Si_3N_4 'e olan etkilerini araştırmışlardır. Bu çalışmada Si_3N_4 'e Li_2O ile Y_2O_3 ağırlık % 1,11 ile 8,89 oranlarında ve ağırlık % 1,67 ile 13,33 oranlarında ilave etmişlerdir. Ayrıca farklı bir karışım için Y_2O_3 ile Li_2CO_3 tozlarını 1400°C 'de 4 saat süreyle reaksiyona sokmuşlar ve oluşturdukları LiYO_2 tozunu Si_3N_4 'e ağırlık % 10 ve 15 oranlarında ilave etmişlerdir. Hazırladıkları bu karışımları soğuk izostatik preste 240 MPa basınçta preslemişlerdir. Elde ettikleri numuneleri 1550°C 'den 1700°C 'ye kadar farklı sıcaklıklarda ve sürelerde 0,1 MPa azot atmosferi altında sinterlemişlerdir. Örneklerin bulk yoğunlukları, kütle kayıpları ve lineer büzölmelerini hesaplamışlardır. Şekil 2.13'de %10 Li_2O - Y_2O_3 ve LiYO_2 ilavesiyle farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin relatif yoğunlukları ve kütle kayıpları görülmektedir. Her iki grup için de relatif yoğunluklar 1700°C 'ye kadar sıcaklıkla artmaktadır. LiYO_2 ilaveli örnekler diğerlerine göre daha yüksek yoğunluk göstermektedir. Diğer taraftan kütle kaybı $\text{Li}_2\text{O}+\text{Y}_2\text{O}_3$ için daha yüksektir. Bu, düşük sıcaklıklarda Li_2O 'nun yüksek buhar basıncı (1300°C 'de 10^{-1} Pa, 1500°C 'de 1 Pa ve 1600°C 'de 10 Pa) yüzündendir. 1600°C 'nin altındaki sıcaklıklarda oluşan gazda Li_2O sistemi terk eder ve bu ısıtma sırasında sıvı fazın kompozisyonunda değişime neden olur [39].



Şekil 2.13. Basınçsız sinterlenmiş ağırlık % 10 (a) Li_2O - Y_2O_3 ve (b) LiYO_2 ilaveli Si_3N_4 'ün sıcaklığa bağlı olarak relatif yoğunluk ve kütle kaybı eğrileri [39]

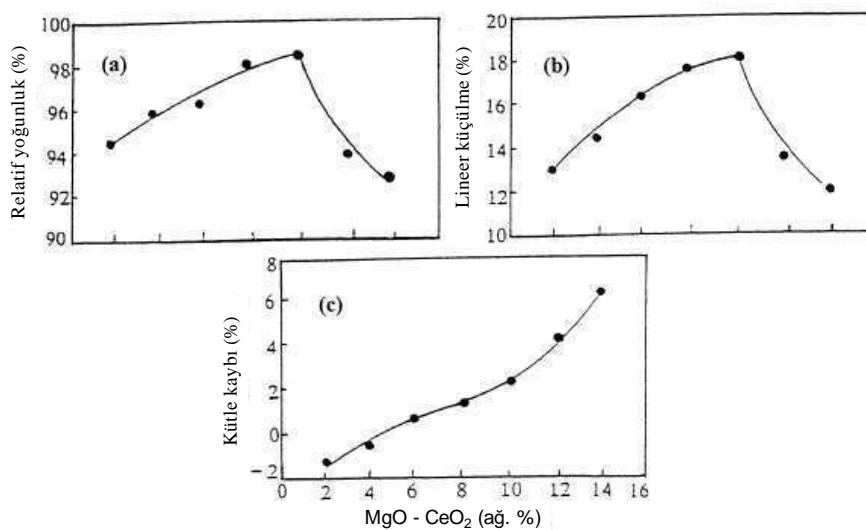
Yine Matovic [15], Si_3N_4 'ün sinterlenmesinde 1600°C gibi düşük sinterleme sıcaklığının başarılması için Y_2O_3 ile birlikte Li_2O 'nun kullanıldığını belirtmiştir. 1500°C 'de Li_2O 'nun hızlı bir şekilde buharlaştığını göstermiştir ve Li_2O konsantrasyonu 1500°C 'de 8 saat sinterlendikten sonra (ağ). %1,75'den %0,08'e azalmıştır, burada Li_2O 'in sıvı fazın içinde geçici olduğu düşünülmüştür. Böylece, Li_2O 'nun Y_2O_3 ile birlikte ilave edilmesi beklenir. Bu nedenle Zhu ve arkadaşları [40], Si tozuna Li_2O 'nun ilavesinin etkisini incelemek için sisteme Y_2O_3 ve MgSiN_2 ilave etmişlerdir. Li_2O ilavesi, düşük viskoziteli sıvı fazın daha çok oluşmasını sağlayarak kaba Si tozlarından daha uniform ve daha iyi por yapısının üretilmesini sağlamıştır [40].

Ling ve arkadaşları [41], yaptıkları bir çalışmada silisyum nitrüre MgO ve Y_2O_3 ilavesinin etkilerini araştırmışlardır. Bunun için %5 MgO , %5 MgO + %1 Y_2O_3 , %5 MgO + %2 Y_2O_3 , %5 MgO + %3 Y_2O_3 , %5 MgO + %4 Y_2O_3 , %5 MgO + %5 Y_2O_3 ve %5 MgO + %6 Y_2O_3 kompozisyonlarını hazırlamışlardır. Karışımları presleyip şekillendirdikten sonra %50 Si_3N_4 ve %50 BN toz karışımı içine gömülen numuneleri azot atmosferinde sinterlemişlerdir. Şekil 2.14'de Y_2O_3 miktarının bir fonksiyonu olarak relatif yoğunluklar görülmektedir. Yoğunluk sıcaklığın 1500°C 'den 1700°C 'ye çıkmasıyla sıvı fazın artması nedeniyle artmıştır, ancak 1800°C 'ye çıkmasıyla Si_3N_4 ve MgO 'in parçalanması nedeniyle yoğunlukta azalma görülmüştür. Bu nedenle optimum sinterleme sıcaklığı 1700°C olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada MgO ve Y_2O_3 silisyum nitrür partiküllerindeki SiO_2 ile reaksiyona girerek sinterleme sırasında sıvı faz oluşturarak yoğunlaşmayı iyileştirmiştir [41].



Şekil 2.14. Y₂O₃ miktarına bağlı olarak farklı sıcaklıklar ve 1 sa süre için relatif yoğunluk değişimi[41]

Yang ve arkadaşları [42], silisyum nitrüre sinterleme yardımcısı olarak magnezya ve seryanın kombinasyonlarını ilave etmişlerdir. Numuneler MgO/CeO₂ ağırlık oranı 1/1 olacak şekilde hazırlanmıştır. Şekil 2.15’de relatif yoğunluk, lineer küçülme ve ağırlık kaybı MgO-CeO₂’nin bir fonksiyonu olarak görülmektedir. Yoğunluk ve küçülme ilk olarak MgO-CeO₂ konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. MgO’in büyük oranda buharlaşması ve kütle kaybının artmasından dolayı konsantrasyon oranı %10’ un üzerinde yoğunluk ve lineer küçülme azalmıştır. Yapılan bu çalışmada MgO veya CeO₂’nin tek başına ilave edilmesindenense ikisinin kombinasyon şeklinde ilave edilmesinin daha iyi yoğunluk elde edilmesi açısından faydalı olduğu rapor edilmiştir [42].



Şekil 2.15. 1800°C-1 saat sinterlenen MgO-CeO₂ konsantrasyonunun (a) Relatif yoğunluk, (b) lineer büzülme, (c) kütle kaybı [42]

Silisyum nitrürün yüksek sıcaklık mekanik özellikleri sinterleme yardımcıları nedeniyle tane sınırlarında oluşan camsı faz yüzünden sınırlıdır. Bunu çözenin 2 ana yolu vardır; i) sinterleme sonrası ısıl işleme camsı fazın kristalizasyonu, ii) SiAlON gibi bir katı çözelti oluşması [43].

Haitao ve arkadaşları [43], yaptıkları bir çalışmada $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO-CeO}_2$ seramiklerinin sinterlenmesi sırasında MgO'in vitrifikasyonunu ve devitrifikasyonunu incelemiştir. Bu çalışma, MgO-CeO₂ mükemmel sinterleme yardımcıları olduğunu ve Si_3N_4 seramiklerinin sinterlenmesi için daha az camsı faz ve yüksek mukavemet sağladığını göstermiştir. MgO-CeO₂ sıvı faz oluşturmak için 1450-1550°C sinterleme sıcaklıklarında serbest silikayla reaksiyona girmiş ve soğumadan sonra ise camsı bir faza dönüşmüştür. 1550°C'nin üzerinde MgO sinterleme sırasında kristalize olmuştur. Bu sayede hemen hemen hiç MgO içermeyen camsı bir faz içinde CeO₂ bulunmuştur. Sinterlemenin ilk bölümünde (1450-1550°C) MgO-CeO₂, Si_3N_4 'ün yoğunlaştırılmasında yeterli sıvı faz oluşturmak için serbest silikayla reaksiyona girer, son kısımda (1600-1800°C) MgO'in kristallenmesi ile yüksek sıcaklık özelliklerine zarar veren camsı faz azalır [43].

Sinterleme sırasında normal olmayan tane büyümesinin önlenmesi yüksek mukavemetli seramiklerin eldesi açısından çok önemlidir. Yang ve arkadaşları [44, 45], yaptıkları bazı çalışmalarda 1850°C'nin üzerindeki sinterleme sıcaklıklarında anormal tane büyümesi gözlemlemiştir. Anormal tane büyümesi tane sınırı gerilimlerini artırır ve mikro çatlaklara neden olur. Bunlar mekanik özellikler için çok zararlıdır. Bu nedenle $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO-CeO}_2$ sistemi için sinterleme sıcaklığı 1800°C'yi aşmamalıdır [44,45].

Si_3N_4 tozları MgO, Y_2O_3 , Al_2O_3 ve SiO_2 ile sinterlendiği zaman taneler arası bir cam fazı oluşur. Sıcaklığın artmasıyla Si_3N_4 tanelerin birbirlerini geçerek kaymasına izin verilerek camın viskozitesi azalır. Bu nedenle 1200°C'nin üzerinde mukavemette hızlı bir azalma meydana gelir. Mukavemetteki bu kötüleşme tanelerin kaymasını önleyecek olan kristalin bir taneler arası fazın oluşmasıyla minimize edilebilir. RE_2O_3 (RE:nadir toprak oksitleri) ve SiO_2 ile sinterleme $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazını oluşturan kristalleşme yüzünden camsı fazı büyük oranda yok eder [46].

Taneler arası faz olarak kristalin bir $RE_2Si_2O_7$ oluşmasının 2 avantajı vardır; yüksek sıcaklıkta mukavemet hızlı bir şekilde azalmaz ve oksidasyon oranı azalır. Bu davranış Y_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 veya Yb_2O_3 gibi özel nadir toprak oksitlerinin kullanılmasına bağlıdır. MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 ve SiO_2 gibi sinterleme yardımcıları bulunan malzeme özellikle camsı reaksiyon ürünlerinin bulunduğu bölgeden kırılır ve bu ilaveler zayıf bir oksidasyon direncine neden olur. Bütün Si_3N_4 taneler bir oksit tabakasıyla kaplanırken silikanın sinterleme yardımcılarıyla reaksiyona girdiği yüksek sıcaklıkta iyi oksidasyon direncine sahip olması gerekir [46, 47].

Silisyum nitrürün çevresel kararlılığı ve yüksek sıcaklık mekanik özelliklerinin iyileştirilmesiyle yoğunlaştırılması için nadir toprak oksitleri yaygın bir şekilde kullanılır. Bu ilavelerin bulunduğu tane sınırı fazlarının kristalin yapısı silisyum nitrür seramiklerin performanslarını arttırmak için büyük katkı sağlar. Örneğin, Er_2O_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 ve La_2O_3 içeren silisyum nitrür seramikler iyi oksidasyon direnci gösterirler. Er_2O_3 - SiO_2 sisteminin yüksek ötektik sıcaklığı ve Er^{+3} 'ün yüksek iyonik alan mukavemeti yüzünden Er_2O_3 ilavesi en iyi oksidasyon direncini verir. Lu_2O_3 'de ayrıca iyi bir oksidasyon direnci veren oksitlerdendir [48].

Statet ve arkadaşları [49], çok kristalli β -silisyum nitrürün tane büyüme anizotropisinde ve mekanik özelliklerinde nadir toprak elementlerinin ($R= Lu, Sc, Yb, Sm, La$) etkisini incelemiştir. Deneylede Si_3N_4 partiküllerinin R - Si - Mg -oksinitrür cam matrisi içerisinde rahatça büyüyebildiğini gözlemlemiştir. Ayrıca tokluk ve mukavemetin nadir toprak elementlerinden etkilendiği belirtilmiştir.

2.4. Sinterlenme Yöntemine Göre Silisyum Nitrür Çeşitleri

Silisyum nitrürün malzeme özellikleri üretim ve sinterleme yöntemine bağlıdır. Silisyum nitrürün sinterlenme yöntemine göre 5 temel çeşidi vardır:

- Reaksiyon bağlı silisyum nitrür (RBSN)
- Gaz basınçlı sinterlenmiş silisyum nitrür (GPSN)
- Sıcak preslenmiş silisyum nitrür (HPSN)

- Sinterlenmiş silisyum nitrür (SSN)
- Sıcak izostatik preslenmiş silisyum nitrür (HIPSIN)

2.4.1. Reaksiyon bağı silisyum nitrür (RBSN)

Reaksiyonla bağlanma silisyum nitrürün sentezlenmesi için kullanılan, Si tozunun ergime sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta direkt nitrasyonu ile yapılan bir metottur [50].

Reaksiyon 1200°C’de başlar. Nitrüleme çevrimi 1450°C’de 150-200 saat arasında gerçekleşir. Azot-hidrojen veya azot-hidrojen-helyum gaz karışımları kullanılarak daha hızlı ve daha yüksek mukavemetli malzemeler elde edilebilir. Reaksiyonla bağlanma ile komplekse yakın şekiller elde edilebilir [51].

Reaksiyon bağı silisyum nitrür seramikler kullanılan hammaddelerin düşük fiyatları, boyutların kolay kontrolü, ürünün ucuz elde edilişi ve yüksek sıcaklıkta iyi termal kararlılıkları gibi özelliklerinden dolayı kullanılmaktadırlar [52].

Reaksiyon bağı silisyum nitrür ortalama mukavemette bir malzeme olarak %15-20 gözenek içerir. Üretim şekli, silisyum tozlarının doğrudan nitrasyonu tarafından oluşur ve son derece iyi karakteristik gözenek verir. Normal şartlar altında çok fazla sıvı ve gazlar bu gözeneklerden geçemez. Bu gözenekler reaksiyon sırasında yapının içersine nitrojen verilmesinin bir nedenidir. Bu malzeme yapısından ziyade meydana gelen reaksiyon sayesinde yoğunlaşır ve başka seramiklerin aksine pişme işlemi sırasında boyutsal bir değişim meydana gelmez. Bu yapı malzemeye ısıl işlemler, demir dışı alaşımların ergitilmesi, kimya mühendisliği işlemleri, kaynak ve kesim işlemleri ve daha bir çok uygulamalarda geniş kullanım imkanı sağlar. Tipik bir malzemenin yoğunluğu 2,4 g.cm⁻³, mukavemeti ise 240 MPa civarındadır. Termal iletkenlik sahip olduğu yüksek elektriksel direnç nedeniyle düşüktür [53].

Reaksiyon bağı silisyum nitrür silisyum tozlarının nitrasyonu ile elde edilir. Reaksiyonun kesin bir şekilde tamamlanması zor olduğu için yüksek yoğunluk elde etmek zordur. Genel yoğunluklar sinterlenmiş ve sıcak preslenmiş silisyum nitür için

karşılaştırıldığında sırası ile 2300-2700 kg.m⁻³ ve 3200 kg.m⁻³'dür. Yüksek yoğunluk veren HPSN ve SSN malzemeler daha iyi fiziksel özelliklere sahiptirler ve pek çok uygulamada tercih edilirler. RBSN parçalar sadece hacminde küçük bir değişiklik olan nitrasyon ürünlerdir ve üretimden sonra işlenmeye gerek yoktur ve tek bir işlemle komplekse yakın şekiller elde edilebilir [54].

2.4.2. Gaz basınçlı sinterlenmiş silisyum nitrür (GPSN)

Gaz basınçlı sinterleme silisyum nitrür seramiklerin üretilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu yöntemde sinterleme sırasında yüksek basınçlı azot gazı kullanılır. Yüksek azot basıncı Si₃N₄ blok parçaların ısıl bozunumunu engeller ve kullanılacak en yüksek sıcaklığa izin verir. Artan sinterleme sıcaklığı ince matris içerisinde geniş uzanmış tanelerden oluşan α ve β yapının gelişmesini sağlar [55].

Silisyum nitrürün gaz basınçlı sinterlenmesinde kullanılan basınç değerleri ve elde edilen yoğunluk sonuçları Tablo 2.5'de verilmiştir. Gereğinden fazla basınç kullanmak gözeneklerin içerisinde yüksek basınçta gaz bulunmasına neden olduğundan yoğunlaşmayı olumsuz etkilemektedir. Bundan dolayı kapalı gözenek aşamasına kadar sadece silisyum nitrürün bozunmasını önleyecek bir azot basıncı kullanılmalıdır [56].

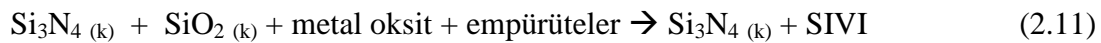
Tablo 2.5. Silisyum nitrürün gaz basınçlı sinterlenmesinde elde edilen yoğunluklar [56]

Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	İlaveler (%)	Yoğunluk (g.cm ⁻³)	% Relatif Yoğunluk
1800–1900	2	20 CeO ₂		100
1900	1	5 MgO		95
1900	2	5 CeO ₂	2,98	
1950	2	15 Y ₂ O ₃		95
1800	2	15 Y ₂ O ₃ ve 3 Al ₂ O ₃	>3	
1770	2	10 Y ₃ Al ₅ O ₁₂		100
2000	2-7	7 SiO ₂ ve 7 BeSiN ₂		100
1900–2090	2,5	5,3–8,7 SiO ₂		100
2140	2,5	4–6,3 nadir toprak oksitleri ve 3,6–4 SiO ₂		100
2000	4	10 CeO ₂	3,23	
1780	10	8 Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -MgO	3,24	
1700	0,1	10 Y ₂ O ₃ ve 5 Al ₂ O ₃	3,22	
	2-7		3,30	
1800	2-4	0–5 Al ₂ O ₃ ve 5 nadir toprak oksitleri	3,27	
1950–2050	10	1,13–3,4 Al ₂ O ₃ ve 5–15 Y ₂ O ₃		98,5
	5-10			
1800–1900	0,5-5	5 Y ₂ O ₃ –2,82 Al ₂ O ₃		99
1850–1900	0,3-3,5	6 Y ₂ O ₃ ve 2 Al ₂ O ₃		99,8
1900–1950	0,6-3,5	Y ₂ Si ₂ O ₇		97,6
1900–1950	0,6-1	Sr ₂ La ₄ Yb ₄ (SiO ₄)O ₆		100

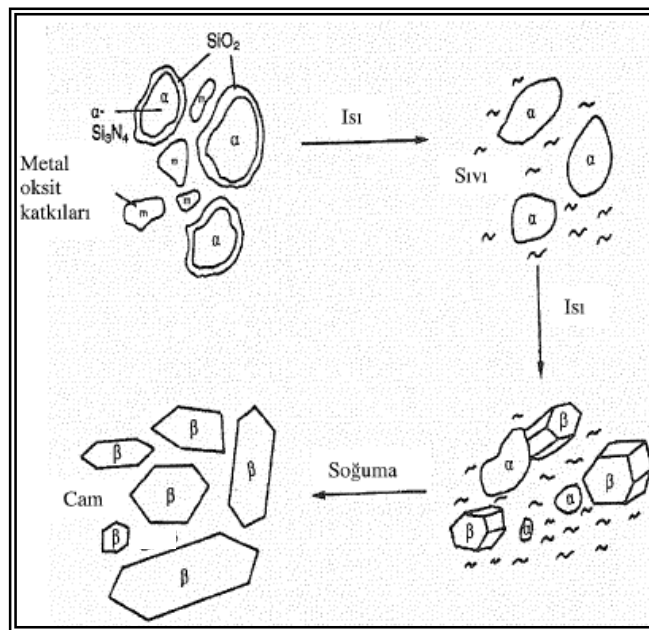
2.4.3. Sıcak preslenmiş silisyum nitrür (HPSN)

Si₃N₄ sıcak presleme ile 15-30 MPa'da grafit kalıpların içerisinde 1550-1800°C sıcaklıklar arasında 1-4 saat süreyle ısıtılarak yoğunlaştırılabilir. Bununla birlikte işlem basit şekiller için uygun olduğundan kullanımı çok yaygın değildir. Si₃N₄ ile grafit kalıbın reaksiyonunu önlemek için çoğunlukla BN kaplama uygulanmaktadır. Sıcak presleme silisyum nitrürün parçalanmasını ve grafit kalıpların yanmasını önlemek için azot atmosferinde yapılır.

Si_3N_4 tozlarının sıcak preslenebilmesi için %2-3 oranında MgO , Al_2O_3 , Ln_2O_3 veya Y_2O_3 gibi oksitler sisteme ilave edilmektedir. Bu oksitler ticari silisyum nitrid tozlarında bulunan yüzey silikasıyla birleşir ve camsı fazlar oluşturur. Bazen de kendiliğinden $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ oluşmasıyla camsı bağlı Si_3N_4 taneleri soğumayla katılaştırırken düşük ergime noktasına sahip bir silikat veya Si-O-N sıvı oluşturur. Sıvı oluşumu için genel reaksiyon [57]:



Sinterleme yardımcılarının dağılımı ve miktarı ayrıca sıvı oluşumu bünyenin yoğunlaşmasını kontrol eder. Daha yüksek sıvı içeriği daha az poroz yapı üretir, buna rağmen camsı tane sınırının büyük miktarı yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini sınırlar ve kırılğan yapar. Başlangıç tozlarının çoğu $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ iken sıcak preslenmiş tanelerin çoğu β 'dir. Çözünme-çökme mekanizması sayesinde polimorfik dönüşüm meydana gelir. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ taneleri yüksek sıcaklıkta sıvı silikat içerisinde yavaşça çözünür ve sonra konsantrasyon doygunluğa ulaştığında $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ taneleri çökler [57]. Bu işlem Şekil 2.16'da görülmektedir.



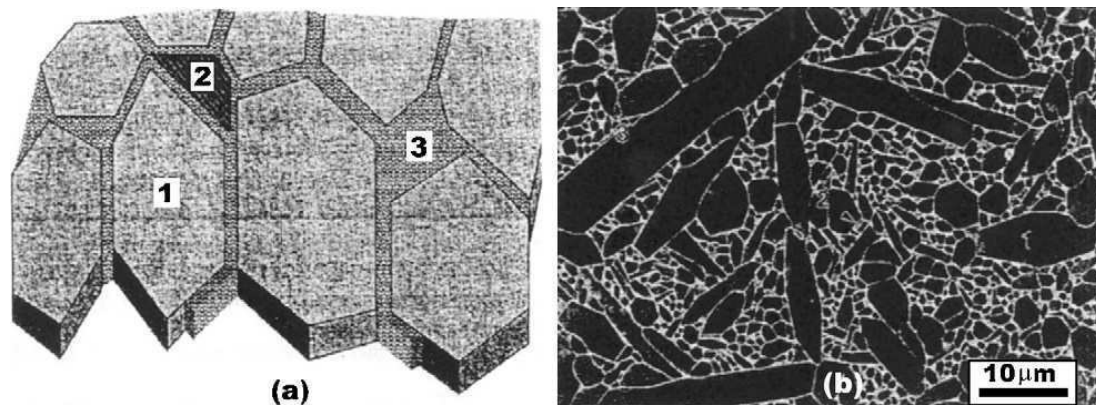
Şekil 2.16. Sıcak preslemede çözünme-çökme mekanizmasının şematik gösterimi [57]

Yoğunlaşma için gerekli olan sıvı kompozisyonu kullanılan ilavelere bağlı olan bir cam oluşturularak soğur. Örneğin MgO ilavesi yapılmışsa bu cam Mg, Si, O ve N içerebilir.

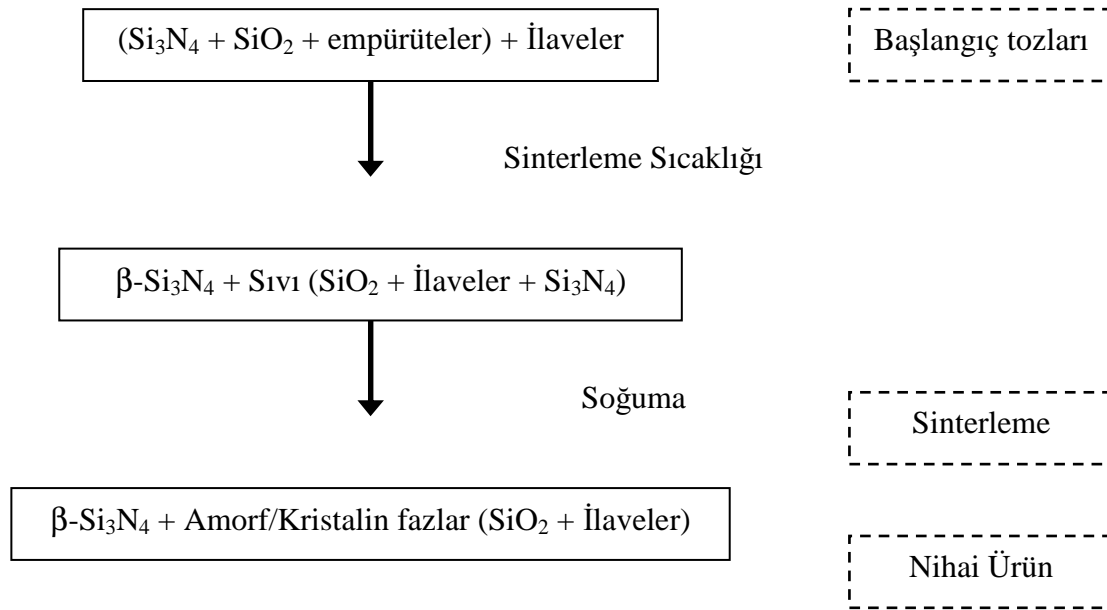
2.4.4. Sinterlenmiş silisyum nitrür (SSN)

Basıncısız sinterlenmiş Si_3N_4 , HPSN ve HIPSIN sisteminden daha büyük miktarda ilaveler (% 7-15) yapılarak buharlaşma ile malzeme kaybını azaltmak için silisyum nitrür tozların paketlenmesiyle ve azot atmosferinde gerçekleştirilir. En iyi sonuç tek başına Y_2O_3 bulunmasındansa düşük bir sıcaklıkta Y-Si-Al-O-N sıvısını oluşturan $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ gibi ilavelerin karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Yoğunlaşma normal olarak 1700-1850°C arasında azot gazı altında gerçekleşir [57].

Basıncısız sinterleme işleminde sıvı faz sinterlemesi ve soğumadan sonra yoğun Si_3N_4 'ün mikroyapısını esas olarak $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve amorf veya kristalin ikincil fazlar oluşturur. Bu fazlar tane sınırlarında ince bir film tabakası olarak veya tanelerin üçlü kesişme bölgelerinde Şekil 2.17'de görüldüğü gibi bulunur. Dönüşmemiş α taneler eş eksenli ve β fazı uzamış bir tane yapısı gösterir. Basıncısız sinterleme parametreleri ve sinterleme yardımcıları kadar Si_3N_4 başlangıç tozları mikroyapıyı kontrol eder. Sıvı oluşum sıcaklığını sinter katkılarının çeşidi ve miktarı belirler. Basıncısız sinterleme sırasında sinter katkılarının rolü Şekil 2.18'de görülmektedir [58].



Şekil 2.17. Sıvı faz ile sinterlenmiş Si_3N_4 'ün mikroyapısının (a) şematik (b) SEM görüntüsü (1. Si_3N_4 taneler, 2. kristalin ikincil faz, 3. amorf kalıntı) [58]



Şekil 2.18. Basıncısız sinterlenen Si_3N_4 üretim kademeleri [58]

2.4.5. Sıcak izostatik preslenmiş silisyum nitrür (HIPSIN)

Bu tekniklerin arasında sıcak izostatik presleme (HIP) ile yüksek yoğunluk ve yüksek mekanik özelliklere sahip yüksek mukavemette silisyum nitrür seramikler elde edilmektedir.

HIP birçok durumda silisyum nitrür tozlarının yüksek yoğunlukta sinterlenmesinde kullanılmaktadır. Sıcaklık ve basıncın artırılmasıyla yoğunluk artar. α fazının β fazına dönüşümü ısıtma ve yoğunlaşma sırasında meydana gelir. Bu, silisyum nitrür tozlarının yüzeyinde bulunan SiO_2 ve ilavelerin arasındaki reaksiyonla sonuçlanır. Diğer tekniklere oranla daha az sinter ilavesi kullanılmaktadır. Sinterlenen numunelerin sertlikleri yaklaşık 14-16 GPa'dır [59].

Sıcak izostatik preslemenin sıcak preslemeden farkı sinterleme esnasında basıncın çok yönlü olarak uygulanmasıdır. Pahalı olmasına rağmen çok az katkı malzemesinin kullanılması nedeniyle yüksek sıcaklıklarda iyi performans gösteren malzemelerin

üretilmesi amacıyla daha çok tercih edilmektedir. Sinterleme + HIP yöntemi ile de tane büyümesi ve dayanımda azalma gözlenmesine rağmen β - Si_3N_4 tanelerin yeniden düzenlenmesi sağlanır. Bir çalışmada Y_2O_3 ve Al_2O_3 ilaveleri ile hazırlanan silisyum nitrür sinterleme sonrası sıcak izostatik presleme işlemine tabi tutulmuş ve %98'in üzerinde relatif yoğunluk elde edilmiştir [55]. Tablo 2.6'da sinterleme yöntemine göre elde edilen malzemenin bazı özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.6. Farklı sinterleme yöntemlerine göre özellikler [33]

	% Relatif Yoğunluk	Sinterleme sonrası işleme	Kırılma Mukavemeti (MPa) (oda sıc. -1400°C)
RBSN	70-88	Yok	~300
HPSN	99-100	Var	>700
SSN	95-99	Az miktarda	>700
HIPSN	99-100	Az miktarda	>700

2.5. Silisyum Nitrürün Mekanik Özellikleri

Silisyum nitrür aslında işlem sırasında gelişen mikroyapının tipine ve kullanılan sinterleme yardımcılara güçlü bir şekilde bağlı olan değişken bir malzemedir. Silisyum nitrür genellikle 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapısal uygulamalar için kullanılabilen bir malzemedir. Sinterleme yöntemine göre (RBSN, HPSN, SSN, HIPSN) mekanik özellikleri de farklılık gösterir [60].

Silisyum nitrüre yapılan Y_2O_3 ve Al_2O_3 gibi sinterleme ilaveleri iki şekilde özellikleri iyileştirir; sinterlemeyi kolaylaştırarak yoğunluğu arttırmak ve tanelerin uzamasını sağlayarak mukavemeti ve tokluğu arttırmak. Bununla beraber bu ilaveler, yüksek sıcaklıkta sürünme oranını artırır ve sürünme hatalarının oluşma süresini kısaltır.

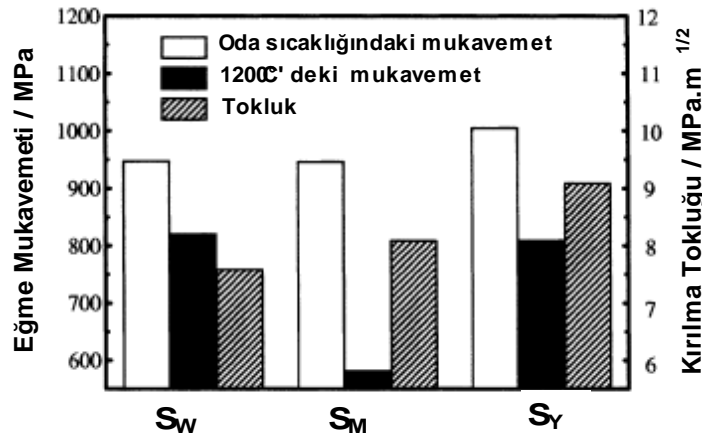
Silisyum nitrürün üretilmesindeki yöntemlerden biri olan, silisyum tozlarının şekillendirildikten sonra yüksek sıcaklıkta nitrülenmesi (RBSN) ile elde edilen yapının hacminde çok küçük bir değişiklik olur. Sonuç malzeme %15-20 oranında açık porozite içerir ve bu şekilde mukavemet düşer. Ancak sinterleme yardımcılarının olmamasından dolayı bu malzemelerin sürünme direnci yüksek olmaktadır.

Silisyum nitrürün tokluğu yaklaşık olarak $4-6 \text{ MPa.m}^{1/2}$ 'dir. Daha tok silisyum nitrür için SiC fiber takviyesi yapılabilir ve bu sayede kırılma tokluğu $10 \text{ MPa.m}^{1/2}$ 'a kadar artırılabilir. Ancak silisyum nitrürün sinterlemesi sırasında herhangi bir fiber ilavesi yapılmadan silisyum nitrür tanelerinin fibere benzeyen uzamış morfolojilerle elde edilmesi kendinden takviyeli malzeme üretilmesini sağlar [60].

β formunun kırılma tokluğuna etkisinin incelenmesi için yapılan bir çalışmada, çekirdekleştirici olarak $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ sinterleme ilaveleriyle birlikte $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün içine katılmış ve elde edilen preslenmiş numuneler 1800°C 'de sinterlenmişlerdir. Sonuçta β formu ilavesinin yoğunlaşmayı teşvik etmediği ancak kırılma tokluğunu artırdığı belirlenmiştir [61].

Yine $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ çekirdeklerinin ve ilave edilen sinter yardımcılarının etkisini incelemek için yapılmış çalışmalardan birinde de, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ çekirdekleri iki şekilde oluşturulmuştur; MgO ve Yb_2O_3 ilaveleriyle. Bu sayede sinter katkılı ve kendinden takviyeli $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ hazırlanmıştır. Elde edilen numunelerin oda sıcaklığındaki ve 1200°C 'deki mekanik özellikleri incelenmiştir. Böylelikle, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ilavesi (MgO ve Yb_2O_3 'lü) seramik malzemenin kırılma tokluğunu iyileştirmiştir [62].

Şekil 2.19'da S_M (MgO ilaveli çekirdekleştirici), S_Y (Yb_2O_3 ilaveli çekirdekleştirici) ve S_W (β fazı çekirdekleştirici olmadan) numunelerine ait mekanik özelliklerin karşılaştırılmaları verilmiştir. Relatif yoğunluklar üç örnekte de %99,5 civarında olmuştur. Sinter katkılı malzemelerin yüksek sıcaklıktaki mukavemetlerinde önemli bir düşüş görülmüştür [62].



Şekil 2.19. Numunelerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması [62]

Silisyum nitrürün mekanik özelliklerini sadece yapılan sinterleme yardımcıların değil karıştırma ortamının da etkilediği düşünülmüş ve bu konuda yapılmış çalışmalardan birini de Liu ve arkadaşları [63] yapmıştır. Bu çalışmada sinter katkısı olarak MgO-Al₂O₃-SiO₂ kullanılmış ve bu ilaveler iki şekilde Si₃N₄'le karıştırılmıştır; yüksek enerjili bilyalı karıştırma ve geleneksel bilyalı karıştırma. Bu sayede homojen karışımlar sağlanmış ve basınçsız sinterlendikten sonra mekanik özellikleri incelenmiştir. Tablo 2.7'de elde edilen mekanik özellikler karıştırma yöntemine ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak verilmiştir.

Tablo 2.7. Üretilen numunelerin relatif yoğunlukları ve mekanik özellikleri [63]

	Relatif yoğunluk (%)	Eğme mukavemeti (MPa)	Vickers sertlik (GPa)	Kırılma tokluğu (MPa.m ^{1/2})
1750-1,5 sa P*	98,4	818	13,1	5,8
1780-1,5 sa P*	99,1	925	13,5	6,2
1780-3 sa P*	99,7	1059	14,2	6,4
1780-3 sa G**	99,2	918	13,6	6,3

P* : yüksek enerjili bilyalı karıştırma

G** : geleneksel bilyalı karıştırma

Tablo 2.7’de görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığının ve süresinin artmasıyla mekanik özelliklerde yoğunlukta iyileşme olmuştur. Ayrıca yüksek enerjili bilyalı karıştırma ile elde edilen malzemede eğme mukavemeti 1GPa olarak bulunmuş ve bu sonuç sıcak presleme veya gaz basınçlı sinterlemeyle karşılaştırılabilir bir sonuçtur [63].

Bir diğer çalışmada farklı sinter katkıları katılarak ve farklı sinterleme yöntemleriyle üretilen silisyum nitrür malzemelerin mekanik özellikleri incelenmiş ve Tablo 2.8’de çeşitli silisyum nitrür malzemelerin oda sıcaklığındaki mekanik özellikleri verilmiştir [64].

Tablo 2.8. Si_3N_4 ’ün oda sıcaklığındaki mekanik özellikleri [64]

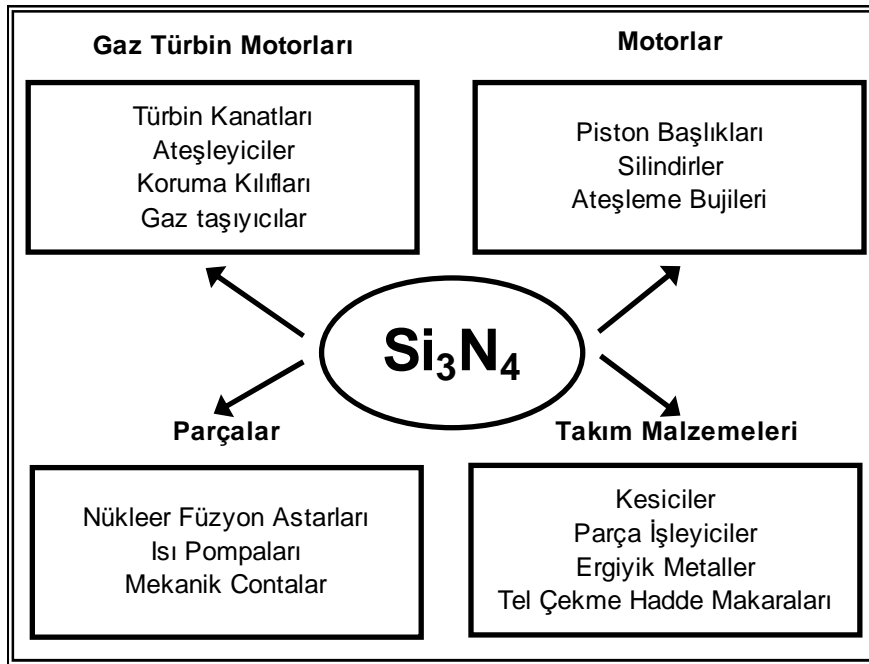
	RBSN	HPSN (MgO)	HPSN (Y_2O_3)	SSN (Y_2O_3)
Yoğunluk (kg.m^{-3})	2770	3200	3370	3240
Elastik modül (GPa)	210	300	310	275
Poisson oranı (ν)	0,22	0,25	0,27	0,23
Kayma modülü (GPa)	86	120	122	112
4-nokta eğme mukavemeti (MPa)	288	760	920	665

Sonuç olarak mekanik özellikler ilave edilen sinter katkılarına [65 - 70], sinterleme sıcaklıklarına ve sürelerine [66, 67, 71], sinterleme yöntemine [71], çekirdekleştirici olarak β formunun ilavesine [65] ve karıştırma ortamına göre değişiklik gösterir.

2.6. Silisyum Nitrürün Kullanım Alanları

Silisyum nitrür (Si_3N_4) yüksek sıcaklığa ve aşınmaya dayanıklı seramik parça imalinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu malzemeler kimyasal bağları güçlü kovalent bağ yapısında olması nedeniyle çok iyi termal ve mekaniksel özelliklere sahiptirler. Silisyum nitrür diğer yüksek sıcaklık malzemeleriyle karşılaştırıldığında, yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemete, düşük termal yayınma katsayısı nedeniyle iyi

termal gerilme direncine ve iyi oksidasyon direncine sahiptir. Bütün bu özelliklerin bir arada bulunması bu malzemelerin mevcut teknolojilerde ve özellikle otomotiv sanayinde ısı uygulamalara, yüklere ve gerilmelere maruz motor parçalarının imalinde metallere alternatif olarak kullanılabilirliğini arttırmaktadır. Si_3N_4 'ün potansiyel uygulamaları incelendiğinde bu malzemelerin gelecekte bütün seramik gaz türbin motorlarında veya içten yanmalı motorlarda [72] metalik parçaların yerini alabilme potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Hali hazırda, örneğin enerji dönüşüm sistemleri, endüstriyel ısı dönüştürücüler, metallerin işlenmesinde aşınmaya dirençli malzemeler ve kesici takımlarda bu malzemeler kullanılmaktadır [73, 74]. Şekil 2.20'de silisyum nitrürün bazı kullanım alanları görülmektedir.



Şekil 2.20. Silisyum nitrürün kullanım alanları [74]

Silisyum nitrür hafif, sert ve düşük termal yayınma katsayısına sahiptir. Yüksek mekanik mukavemete, kırılma tokluğuna ve oda sıcaklığında olduğu kadar yüksek sıcaklıklarda deformasyon direncine sahiptir. Aşağıda Si_3N_4 seramiklerin bazı kullanım alanları özetle sunulmuştur.

Güneş Pili (Solar Cell): Güneş pillerinin cam yüzeyi aşınmaya ve korozyona karşı dayanıklılığı arttırmak için CVD ile silisyum nitrür kaplanır (Şekil 2.21-a) [75].

Türbin Kanatları: Gaz türbinleri için kanatlar silisyum nitrürden yapılır ve asıl şekil sıcak izostatik presle (HIP) verilir. Seramik türbinler yüksek sıcaklık, aşınma, korozyon ve mekanik dayanımın gerektirdiği yerlerde kullanılırlar (Şekil 2.21-b).

Motor Valfleri: Şekil 2.21-c'de verilen resimde görülen seramik valfler (sübab) silisyum nitrürden yapılmıştır. İçten yanmalı motorlar için yüksek aşınma ve termal şok direncinin yanında son derece önemli kullanım koşullarını da sağlarlar.

Bilyalı Rulmanlar: Silisyum nitrürden yapılan rulman bilyaları bazı durumlarda yaygın metalik rulmanların yerini alırlar. Silisyum nitrür rulman bilyaları çok iyi korozyon ve aşınma direncine sahiptir (Şekil 2.21-d) [75].



(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 2.21. Si_3N_4 'den yapılmış; (a) kaplanmış güneş pili, (b) türbin pervaneleri, (c) motor valfleri, (d) bilyalı rulmanlar [75]

Silisyum nitrür yukarıda anlatıldığı gibi pek çok uygulamada kullanılmaktadır. Tablo 2.9'da silisyum nitrürün uygulamalarından bazıları, kullanılma koşulları ve kullanıcının sağladığı faydalar birlikte verilmiştir [76].

Tablo 2.9. Silisyum nitrürün bazı uygulama alanları [76]

Uygulama	Silisyum Nitrüre Etki Eden Koşullar	Kanıtlanmış Faydalar veya Tüketiciler Tarafından Anlaşılması
Kesici takımlar (1970'lerin sonları)	Yüksek temas gerilmesi, Ağır fiziksel ve kimyasal erozyon, 1100°C civarında	Dökme demir için işleme zamanından % 75-90 oranında tasarruf
Dizel rot çubukları (1990'larda bulundu)	Oldukça yüksek yuvarlanma temas gerilmesi	Yüksek enjeksiyon basınçlarında ömür artışı, sürtünme kayıplarında azalma, makine performansının geliştirilmesi
Aşınma yatakları (1980'lerin sonunda bulundu)	13800 MPa değerlerini geçen çok yüksek temas yükleri	En iyi metal aşınma yataklarının ömrünü 3-10 katı arasında artırma, %80 daha düşük sürtünme, %80 daha yüksek hız, %60 daha hafiflik, yüksek çalışma sıcaklığı
Kağıt yapma makinesi folyoları	Kayma teması, ıslak çevre	Ömür artışı, bakımın azalması
Çoğu uygulama için aşınma parçaları	Uygulamaya bağlı	Bakım masraflarında azalma ve kullanım ömründe artış
Turbo kompresör kanatları (1985'de bulundu)	Yüksek sıcaklıklarda termal gerilimler	Silisyum nitrürün düşük özgül ağırlığı yüzünden rahat kullanımı
Üretim araçları (kalıplar)	Uygulamaya bağlı	Bakımın azalması, ürünün boyutsal kontrolünün iyileşmesi, ömrün artması
Uçak motor contaları (1990'ların ortaları)	Yüksek sıcaklık, motor mil hızında conta kayması	Metallerden daha uzun ömür ve daha yüksek güvenilirlik
Yakıt enjeksiyon hattı (1989'da bulundu)	Kayma etkisi	> % 60 aşınmasız
Dizel buji ateşleyicisi (silisyum nitrür kılıf içinde tungsten ısıtıcı elemanlar)	Yüksek sıcaklık, termal şok, yanan gaz ortamı	Daha hızlı başlama, daha temiz egzost gazı

2.7. SiAlON Seramikler

SiAlON seramikler 1970'li yılların başında keşfedilmiştir. Bu seramikler Si_3N_4 'de Si ve N ile O ve Al'un kısmi yer değiştirmesi sonucu ilk olarak β -SiAlON ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$) elde edilmiştir. α -SiAlON ise 1978 yılında bulunmuştur. α -SiAlON özellikle tane sınır fazı miktarında azalma sağlaması nedeniyle yüksek sıcaklık uygulamalarında büyük avantaj sağlamıştır. Bu iki polimorfik yapıdan β -SiAlON'un en önemli avantajı yüksek tokluk sağlaması ve kolay yoğunlaşma özelliğidir. α -SiAlON ise daha yüksek sertliğe sahip olması ve sinterleme ilavesinin yapıya girerek daha az miktarda tane sınır fazı oluşumuna olanak vermesi nedeniyle ön plana çıkmaktadır [77].

Silisyum nitrür ve SiAlON seramikleri genellikle α - Si_3N_4 veya β - Si_3N_4 tozlarından hazırlanır, fakat son oluşan faz α veya β -SiAlON fazlarından ikisinden biri olabilir. Bu seramiklerde faz dönüşümleri genellikle bir sıvıda çözünme-çöktürme mekanizmasıyla meydana gelir. Başlangıç tozları α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 kullanılarak 4 farklı SiAlON katı çözeltilisi aşağıda verildiği üzere oluşabilir:



Bir diğer SiAlON yapısı olan O-SiAlON $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$ formülüne sahiptir. Burada x değeri 0'dan 0,4'e kadar olabilir. Bu tip SiAlON'lar β - Si_3N_4 ile benzer yapıdadırlar.

Başka bir SiAlON yapısı olan X-SiAlON'un genel formülü $\text{Si}_{12}\text{Al}_{18}\text{O}_{39}\text{N}_8$ şeklindedir [79].

2.7.1. α -SiAlON seramikler

α -SiAlON, α -Si₃N₄ birim hücresi üzerine kurulu bir katı çözeltilidir. Genel gösterimi M-Si-Al-O-N şeklindedir. Burada M; Li, Mg, Ca, Y, Ln (Yb ile Nd arasındaki tüm nadir elementler) gibi bir metal katyonunu temsil etmektedir [80, 81, 82]. α -SiAlON'un birim hücresinde atomlar arası boşluk vardır ve bu boşluklara ilave atomlar girebilmektedir. α -SiAlON'un oluşumunda iki türlü yer değiştirme mekanizması görülür. İlk yer değiştirme β -SiAlON'un ki gibi Si ve N atomları eşit miktarda Al ve O atomları ile yer değiştirir. İkinci mekanizmada ise Si⁺⁴ iyonu ile Al⁺³ iyonu yer değiştirir. Bu kısmi yer değiştirme sonucunda oluşan yük dengesizliği yapıya giren ve formülde M ile gösterilen katyon ile korunur [83]. İlave edilen bu metal oksitlerin çeşidi ve miktarı yapının yoğunlaşma davranışını, mekanik özelliklerini [84, 85], faz dönüşümlerini [86], oluşan fazların dağılımını ve mikroyapısal özelliklerini [87] değiştirir. Özellikle Y₂O₃ ilave edilerek Y-Si-Al-O-N sistemi oluşturulup SiAlON yapısını ve özelliklerini anlamak için yapılmış pek çok çalışma vardır [88].

Farklı katyonlarla stabilize edilebilen α -SiAlON'ların kararlı olduğu faz bölgesi, yapıyı kararlı kılan katyonun yarıçapına bağlıdır. İyon yarıçapı azaldıkça α -SiAlON kararlılık bölgesi genişlemektedir. Bundan dolayı da Yb⁺³ (0,86°A) katkılı α bölgesi, aynı sıcaklıkta Nd⁺³ (0,99°A) katkılı α bölgesinden çok daha geniştir. α -SiAlON seramikleri β -SiAlON seramikleri ile karşılaştırıldığında iki büyük avantaja sahiptir; (a) başlangıç karışımında bulunan metal oksit, sıvı faz oluşturarak malzemenin yoğunlaşmasını artırır. Buna ilave olarak bu metal katyonu sinterleme sıcaklığında α -SiAlON yapısına girer ve böylece minimum tane sınır fazına sahip tek fazlı SiAlON seramiği elde edilir, (b) bu şekilde üretilmiş olan bir malzemenin sertliği β -SiAlON'a göre daha yüksek olmaktadır [89].

α -SiAlON'un genel gösterimi; $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ şeklindedir. Burada x, yapıya ne kadar metal katyonu girdiğini; m ve n değerleri ise Si₃N₄ yapısında meydana gelen yer değiştirmenin miktarını gösterir. x değeri m değerinin katyonun valans değerine bölünmesiyle elde edilir [83].

α -SiAlON sertlik ve minimum tane sınırı fazı özelliklerinden dolayı büyük ilgi gören yüksek sıcaklık yapısal malzemelerinden biridir. Bununla birlikte genel olarak sahip olduğu eş eksenli tane yapısı en büyük dezavantajı olan düşük tokluk özelliğini ortaya çıkarmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarla α -SiAlON'un mikroyapısının β -SiAlON gibi yüksek aspekt oranına sahip olabileceği böylelikle sert ve tok α -SiAlON'un elde edilmesi gündeme gelmiştir. Yapılan çalışmalarda iğnemsiz yapıya sahip α -SiAlON gözlenmesinin nedeni oksijen ve alüminyumca zengin başlangıç kompozisyonunun dolayısıyla sıvı faz miktarının artması ve/veya bu sıvı fazın viskozitesinin düşmesi ile açıklanmıştır [90].

2.7.2. β -SiAlON seramikler

β -Si₃N₄ yapısında eşit miktarda Al ve O ile Si ve N'un yer değiştirmesi sonucu oluşan katı-katı çözeltiliye β -SiAlON denilmektedir. Bu yer değiştirme sonucu hegzagonal yapı oluşur ve birim hücre boyutu artar. Al ve O'in Si₃N₄'ün kristal yapısına girmesi ile kristal kafesi genişleyerek β -SiAlON yapısı oluşur [91].

β -SiAlON'lar genel olarak Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} ($0 \leq z \leq 4,2$) formülü ile gösterilmektedirler. Bu formülde $z = 0$ olduğunda yapı Si₃N₄'dür. z değerinin artması ile katı çözeltilde daha fazla Al ve O bulunur [92] ve latis genişler [91].

Bu seramiklerin ısı şok dirençleri farklı tür atomlardan oluşan α -SiAlON'lara göre oldukça iyidir. β -SiAlON bir katı eriyiktir ve bütün katı eriyikler gibi düşük buharlaşma basıncına sahiptir. Bu nedenle sistemde düşük sıcaklıklarda cam oluşturabilme eğilimleri daha fazladır. Böylece sıvı faz sinterlemeleri Si₃N₄'e oranla daha kolay olmaktadır ve yüksek yoğunluk sıcak preslemeye gerek kalmadan basınçsız sinterleme yoluyla elde edilebilir. Yoğunlaşma sıcaklığının düşük olması da tane büyümesine engel olur. Böylece küçük tane boyutuyla yüksek mukavemet sağlanır. β -SiAlON'un atomik düzenlenmesi β -Si₃N₄ ile aynı olduğundan mekanik ve fiziksel özellikler bakımından silisyum nitrüre benzerdir [83].

Ayrıca α ve β -SiAlON seramiklerinin avantaj özelliklerini birleştirmek amacıyla α - β -SiAlON kompozitleri geliştirilmiştir. Bu sayede uzun çubuksu tanelerden oluşan β -

SiAlON taneler ve eş eksenli α -SiAlON tanelerden oluşan bir yapı elde edilir ve bu sayede mekanik özellikler iyileştirilir [93, 94]. Özel bir fazın seçilmesi veya iki fazın kombinasyonu ile mekanik özelliklerin optimum olduğu bir kombinasyon bu şekilde belirlenerek α - β -SiAlON kompozit malzeme üretilebilir [95, 96].

2.7.3. SiAlON seramiklerin özellikleri

SiAlON seramikler mühendislik malzemelerinden olup demir dışı metallerle temas halinde olması gereken durumlarda başka malzemelere göre daha dayanıklıdır. Alüminyum, bronz, pirinç ve diğer yaygın endüstriyel metaller tarafından ıslatılmazlar. Tablo 2.10'da SiAlON seramiklerin bazı özellikleri verilmiştir.

SiAlON seramiklerin bazı özellikleri:

- Mükemmel termal şok direnci
- Demir dışı metaller tarafından korozyona uğramaz veya ıslatılmazlar
- Yüksek mukavemet
- İyi kırılma tokluğu
- İyi yüksek sıcaklık mukavemeti
- Düşük termal yayınma
- İyi oksidasyon direnci [97, 98].

Tablo 2.10. SiAlON seramiklerin özellikleri [97]

Yoğunluk (g.cm^{-3})	3,24
Porozite (%)	< %1
Eğme Mukavemeti (MPa)	760
Elastik Modül (GPa)	288
Kayma Modülü (GPa)	120
Poisson oranı	0,25
Sertlik (kg/mm^2)	1430-1850
Kırılma Tokluğu ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	6-7,5

Genellikle α -SiAlON'lar eş eksen taneli olup yüksek sertlik ve aşınma direnci gösterirken düşük kırılma tokluğuna sahiptirler. Aynı zamanda birbirinden çok farklı boyuta sahip atomlardan oluşması nedeniyle düşük ısı iletkenlik gösterirler. β -SiAlON'lar ise çubuksu tanelidir ve yüksek kırılma tokluğu, iyi ısı iletkenlik fakat α -SiAlON'a göre düşük sertlik gösterirler. Ayrıca oksidasyon direncinin taneler arası camsı faza bağlı olduğu düşünülürse α -SiAlON'lar β -SiAlON'lara göre oldukça iyi oksidasyon direncine sahiptirler [83]. β -SiAlON'ların termal şok direnci yüksek oranda z değerine, camsı fazın miktarına ve mikro yapıya bağlıdır. En iyi termal şok direnci düşük z değerlikli olanlarda görülür [99].

2.7.4. SiAlON seramiklerin farklı hammaddelerden üretilmesi

SiAlON seramikleri genelde Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN ve sinterlemeye yardımcı olmak için bazı oksit katkılarıyla 1500°C ve üzeri sıcaklıklarda ve şekillendirilmiş formda hazırlanır.

Karbo-termal indirgeme ve nitrürleme yöntemi ise daha basit bir teknik ve doğada bol ve ucuz olarak bulunan hammaddelerden daha düşük maliyetle SiAlON'un sentezlenmesi için kullanılabilen alternatif bir yoldur. Şimdiye kadar ucuz seramik hammaddelerden olan kil minerali [100, 101], holloysit [102, 103], montmorillonit, bentonit, kaolen [104, 105, 106], zeolit [107], pirofilit [108], feldspat [109] gibi hammaddeler ve uçucu kül [110] gibi atık malzemeler β -SiAlON sentezlenmesinde kullanılmıştır. Bu sonuçlara göre, β -SiAlON tozlarının bu hammaddelerin çoğundan karbo-termal indirgeme ve nitrürleme işlemiyle elde edilebildiğini göstermektedir.

2.7.5. SiAlON seramiklerin kullanım alanları

Potansiyel uygulama alanları, silisyum nitrür seramiklerine benzerdir (otomotiv parçaları, makine takım parçaları gibi). SiAlON seramikleri yüksek sertlik ve aşınma direnci ile kesici uç ve öğütücü bilya olarak kullanılır. İyi yüksek sıcaklık dayanımı, kimyasal kararlılık ve yüksek ısı iletkenliği ile kaynak teknolojisinde ve motor parçalarında kullanım alanı bulmaktadır. Bu özelliklerin düşük yoğunlukla birleşmesiyle ve uygun elektriksel özellikleri ile gaz türbin motorlarında, buji, valf

olarak kullanılmaktadırlar. Ek olarak da ısı şok dayanımı ile refrakter potası ve nozül gibi parçalarda kullanılabilirler [83].

SiAlON seramiklerin başlıca kullanım yerleri:

- Makine takım parçaları
- Metal işleme aletleri
- Ekstrüzyon makineleri (kalıp, boru tesisatı, klavuzlar)
- Gaz türbinleri için motor bileşenleri
- Döküm potaları

Kesici uçlar: SiAlON'ların şu ana kadar kullanıldığı en başarılı uygulama alanı metallerin işlenmesinde kullanılan kesici takım uçları olmuştur. SiAlON malzemelerin yüksek sıcaklıktaki sertlik değerleri diğer ticari kesici uç malzemelerinden daha yüksektir ve bu özellik nedeniyle yüksek hız gerektiren ve kesme işlemi sırasında kesici uçtaki sıcaklığın 1000°C'nin üzerinde olduğu uygulamalarda SiAlON kesici uçlar diğerlerine göre daha iyi performans göstermektedirler.

Kaynak teknolojisi: SiAlON seramikleri mükemmel ısı şok dayanımları, yüksek sıcaklık mukavemetleri ve elektrik yalıtkanlıkları nedeniyle, kaynak teknolojisi için ideal malzeme olmaktadır.

Aşınmaya dayanıklı bilya ve halkalar: Önceleri bu alanda en uygun malzeme olarak sıcak preslenmiş Si_3N_4 düşünülmekteydi. Ancak üretim ve şekillendirmedeki zorluklar nedeni ile daha iyi aşınma direnci gösteren ve çok daha kolay üretilen SiAlON seramiklerin bu alan için daha uygun malzeme olduğu anlaşılmış ve kullanılmaya başlanmıştır.

Ekstrüzyon kalıpları ve aşınmaya dayanıklı parçalar: SiAlON'dan üretilen kalıplarla bronz, bakır, alüminyum, titanyum ve çeliklerin ekstrüzyonunda yüzey düzgünlüğü, boyut toleransları ve ekstrüzyon hızında önemli ilerleme ve artışlar olmuştur [111].

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Potasyum Feldspatın Si₃N₄ Esaslı Seramik Malzemeye Dönüşümü

3.1.1. Deneyleerde kullanılan malzemeler

Potasyum feldspat: Deneysel çalışmalarda hammadde olarak kullanılan K-feldspat, Kalemaden A.Ş.'nin Çanakkale ili Çan bölgesinden çıkarttığı Kale-Feldspat 4106-667/63 kodlu toz formundaki mineralidir. Kullanılan hammaddeye ait kimyasal bileşim ve rasyonel analizler Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de firma verileri ile sunulmuştur.

Öncelikle kullanılacak K-feldspatın bünyesindeki fiziksel suyun uzaklaştırılması için 185°C'de 45 saat kurutulmuştur. Daha sonra kurutulmuş olan hammadde karbon karası ile kuru olarak, alümina bilyalarla karıştırılmıştır.

Tablo 3.1. Kullanılan K-feldspat mineralinin kimyasal analizi (ağ. %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
66,86	17,58	11,56	0,03	0,05	0,16	0,28	2,95

Tablo 3.2. Kullanılan K-feldspat mineralinin rasyonel analizi (%)

Kaolinit	Serbest kuvars	Feldspat	Diğerleri
1,43	4,39	93,78	0,33

Hammaddeye ait kimyasal bileşimlerden her bir metal oksidin içerdiği oksijen miktarı hesaplanmıştır. Hesaplanan % oksijen değerleri Tablo 3.3’de verilmiştir. Buna göre kullanılan hammaddenin ağırlıkça toplam % 46,81’i oksijendir. Bu nedenle, bu miktardaki oksijen ile reaksiyona girecek C’un sisteme ilave edilmesi gerekmektedir. Bölüm 2.2.4’de verilen Si_3N_4 oluşum reaksiyonu (Reak. 2.6) referans alınarak yapılan hesaplamalarda sitokiometrik oran 2/1 (2C , SiO_2) olmakla birlikte diğer bazı reaksiyonlarla sistemde mevcut olabilecek veya kullanılan azot gazı ile gelebilecek O_2 konsantrasyonları da öngörülerek bu oranın üzerinde C ilavesi yapılması gerekmektedir. Bu nedenle bu çalışmada C/ SiO_2 oranı 3 olacak şekilde C ilavesi yapılmıştır.

Tablo 3.3. Kullanılan K-feldspatın kimyasal analizine göre içerdiği oksijen miktarları (ağ. %)

SiO_2	Al_2O_3	K_2O	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O
35,65	8,27	1,96	0,012	0,015	0,04	0,112	0,76

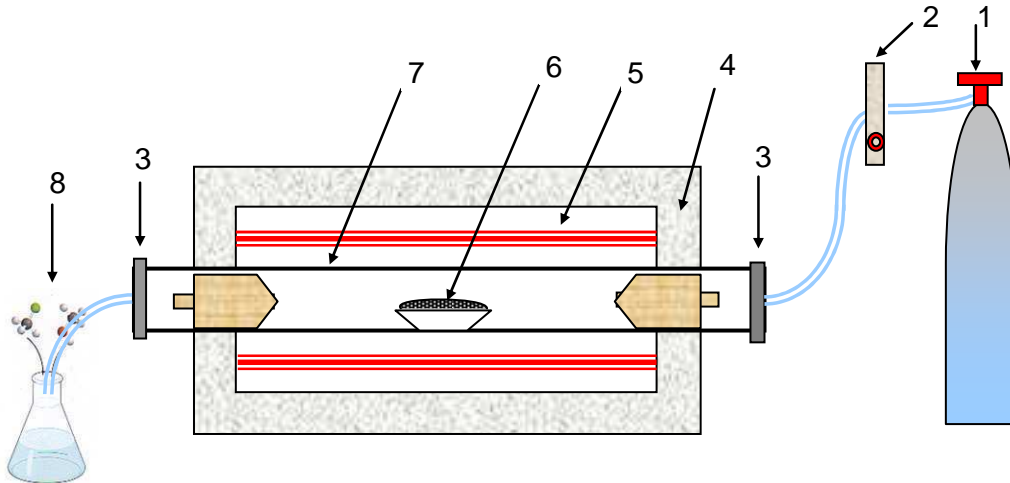
İndirgeyici olarak kullanılan karbon: Karbotermal indirgeme işlemi için % 99,7 safiyette Cabot Carbon firmasına ait Vulcan XC72 kodlu karbon karası seçilmiştir. Ortalama tane boyutu $5 \mu\text{m}$ ve spesifik yüzey alanı $110 \text{ m}^2/\text{g}$ ’dır. Karıştırma işlemi kuru olarak alümina bilyalarla 8 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemi için kullanılan malzeme karışımı elde edilmiştir.

Deneylerde kullanılan nitrürleyici-azot (N_2): Karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemlerinde SiAlON ve Si_3N_4 oluşumunu sağlayan en önemli bileşenlerden biri azot gazıdır. Azot gazı nitrürleyici olarak görev yaparken aynı zamanda reaksiyon sırasında ortaya çıkan eksoz gazlarının reaksiyon bölgesinden uzaklaşmasını da sağlar. Böylece atmosfer kontrollü bir ortam elde edilmiş olur. Deneylerde kullanılan azot gazı Birleşik Oksijen Sanayi (BOS) isimli firmadan 230 bar basınçlı standart tüplerde temin edilmiştir ve %99,99 gibi yüksek safiyete sahiptir.

Deneyleerde kullanılan fırın: Deneyleerde Protherm marka yatay tüp fırın kullanılmıştır. Kullanılan bu fırın 1600°C'ye çıkabilen, ısıtma ve soğutma hızı ayarı yapılabilen, atmosfer kontrollü bir fırındır. Fırına işlem sırasında verilen N₂ gazı debisi bir akış metre ile ölçülmüştür. şekil 3.1'de fırının resmi ve şekil 3.2'de ise fırının ve deney düzeneğinin şematik görünüşü verilmiştir.



şekil 3.1. Deneyleerde kullanılan Protherm marka tüp fırın



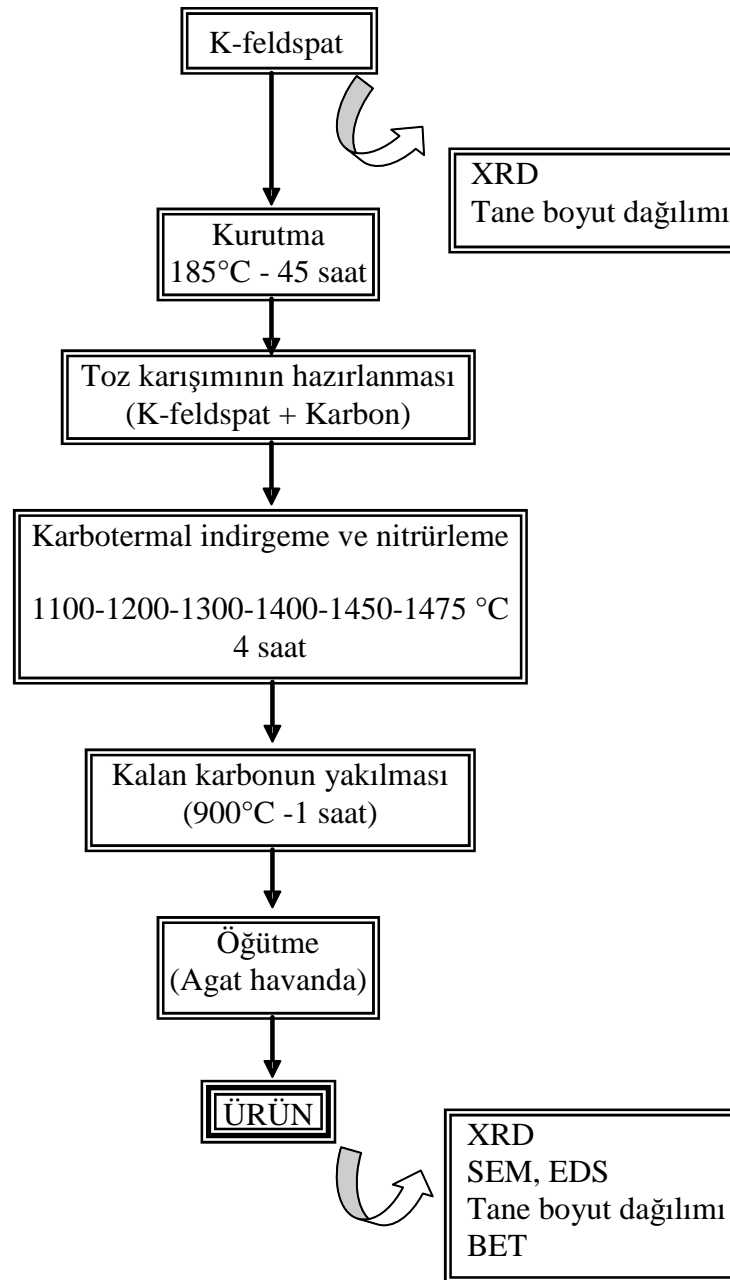
1. azot gazı tüpü
2. akışmetre
3. paslanmaz çelik flanşlar
4. refrakter izolatör
5. rezistanslar
6. alümina kayıkçık içinde toz numuneler
7. alümina tüp
8. gaz çıkışı izleme kabı

Şekil 3.2. Deneyde kullanılan tüp fırın ve düzeneğin şematik görünüşü

3.1.2. Deney programı ve üretimin gerçekleştirilmesi

Karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemleri 1100-1200-1300-1400-1450-1475°C sıcaklıklarda 4'er saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.3'de prosesin ana hatları akış şeması olarak verilmiştir.

K-feldspat ve karbon karışımı olarak hazırlanmış olan tozlar tartılarak kristalin Al_2O_3 kayıkçıklara yerleştirilmiştir. Kayıkçıklar tüp fırın içerisindeki reaksiyon bölgesine yerleştirilmiş olup tüp giriş ve çıkış ağzları metal flanşlarla kapatılmıştır. Fırının çalıştırılması sırasında ilk 15 dk fırının içerisindeki havayı süpürmek için 1 lt/dk akışa sahip azot gazı verilip kapatılmıştır. 1000 °C'den sonra reaksiyon sıcaklığına kadar, reaksiyon süresi boyunca ve reaksiyon sonrası 1000 °C'ye soğuyana kadar fırına yine gaz akışı 1 lt/dak olacak şekilde azot gazı verilmiştir. Fırın soğuma esnasında 1000 °C sıcaklığa eriştiğinde gaz akışı durdurulmuştur. Fırın ısıtma ve soğutma hızı 300 °C/saat olarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.3. Yapılan deneysel çalışmaların akış şeması

Hammaddenin ve KTİN sonrası elde edilen reaksiyon ürünlerinin tanımlanmasında XRD, SEM-EDS, tane boyut dağılımı ve BET analizleri kullanılmıştır. Bu analizler Bölüm 3.3’de detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

3.2. Kendinden Sinter Katkılı Sinterlenebilir Si_3N_4 Tozların Üretilmesi

3.2.1. Deneyleerde kullanılan malzemeler

Silika: Yapılan bu çalışmada silisyum kaynağı olarak kullanılan hammadde, EGE Kimya A.Ş.'den sağlanmış olup %1 oranında Na_2SO_4 içermektedir. Ürün VN2 kodlu silika tozudur. Aşağıdaki tabloda silika tozunun özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.4. Kullanılan silika tozunun özellikleri (Firma verileri ile)

Saflık (%)	99
Ortalama Tane Boyutu (μm)	14

Y_2O_3 ve MgO : Her iki toz da %99,9 saflığa sahip olup Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.

Li_2CO_3 : Li_2CO_3 tozu Merck firmasından temin edilmiş olup %98,5 saflığa sahiptir.

İndirgeyici olarak kullanılan karbon: Kabotermal redükleme için %92,8 saflıkta ve 30 μm ortalama tane boyutuna sahip Merck Firmasından temin edilmiş mangal kömürü tozu (charcoal) kullanılmıştır.

Nitrürleyici olarak kullanılan azot gazı, deneyleerde kullanılan fırın ve deney düzeneği önceki çalışmalarda olduğu gibidir.

Önceki bölümlerde açıklandığı üzere, Si_3N_4 seramiklerinin katkısız sinterlenebilirlikleri son derece zor ve pratik değildir. Bu nedenle MgO , Y_2O_3 veya Al_2O_3 gibi bir oksit ilavenin yapılması gerekmektedir. Ancak bu işlem iki kademe gerçekleşmektedir. İlk kademe Si_3N_4 tozunun üretilmesi, ikinci kademe ise sinterleme yardımcılarının sisteme daha sonra ilave edilmesi, tozların şekillendirilmesi ve sinterlenmesidir.

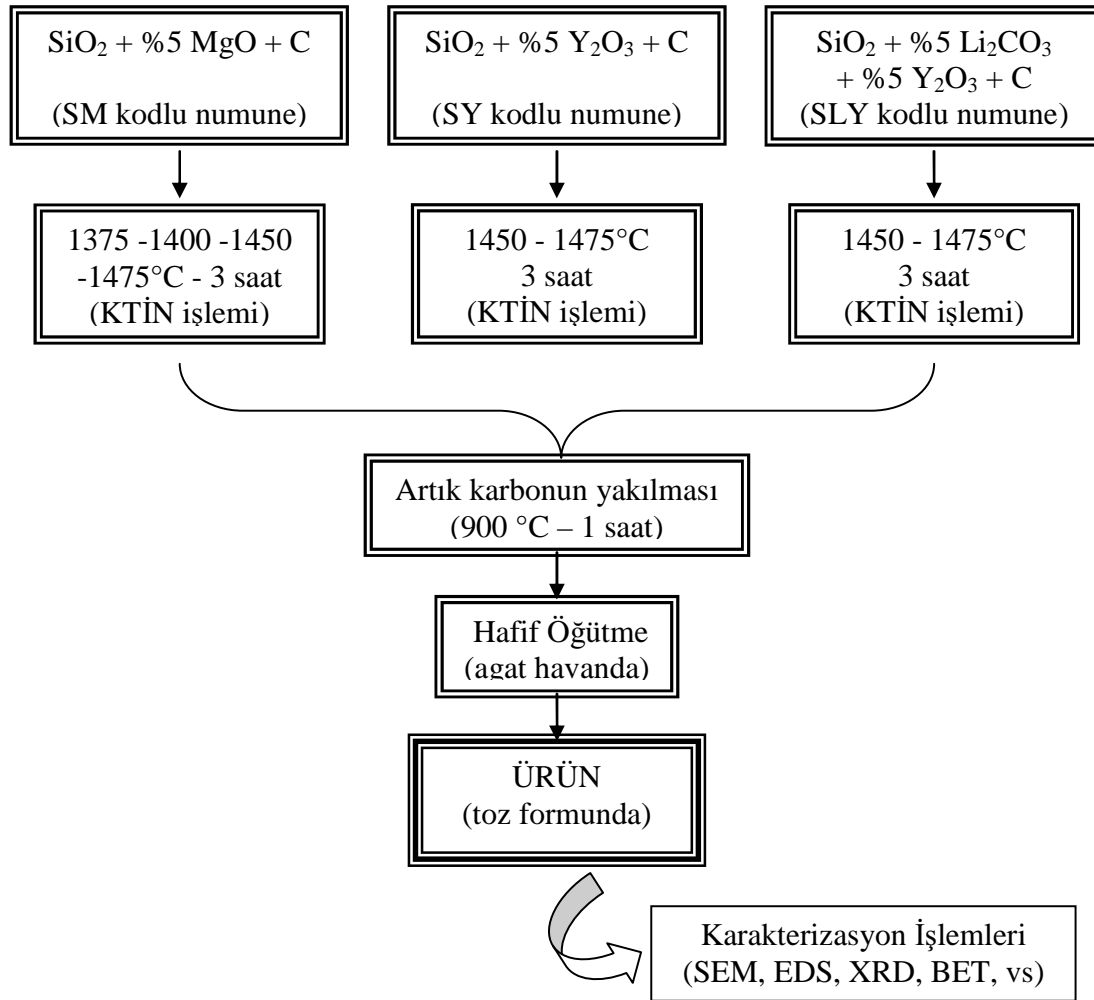
Bu çalışmanın amacı, Si_3N_4 sinterleme katkı elemanlarının tozların sentezleme sürecinde sisteme ilave edilmesi suretiyle üretimde sinter katkılı Si_3N_4 tozlarının elde edilmesidir. Sinterleme katkı maddelerinin Si_3N_4 tozlarına üretim aşamasında ilavesiyle, hem bu tozların kullanımı sırasında hem de sonraki süreçlerin minimize edilmesi açısından ve homojen bir yapının sağlanması bakımından faydalı olacağı düşünülmüştür. Ayrıca bu ilavelerin karbotermal indirgeme ve nitrüleme işleminde sistemdeki seramik hammaddesi (SiO_2) ile reaksiyona girerek oluşturacakları daha kararsız veya yarı kararlı fazların KTİN prosesinde Si_3N_4 'ün oluşumunu da olumlu yönde etkileyeceği öngörülmüş ve bu konuda çalışmalar yapılmıştır.

Bu amaç doğrultusunda EGE Kimya A.Ş.'den temin edilen SiO_2 tozuna katkı olarak MgO , Y_2O_3 ve Li_2O ilave edilmiştir. Bu oksitler düşük sıcaklıkta SiO_2 ile ötektik oluşturmaktadırlar (bkz. Tablo 4.1, Bölüm 4.3.1).

3.2.2. Deney programı ve üretimin gerçekleştirilmesi

Karbotermal indirgeme ve nitrüleme işlemiyle yüksek saflıktaki SiO_2 'den %5 MgO , %5 Y_2O_3 ve %5 Li_2O -%5 Y_2O_3 katkılı Si_3N_4 elde edebilmek için bu ilaveler sisteme başlangıçta MgO , Y_2O_3 ve Li_2CO_3 olarak belirli oranlarda karbon karası ile birlikte ilave edilmiştir. Belirli oranlarda tartılarak hazırlanan tozlar alümina bilyalarla 10 saat süre ile kuru olarak karıştırılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmaların akış şemaları Şekil 3.4'de verilmektedir.



Şekil 3.4. Yapılan deneysel çalışmaların akış şeması

Deneyselerde kullanılan kompozisyonlar açıklamalarda kolaylık sağlaması açısından Tablo 3.5’de verildiği gibi kodlanmıştır. Burada görüldüğü gibi SM, SY ve SLY kodları ile verilen numuneler bu tez çalışması kapsamında KTİN prosesi ile üretilen toz numunelerdir. TSM, TSY ve TSLY kodları ile verilen numuneler ise KTİN ile üretilen tozlarla karşılaştırabilmek için Alfa Aesar firmasına ait ticari olarak satılan α -Si₃N₄ tozuna aynı oranlarda sinter katkıları ilave edilerek hazırlanan tozlardır.

Tablo 3.5. Deneylerde kullanılan tozlara ait kodlar

Numune Kodları	Kompozisyon (ağ. %)
SM	SiO ₂ - 5 MgO
SY	SiO ₂ - 5 Y ₂ O ₃
SLY	SiO ₂ - 5 Li ₂ O - 5 Y ₂ O ₃
TSM	Ticari α-Si ₃ N ₄ + 5 MgO
TSY	Ticari α-Si ₃ N ₄ + 5 Y ₂ O ₃
TSLY	Ticari α-Si ₃ N ₄ + 5 Li ₂ O + 5 Y ₂ O ₃

3.2.3. Şekillendirme

3.2.3.1. CIP yöntemi ile şekillendirme

Elde edilen toz ürünler sinterlenebilirliklerinin tespiti için tek yönlü presle 8 kg/mm²'lik basınç altında şekillendirilmişlerdir. Tek yönlü presle silindirik formda şekillendirilen numuneler soğuk izostatik preste (CIP) 2 kademeli olarak 12 kg/mm² ve 20 kg/mm² basınç değerlerinde sıkıştırılmışlardır. Şekil 3.5'de kullanılan CIP cihazı görülmektedir.



Şekil 3.5. Numunelerin şekillendirilmesi için kullanılan CIP cihazı

Si_3N_4 mükemmel özellikleri nedeni ile yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak Si_3N_4 seramiklerin yaygın kullanımı şekillendirme yöntemlerinde (kuru pres) kompleks şekilli parçaların işleme zorlukları ve yüksek maliyetleri nedeni ile sınırlanmaktadır. Bu nedenle slip döküm [112], şerit döküm [113], jel döküm gibi daha kullanışlı koloidal prosesler denenmektedir.

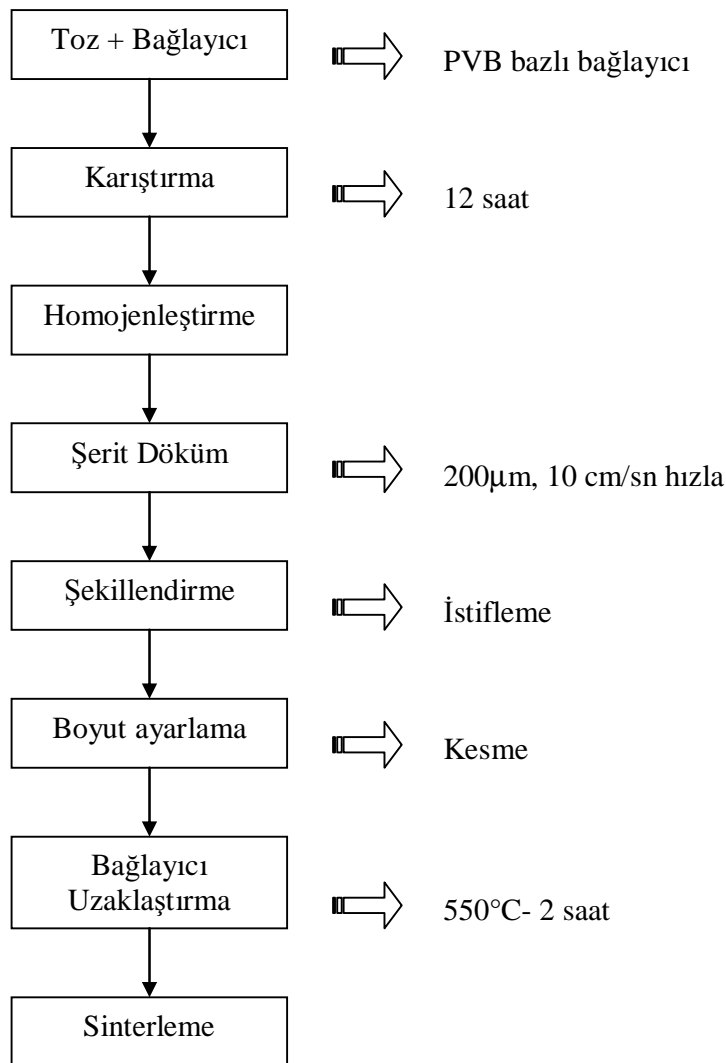
3.2.3.2. Şerit döküm yöntemi ile şekillendirme

Şerit döküm seramik altlıkların, kapasitörlerin ve elektronik endüstrisi için çok katmanlı kompozitlerin hazırlanması için geliştirilmiştir [114]. Bu yöntem ile Si_3N_4 seramiklerin şekillendirilmesi ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır [115, 116]. Bu çalışmada KTİN işlemi ile elde edilen tozların bir kısmı da şerit döküm tekniğiyle basınçsız olarak şekillendirilmiştir.

Elde edilen tozların ve ticari tozlardan hazırlanan karışımların şerit döküm ile şekillendirilmeleri Şekil 3.6'da görülen cihazda Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde yapılmıştır. Şekil 3.7'de yapılan şerit döküm işleminin akış şeması görülmektedir.



Şekil 3.6. Numunelerin basınçsız olarak şekillendirilmesinde kullanılan şerit döküm cihazı



Şekil 3.7. Şerit döküm işleminin akış şeması

Numunelerin şerit döküm ile şekillendirilebilmesi için ilk önce, KTİN ile üretilen ve ticari tozlardan hazırlanan karışım tozlar PVB (polivinilbütiral) esaslı MSE TC-S1 kodlu bağlayıcı çözeltisiyle 12 saat süreyle ZrO_2 bilyalarla karıştırılmışlardır. Hazırlanan bu çözeltiliye manyetik karıştırıcıda viskozitenin ayarlanması, varsa kabarcıkların giderilmesi ve çözücünün uçurulması için homojenleştirme işlemi uygulanmıştır. Daha sonra elde edilen bu karışımın şerit döküm cihazıyla 200 µm kalınlıkta dökümü gerçekleştirilmiştir. Bir sonraki aşamada elde edilen bu çok ince et kalınlığına sahip numuneler ince şeritler halinde kesilerek üst üste 20 kat olacak şekilde dizilmiş ve 4 MPa basınçla preslenmiştir. Preslenen bu numuneler istenilen boyutta kesilerek hazır hale getirilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen bu numunelerin en

son 550°C'de 2 saat süreyle bağlayıcıları uçurulmuş ve sinterleme aşaması için üretim tamamlanmıştır.

Ticari olarak satılan Alfa Aesar firmasına ait α -Si₃N₄ tozları da aynı oranlarda sinter katkılarıyla (%5 MgO, %5 Y₂O₃, %5 Li₂O-%5 Y₂O₃) karıştırıldıktan sonra yine aynı şekilde işlemlere tabi tutulmuştur (CIP ve şerit döküm). Basınçlı ve basınçsız olarak şekillendirilmiş olan ürünler aynı şartlarda sinterlenmiş ve birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

3.2.4. Sinterleme

Sinterleme, birbirine temas eden parçacıkların yüksek sıcaklıklarda birbirine kimyasal olarak bağlanmasını sağlar. Bu bağlanma, ergime sıcaklığının altında katı halde atom hareketleriyle oluşabilir. Fakat pek çok durumda, kısmi sıvı faz oluşumu ile birlikte gerçekleşir. Mikroyapı ölçeğinde, bağlanma temas eden parçacıklar arasında boyunlaşma ile kendini gösterir. Bu tür boyunlaşma mukavemetin ham mukavemete oranla artmasını ve diğer birçok faydalı özelliğin gelişmesini sağlar. Sinterleme, yüksek sıcaklıkta atomların yayınımlı küçük parçacıkların yüzey enerjisinin azalmasıyla gerçekleşir. Birim hacimdeki yüzey enerjisi parçacık boyutu ile ters orantılıdır. Bu nedenle, daha yüksek özgül yüzey alanına sahip olan küçük boyuttaki parçacıklar daha hızlı sinterlenirler [117].

Soğuk izostatik presle ve şerit döküm yöntemiyle şekillendirilen numuneler sinterlenebilirliklerinin ve yoğunluklarının tespiti için basınçsız sinterleme yöntemi ile farklı sürelerde ve sıcaklıklarda sinterlenmişlerdir. Sinterleme işlemi, grafit pota içersinde %50 BN, %45 β -Si₃N₄ ve %5 katkı elemanı (MgO, Y₂O₃ ve Li₂O-Y₂O₃) şeklindeki toz karışımı içersine gömülerek N₂ atmosferinde gerçekleştirilmiştir. İşlemler 1650°C sıcaklıkta 30 dk, 1 saat, 2 saat sürelerde, 1700°C sıcaklıkta 30 dk, 1 saat, 2 saat sürelerde ve 1750°C sıcaklıkta 30 dk, 1 saat, 2 saat sürelerde gerçekleştirilmiştir.

3.3. Karakterizasyon İşlemleri

3.3.1. Tane boyutu dağılımı analizi

Deneyleerde kullanılan hammaddelerin ve işlemlerden sonra elde edilen tozların tane boyut dağılımı analizleri MALVER MASTERSIZER Hydro 2000 G-A markalı tane boyut analiz cihazı ile Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde yapılmıştır.

3.3.2. Spesifik yüzey alanı ölçümleri

Katılardaki atomlar, komşu atomların elektriksel çekim kuvvetleri ile sabit konumda yerleşmişlerdir. Ancak katı maddenin yüzeyindeki atomlarda, kendilerinden daha altta olanlara göre az sayıda komşu atom vardır. Yüzey atomları bu elektriksel kuvvet dengesizliğini telafi edebilmek için, çevredeki gaz atomlarını çekmeye çalışırlar. Bu da katıların karakterizasyonu için yararlı bilgiler sağlayan adsorpsiyon (tutunum) adlı bir sürece yol açar. Fiziksel adsorpsiyon çalışmaları, asıl olarak bir örneğin yüzey alanının, gözenek boyutu dağılımının ve gözenek şeklinin elde edilmesi amacıyla yapılmaktadır [118, 119].

Başlangıç hammaddelerinin ve sonrasında elde edilen ürünlerin spesifik yüzey alanı ölçümleri (BET) Anadolu Üniversitesi'nde Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System cihazında yapılmıştır.

3.3.3. Termal analiz yöntemleri

Hammaddelerin ısıtılıp soğutulması sırasında meydana gelen değişimlerin belirlenmesi ile mineral bileşimlerin cinsi tespit edilebilmektedir. Diferansiyel termal analizde (DTA) testi yapılacak madde ile referans maddenin birlikte ısıtılması sırasında ikisi arasındaki sıcaklık farkı tespit edilir. Referans olan madde inert adı verilen kalsine edilmiş kaolen veya $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'dür. Test edilen maddenin ısı farkı referansa göre ilerde veya geride bulunması ısıl reaksiyonun ekzotermik veya endotermik olduğunu gösterir. Bu reaksiyonlar termal analiz cihazında bir takım pikler şeklinde kayıtlar verir. Bu piklerin ısıl dereceleri pik şekil ve alanları test

edilen maddenin mineral cinsini veya bazen miktarını da belirleyebilmektedir [120, 121].

Termogravimetri (TG) ise hammaddelerin ısıtılması sırasında bünyesinde oluşan reaksiyonlar sonucu eksilen fiziki ve kimyasal su ile çıkan gazlar dolayısıyla oluşan kayıpların gravimetrik olarak tespit edilmesidir. Her mineralin yapısına göre minerallerin cinsi tespit edilebilir. TG ve DTA analizleri bir araya getirildiğinde minerallerin tanınmasında oldukça güçlü bir analiz imkanı doğururlar [120].

Başlangıçta hazırlanan $\text{SiO}_2+\text{MgO}+\text{C}$ karışımı indirgenme ve nitrülenme sıcaklıklarının tespiti için, DTA analizine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar TG eğrisiyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu analiz nitrüleme işleminin de görülebilmesi için azot atmosferinde, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla ve 1450°C sıcaklığa kadar gerçekleştirilmiştir. Bu analizler Sakarya Üniversitesi'nde SDT Q600 termal analiz cihazında yapılmıştır.

3.3.4. X-Işınları difraksiyon analizi (XRD)

X-ray cihazı ile çok kısa dalga boyuna sahip x-ışınları, test edilecek numunenin üzerine gönderilir. Işın demetleri maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinden yansımaya uğrar. Her mineralin kristal yapısı değişik yansımalar verdiği için elde edilen sonuçlar analiz sonucu ile karşılaştırıldığında test edilen maddenin hangi mineralojik yapıya sahip olduğu tesbit edilebilir [120, 122].

Burada genellikle Cu veya Co gibi hedef bir elementten elde edilen K_α karakteristik x-ışınları demeti analiz edilecek malzemenin üzerine gönderilir. Işın demeti maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinden yansımaya uğrar ve bu maddeye ait ışın kırılma paternleri elde edilir. Bunun incelenmesi ve bileşimin belirli standart ASTM paternleri ile karşılaştırılması sonucu, maddenin kristal yapısı saptanmış olur.

Bir X-ışını demeti bir kristal yüzeyine θ açısıyla çarptığında, bir kısmı yüzeydeki atom tabakası tarafından saçılır. Işın demetinin saçılmayan kısmı ikinci atom tabakasına ulaşır. Bu tabaka da yine bir kısmı saçılırken, geriye kalan ışın üçüncü

tabakaya geçer. Kristalin düzenli örgü yapısı içinde yer alan merkezler tarafından yapılan bu saçılmanın net etkisi, görünür bölge ışınının yansımali optik ağ ile uğradığı kırınım ile aynı olan kırınımdır. X-ışını kırınımı için: (1) atom tabakaları arasındaki mesafe yaklaşık olarak ışın dalga boyu ile aynı olmalıdır ve (2) saçılma yapan merkezler çok düzgün ve tekrarlanır bir düzende bulunmalıdırlar.

$$n \lambda = 2 d \sin\theta \quad (3.1)$$

Burada d kristaldeki tabakalar arası mesafe, λ kullanılan x-ışınının dalga boyu ve θ x-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısıdır. X-ışınlarının kristalden yansıtılmış olarak gözlenebilmesi için geliş açısının bu şartı yerine getirmesi gerekir [123].

Karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemleri sonrasında elde edilen ürünlerde ve bu ürünlerin sinterlenmesiyle elde edilen numunelerde Cu K α (dalga boyu (λ)= 1,54056 $^{\circ}$ A) radyasyonu kullanılarak RIGAGU D/ Max 2200 markalı XRD cihazıyla oluşan fazlar belirlenmiştir.

3.3.4.1. X-ışınları difraksiyon analizi ile faz miktarlarının hesaplanması

XRD analiziyle silisyum nitrürün faz içeriğinin belirlenmesi için Gazzara ve Messier bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemdeki genel yaklaşım seçilen yansıma piklerinin relatif şiddetlerinin hesaplanmasını, istatistiksel hataların düzeltilmesini ve standart bir analizden elde edilen sonuçlarla teorik sonuçların karşılaştırılmasını içerir. Bu yöntemin esası şiddetlerin hesaplanmasıdır ve silisyum nitrürün faz içeriklerinin belirlenmesinde yaygın bir şekilde kullanılır [124].

Gazzara ve Messier yöntemi ile α ve β -Si₃N₄ fazlarının miktarlarının XRD paternlerinden belirlenmesinde α -Si₃N₄ için (102) ve (210) düzlemlerinin ve β -Si₃N₄ için ise (101) ve (210) düzlemlerinin şiddetlerinin ortalaması alınır. α ve β -Si₃N₄ fazlarının miktarlarının oranı bu ortalama şiddetlerden hesaplanır [125].

Gazzara ve Messier yöntemine göre α ve β - Si_3N_4 faz miktarlarının hesaplanması [15]:

$$\beta - \text{Si}_3\text{N}_4 (\text{ağ.}\%) = \frac{I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)}}{I_{\alpha(102)} + I_{\alpha(210)} + I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)}} \quad (3.2)$$

Bu yöntem ile karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemleriyle üretilen toz numunelerin α - Si_3N_4 faz miktarları ve bu tozların şekillendirilip sinterlenmesi sonrasında elde edilen numunelerin β - Si_3N_4 faz miktarları hesaplanmıştır.

3.3.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı spektrometre analizi (EDS)

Hammadde ve ürünlerin gözle görülemeyen kristal yapılarını inceleyerek mineral ve ürünlerin cinsini tayin etmek elektron mikroskobuyla mümkündür. Elektron mikroskobu ile 50000 defa büyütülebilen görüntülerde mineral ve ürünlerin kristal yapısı gözle görülebilir hale getirilir.

SEM analizi ile numunede, tane boyutu, yüzey kabalığı, porozite, partikül tane dağılımı, malzeme homojenliği ve kaplama kalınlığı belirlenebilir. Odaklanmış elektronlar numunenin yüzeyini tarar, tarama sonucunda oluşan sinyaller detektörler vasıtasıyla tutulur. Taramalı elektron mikroskobu EDS ile birlikte kullanılarak numunenin elementel analizi elde edilir [126].

Karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemleri sonrasında elde edilen ürünler partikül boyutu ve morfolojilerinin tespiti için JEOL JSM-6060 LV markalı SEM cihazı ve EDS aparatı kullanılarak karakterize edilmişlerdir.

3.3.6. Yoğunluk ölçümü

Sinterlenen numunelerin yoğunluk ölçümleri Archimed prensibine göre yapılmıştır [127]. Bu yöntemle göre numunelerin havadaki ve su içindeki ağırlıkları ölçülmüş ve aşağıdaki formül gereğince yoğunluklar hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{m_k \cdot \rho_s}{m_k - m_s} \quad (3.3)$$

Burada;

ρ = sinterlenen numunenin yoğunluğu (g/cm³)

ρ_s = suyun oda sıcaklığındaki yoğunluğu (≈ 1 g/cm³)

m_k = sinterlenen numunenin kuru (havadaki) ağırlığı (g)

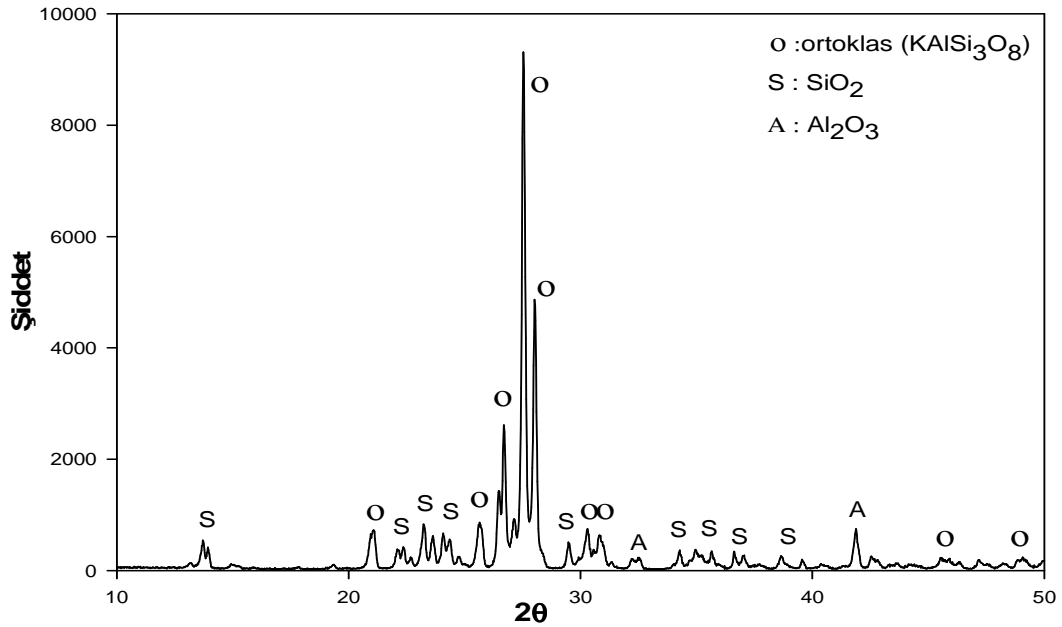
m_s = sinterlenen numunenin su içindeki ağırlığı (g).

BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

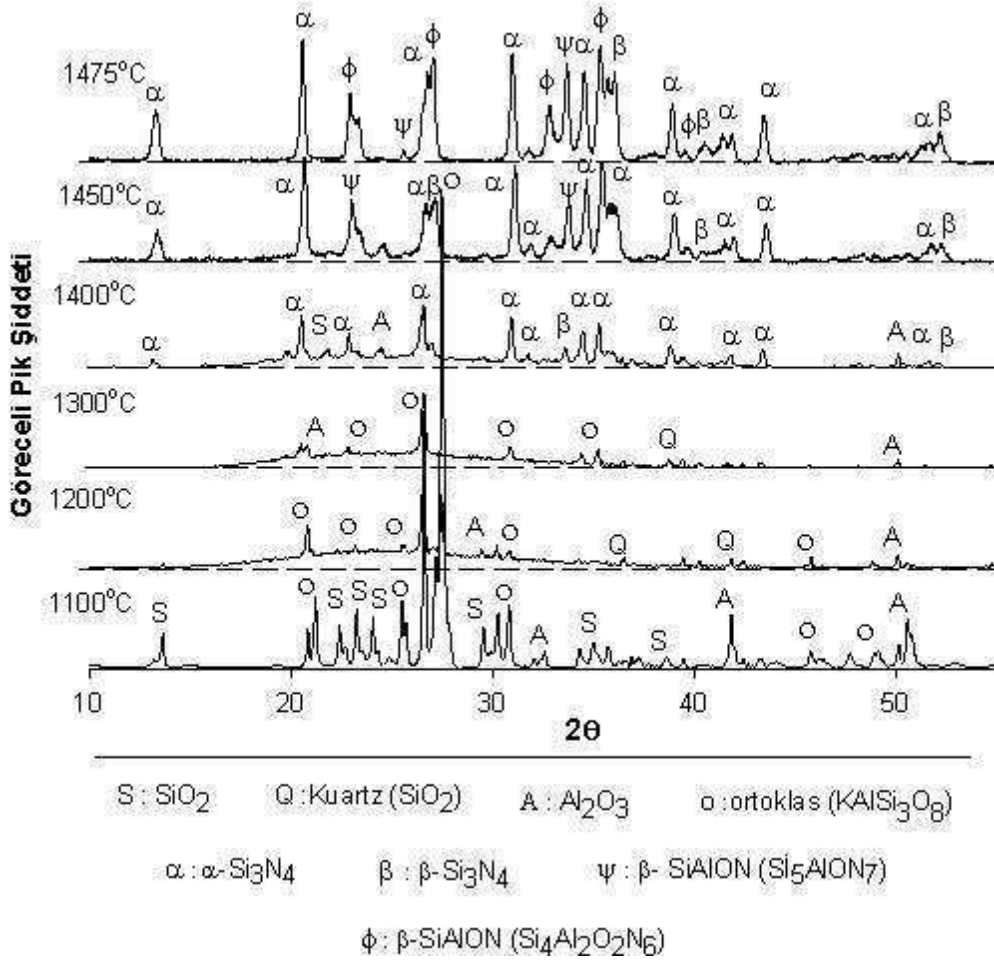
4.1. Potasyum Feldspatın Si_3N_4 Esaslı Seramik Malzemeye Dönüşümü

4.1.1. X-Işınları difraksiyon analizi (XRD)

Bu çalışmada karbotermal indirgeme ve nitrüleme (KTİN) yöntemiyle başlangıç malzemesi olarak kullanılan K-feldspat mineralinin teknoloji seramiğine dönüşüm potansiyeli araştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak KTİN işlemi öncesi kullanılan K-feldspat hammaddesinin x-ışınları analizi yapılmış ve sonuç Şekil 4.1’de sunulmuştur. Daha sonra K-feldspata farklı sıcaklıklarda KTİN işlemi uygulanmış ve elde edilen numunelere ait x-ışınları (XRD) analiz sonuçları Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1. K-feldspat hammaddesinin XRD analizi



Şekil 4.2. K-feldspatın farklı sıcaklıklarda 4 saat KTİN işlemi sonrasında elde edilen tozlara ait XRD analizleri

Şekil 4.2'deki XRD sonuçlarına göre, kafes yapısında değişimler olmakla birlikte mineral yapının Şekil 4.1'de verilen K-feldspat hammaddesinin x-ışınları analizi ile mukayese edildiğinde 1100°C'ye kadar kararlı olduğu gözükmemektedir. Diğer bir ifade ile 1100°C sıcaklıkta ana yapı ortoklas fazından oluşmakla birlikte yapıda bir miktar SiO₂ ve Al₂O₃ fazları mevcut olup ancak herhangi bir kristalin nitrür fazı oluşmamıştır. Sıcaklığın 1200°C ve 1300°C'ye yükseltilmesi ile yapının tamamen deforme olduğu ve amorfleştiği görülmektedir. Yine bu sıcaklıklarda da kristalin nitrür fazına rastlanmamıştır. Oluşan camsı fazın hammaddeden kaynaklanan K₂O'ın de içinde bulunduğu düşük oksijen içerikli alüminyum silikatlardan oluştuğu düşünülmektedir. Reaksiyon sıcaklığının 1400°C'ye ulaşması ile yapının yüksek sıcaklık ve nitrojenin de etkisiyle silisyum nitrüre dönüştüğü gözlemlenmiştir. Ana yapı, düşük sıcaklık kararlı fazı olan α-Si₃N₄ olup yapıda bir miktar da 1200°C'de oluşmuş olan Al₂O₃ kalmıştır.

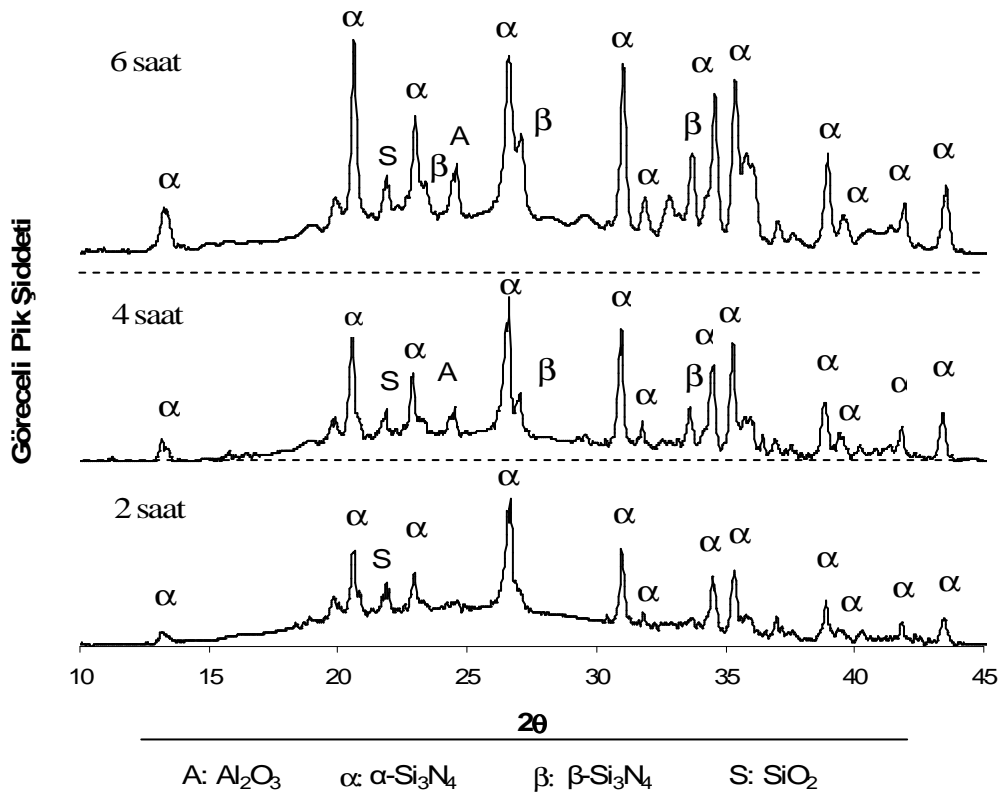
Test süresi sabit kalmak üzere aynı şartlar altında reaksiyon sıcaklığı 1450°C'ye arttırıldığında yapıdaki α -Si₃N₄ fazına ait pik şiddetleri artmış ancak bununla birlikte yapıda yüksek sıcaklık kararlı fazlarından olan β -Si₃N₄ ve β -SiAlON oluşumları gözlemlenmiştir (Şekil 4.2). Sıcaklığın artmasıyla camsı fazın yapısında bulunan kararsız alüminyum silikat esaslı yapının 1400°C'de oluşan Al₂O₃ ve SiO₂ fazları ile birlikte SiAlON oluşumunu arttırdığı düşünülmüştür. Bu nedenle 1450°C'de camsı faz miktarında azalma görülmektedir. Bu sıcaklıkta Al₂O₃ fazının gözlemlenememiş olması bu varsayımı doğrular niteliktedir.

Sıcaklığın 1475°C'ye yükseltilmesi camsı faz miktarını daha da azaltmış ve β -SiAlON'nun z değerliğinde de artış olmasına neden olmuştur. Bu durumda, sıcaklık artışının Al'un SiAlON kafes yapısı içerisine yerleşme oranını arttırdığı düşünülmektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte daha önce camsı alüminyum silikat esaslı yapı içerisinde yer almış olabileceği düşünülen potasyumun, eksoz gazları (reaksiyonda çıkan gazlar) ile birlikte sistemden tamamen uzaklaştığı kanısına varılmıştır. Potasyumun 1475°C'den daha düşük sıcaklıklarda sistemde mevcut olması bir çeşit katalizör etkisi yapmış, Si ile Al atomlarının O ve N'la birlikte SiAlON kafes yapısı içersine girmesini kolaylaştırmış ve sonrasında uzaklaşmak suretiyle kristalin kararlı yüksek z değerlikli ürün oluşumunu kolaylaştırdığı sonucuna varılmıştır. Bu düşüncenin doğrulanabilmesi için K-feldspatin 1475°C'de KTİN işlemi sonrasında elde edilen tozlara ve işlem sırasında fırının çıkış ağzında biriken tozlara EDS analizi uygulanmış ve sonuçlar Bölüm 4.1.2'de verilmiştir.

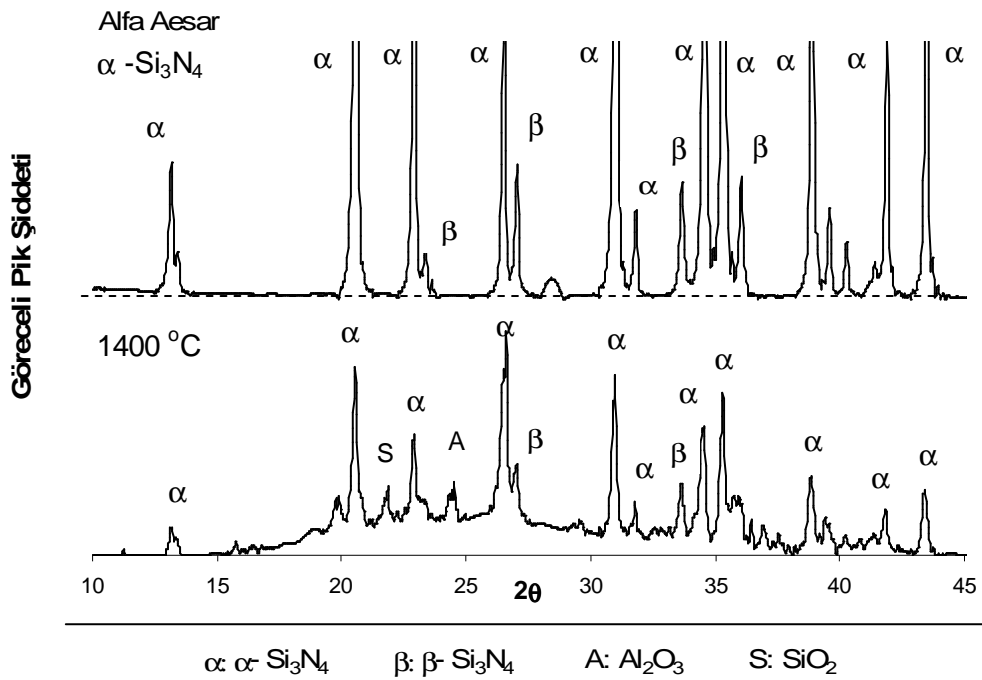
KTİN prosesinde K-feldspattan Si₃N₄ eldesinde sürenin etkisini görmek için 1400°C'de gerçekleştirilen işlemler Şekil 4.2'de verilen 4 saatlik işlemin haricinde 2 ve 6 saatler için de uygulanmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Şekil 4.3'de verilen XRD sonuçlarına göre 2 saat sonunda oluşan ürüne ait pik şiddetlerinden de görüleceği üzere dönüşüm tam olarak gerçekleşmemiştir. 6 saat süre ile yapılan test sonucu elde edilen ürünün XRD pik şiddetlerinde ise 4 saatlik ürünlere kıyasla bir artış olduğu görülmüş olmakla birlikte, sebebi tam olarak anlaşılamayan camsı faz miktarında da belirgin bir artışın olduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 4.4’de 1400°C’de 4 saat süreyle KTİN işlemi sonrası elde edilen tozlar ile Alfa Aesar firmasına ait ticari olarak satılan α -Si₃N₄ tozlarına ait XRD pikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Buna göre 1400°C’de 4 saat süre ile 1 lt/dk N₂ akış hızında karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemi sonrası elde edilen tozlarda temel olarak yapı α -Si₃N₄’den oluşmaktadır. Bunun yanında SiO₂, Al₂O₃ fazları ve kompozisyonu tanımlanamayan yüksek miktarda amorf faz oluşumu da görülmektedir. Amorf yapının K-feldspatın içinde bulunan K₂O, Al₂O₃ ve SiO₂ üçlü sisteminden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ticari α -Si₃N₄ tozlarına ait XRD piklerine bakıldığında ise α fazının yanında yapıda bir miktar β -Si₃N₄ fazının da olduğu görülmektedir. İki tozun pikleri karşılaştırıldığında ise pik şiddetlerinde farklılıklar olmasına rağmen KTİN işlemiyle 1400°C’de üretilen tozun ticari α -Si₃N₄ tozları ile benzeş olduğu söylenebilir.

Bütün bunlar göz önüne alındığında K-feldspattan Si₃N₄ eldesi açısından 1400 °C’de 4 saatte yapılan KTİN işleminin optimum sıcaklık değerleri olduğu söylenebilir. Bu üretim şartlarının, sepiyolitten KTİN ile Si₃N₄ üretiminin [128] gerçekleştiği 1400°C’de 16 saatlik işleme göre oldukça iyi olduğu diğer bir deyişle K-feldspat hammaddesinden sepiyolite göre daha kısa sürede Si₃N₄ tozu üretilebileceği görülmüştür. Ayrıca, Liu ve arkadaşları [129], seramik hammaddelerden olan kaolenden karbo-termal indirgeme ve nitrürleme yöntemiyle β -SiAlON tozlarını 1450°C’de 6 saatte üretebildiklerini rapor etmişlerdir. Bu çalışma kapsamında β -SiAlON oluşumu için ise 1475°C’de 4 saat süre ile yapılan KTİN işleminin optimum sıcaklık değerleri olduğu söylenebilir. İlave olarak, K-feldspattan karbotermal indirgeme ve nitrürleme ile silisyum nitrür esaslı seramik üretimi, kaolenden veya Al₂O₃-SiO₂ karışımından 1600°C’de 2 saat sonrasında elde edilen β -SiAlON’dan daha düşük sıcaklıkta gerçekleşebilmiştir [130].



Şekil 4.3. K-feldspatın 1400°C'de 2, 4 ve 6 saat sürelerde KTİN işlemi sonucunda elde edilen tozların XRD analizleri



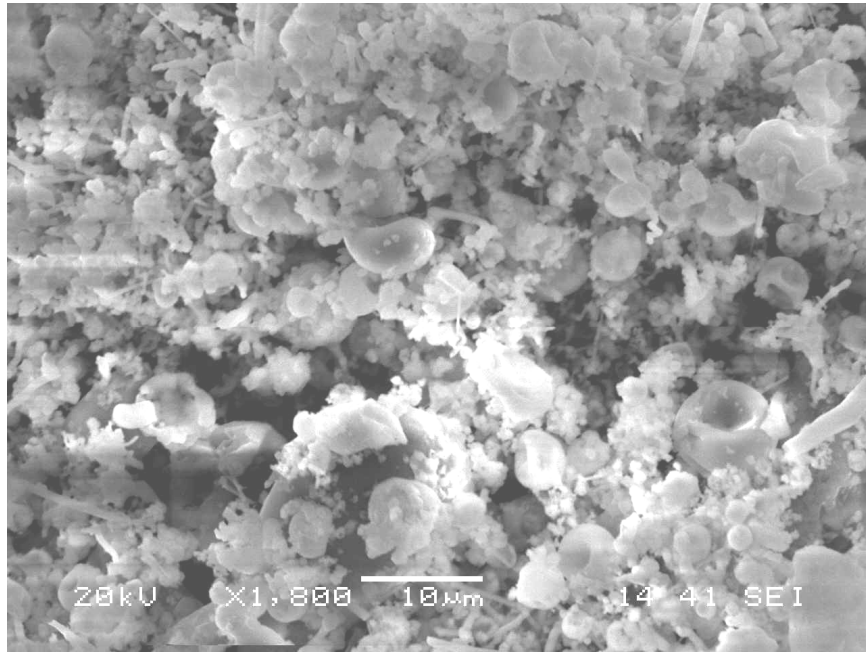
Şekil 4.4. 1400°C'de 4 saatte KTİN işlemiyle elde edilen tozların ve ticari $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozlarının XRD analizleri

4.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı spektrometre analizi (EDS)

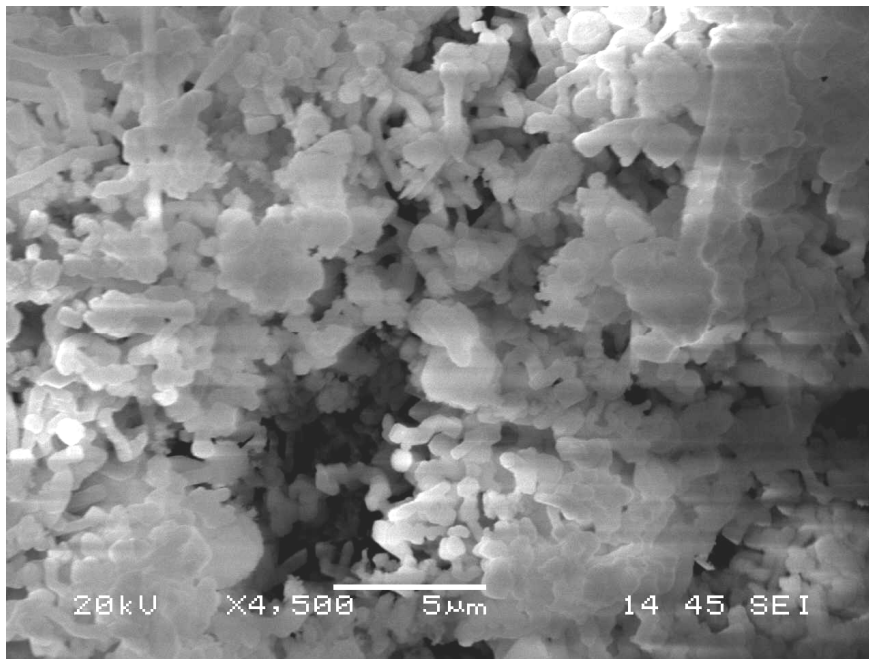
Şekil 4.5’de 4 saat süreyle 1400°C’de karbotermal indirgeme ve nitrüleme işlemi sonucunda elde edilen tozlara ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.6’da ise yine aynı tozlara ait farklı bölgelerden alınan EDS analizleri verilmektedir.

K-feldspatın 1400°C’de 4 saat süreyle N₂ atmosferi altında KTİN işlemi sonrasında elde edilen tozların farklı büyütmelelerde alınan SEM görüntülerinden, yapıda daha çok eş eksenli ve küresel şekilli tanelerin olduğu görülmektedir. Şekil 4.5-a’da aglomere olmuş küresel şekilli taneler görülürken Şekil 4.5-b’de daha yüksek büyütmeyle çıkılarak kısa çubuksu taneler daha net görülmektedir.

Şekil 4.6’da verilen EDS analizinde ise XRD analizinde belirlenen α -Si₃N₄ fazına ait Si ve N elementleri ve bunun yanında K-feldspatın yapısında bulunan K₂O, Al₂O₃ ve SiO₂’dan kaynaklandığı düşünülen amorf yapıya ait Si, Al, O, N ve K elementleri görülmektedir. EDS analizinde belirlenen bu elementler XRD analizlerinde görülen amorf yapının K₂O, Al₂O₃ ve SiO₂’dan meydana geldiği düşüncesini doğrulamaktadır.

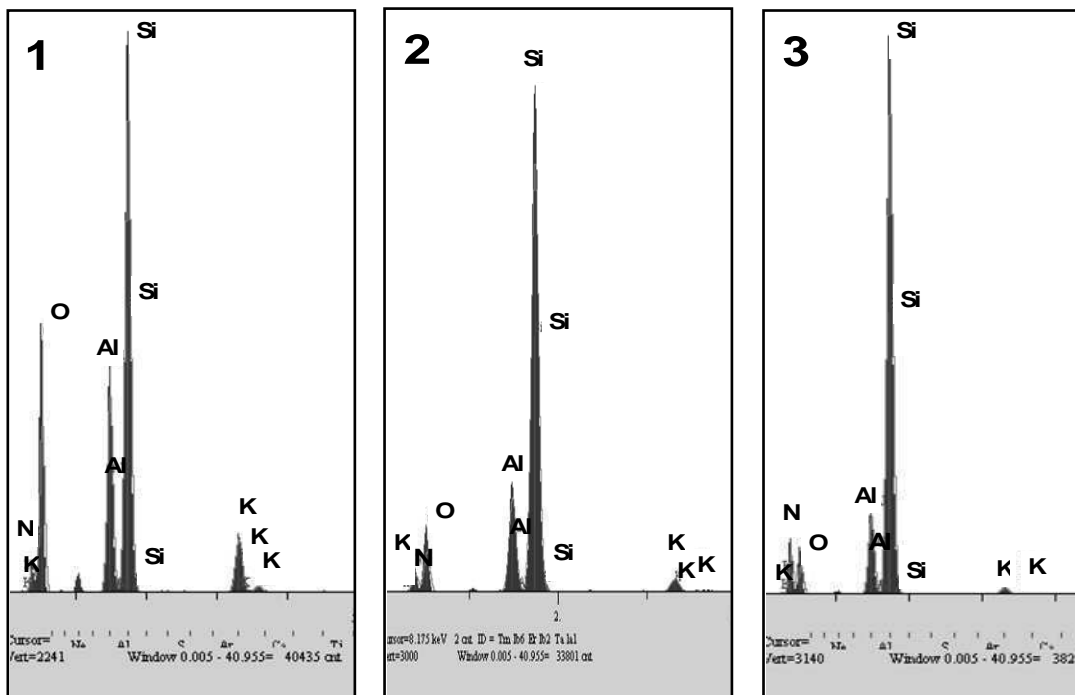
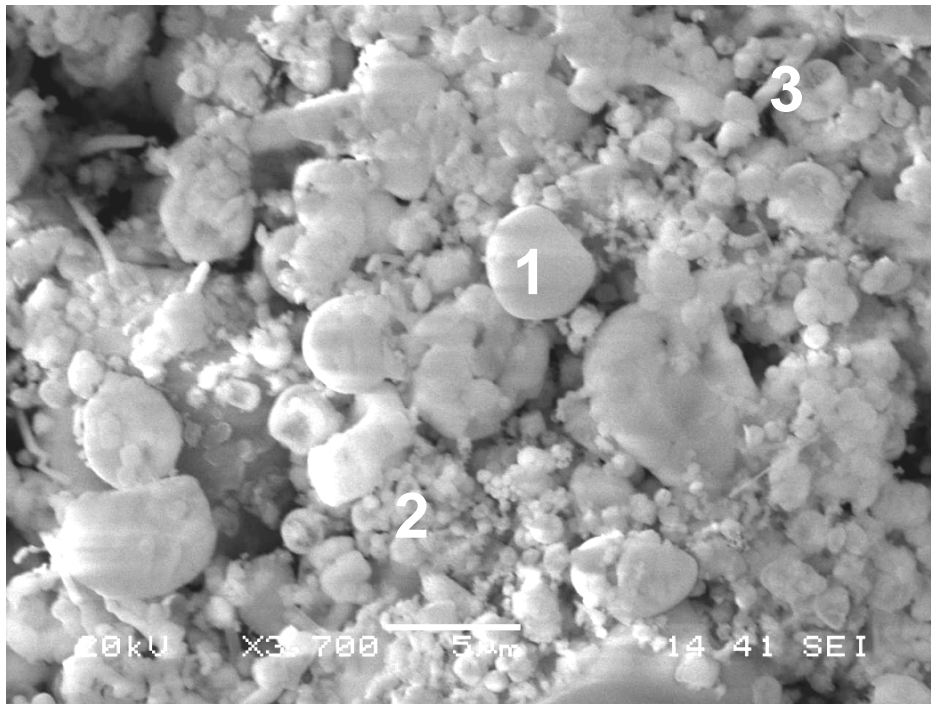


(a)



(b)

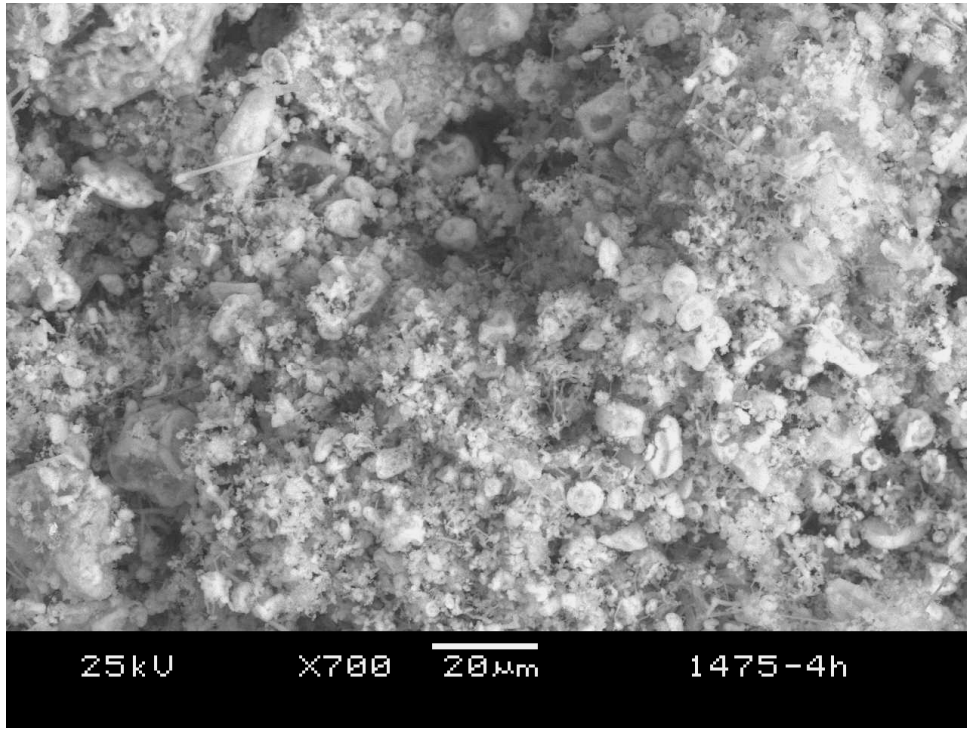
Şekil 4.5. (a) ve (b) 1400°C'de 4 saat KTİN işlemi sonucunda elde edilen tozlara ait SEM görüntüleri



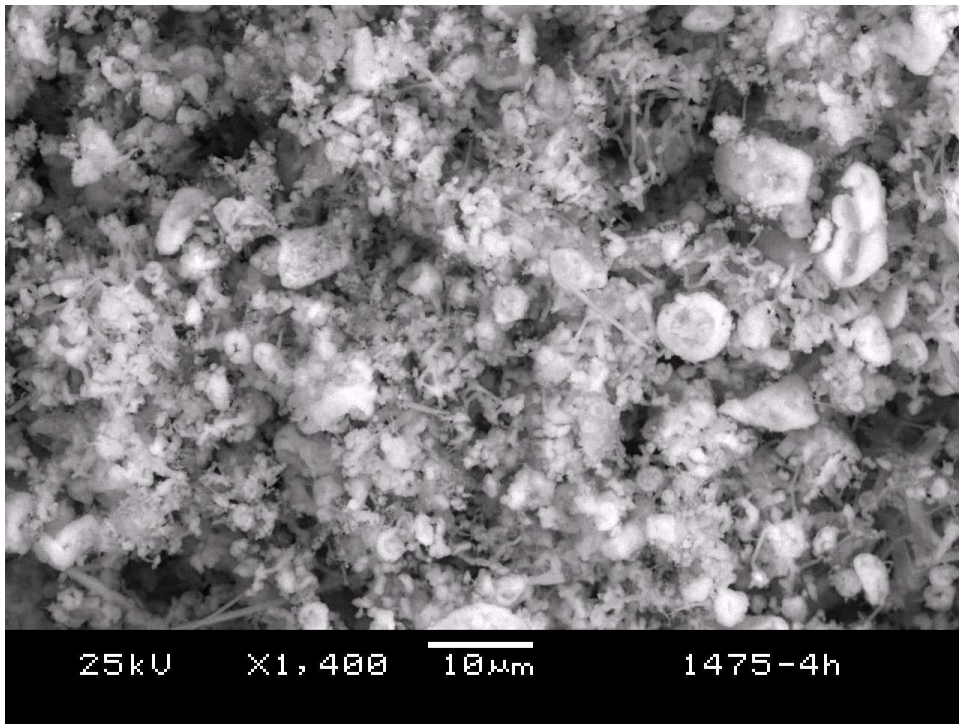
Şekil 4.6. K-feldspatın 1400°C’de 4 saat KTİN işlemleri sonucunda elde edilen tozlara ait EDS analizleri

Şekil 4.7’de K-feldspatın 1475°C’de 4 saat süreyle N₂ atmosferinde gerçekleştirilen KTİN işlemi sonrasında elde edilen tozlara ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri verilmektedir. Bu mikroyapı fotoğraflarına göre yapıda lifsi, çubuksu, yünsü ve yuvarlak şekilli partiküller görülmektedir.

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da ticari olarak satılan Alfa Aesar firmasının β -SiAlON tozuna ait SEM ve EDS analiz sonuçları verilmektedir. SEM analizinde yapı yünsü ve eş eksenli olarak görülmektedir. EDS analizine bakıldığında ise K-feldspatın 1475°C’de KTİN işlemi sonrası elde edilen tozların Şekil 4.10 ve 4.11’de verilen EDS analizlerine benzer oldukları görülmektedir.

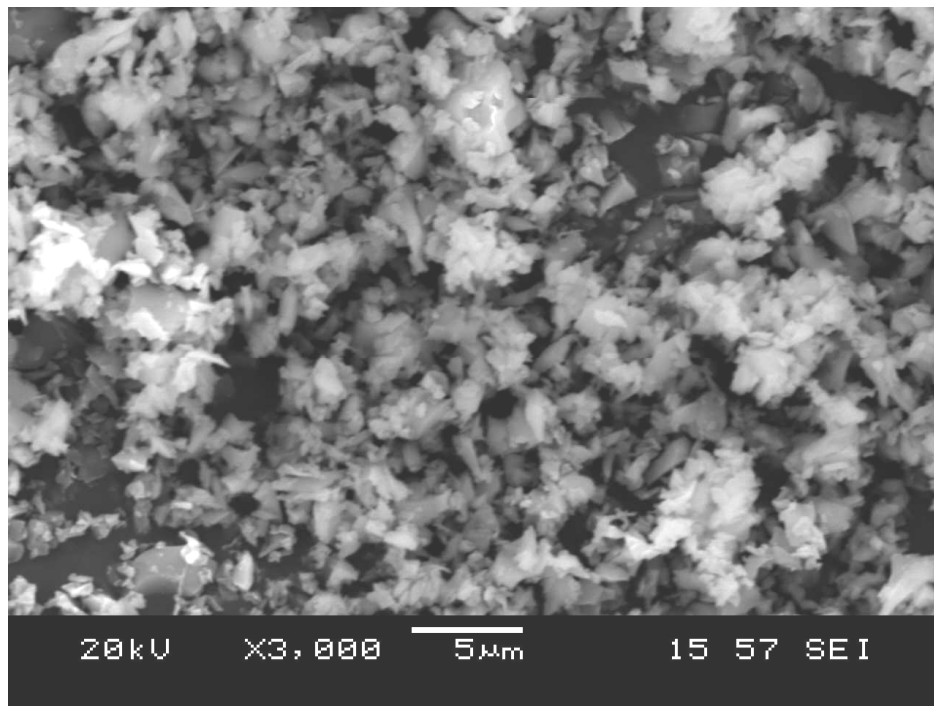


(a)

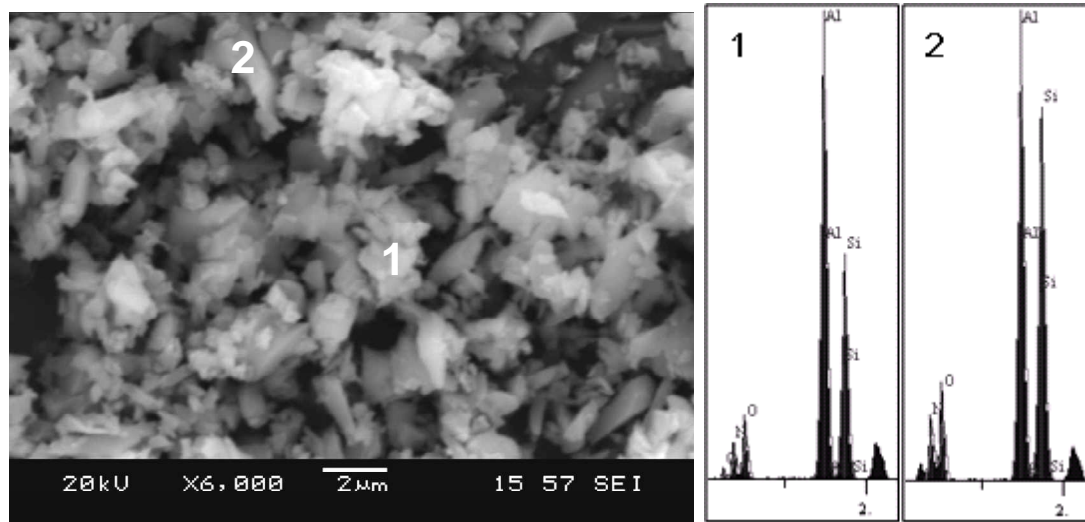


(b)

Şekil 4.7. (a) ve (b) K-feldspatın 1475°C'de 4 saat KTİN işlemi sonucunda elde edilen tozlara ait SEM görüntüleri

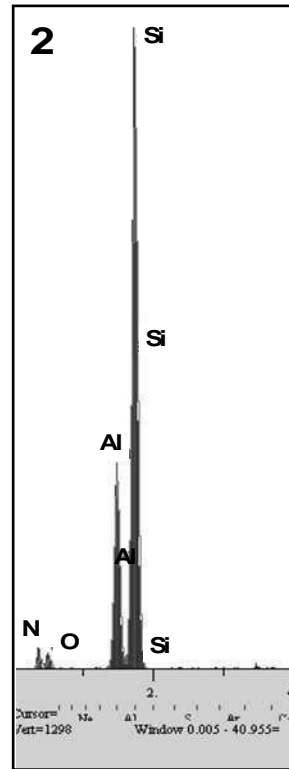
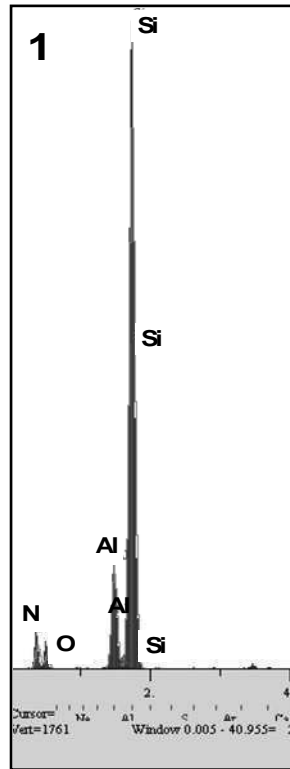
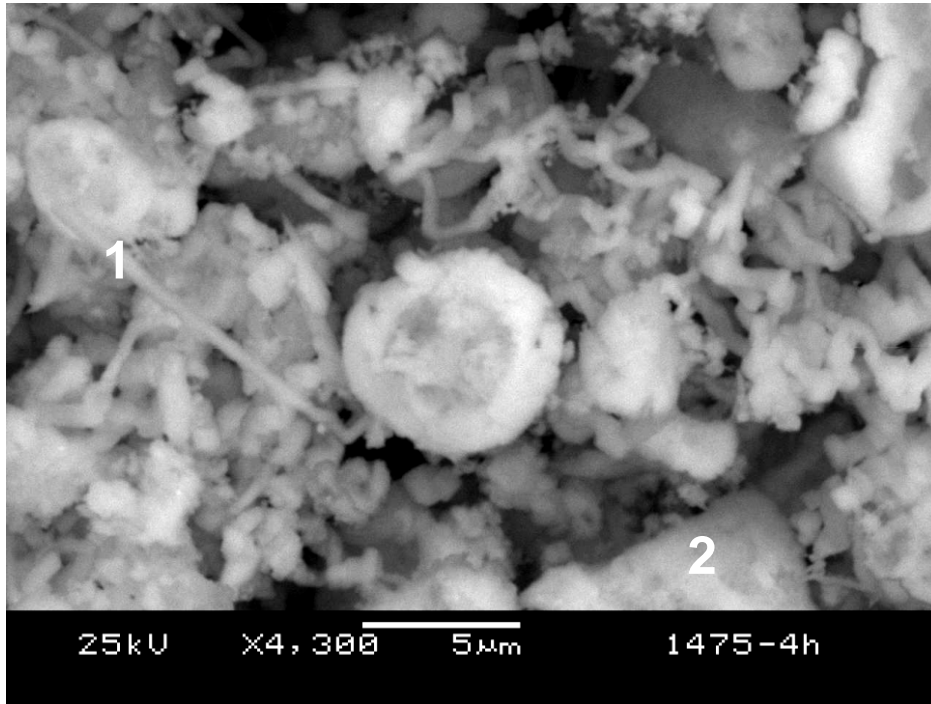


Şekil 4.8. Ticari β -SiAlON tozuna ait SEM görüntüsü

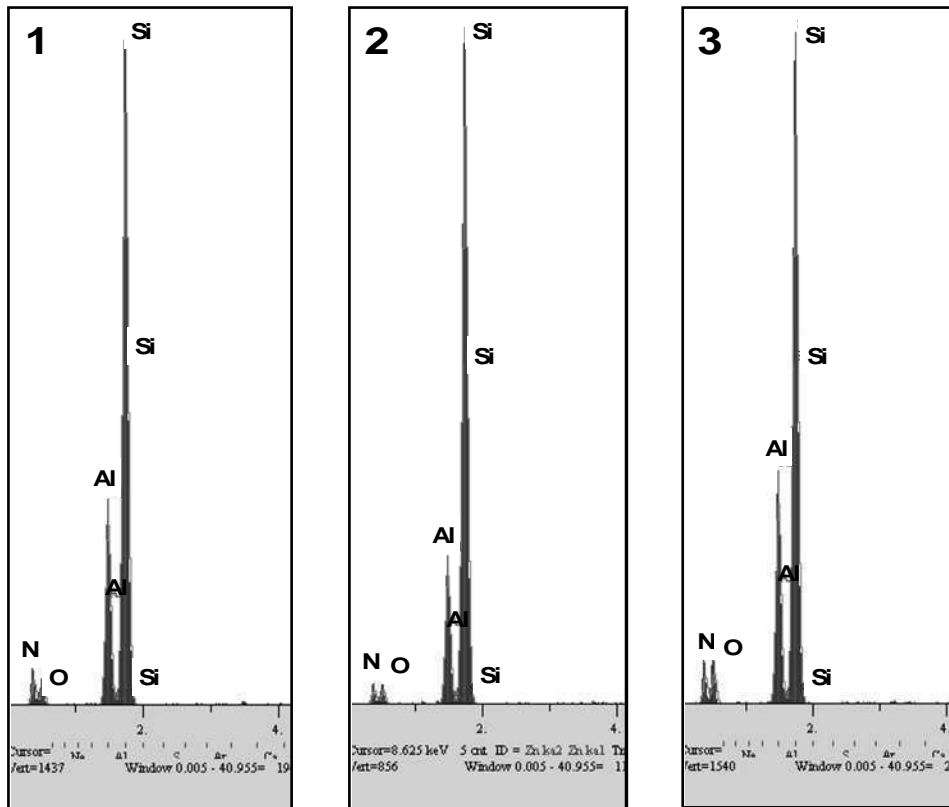
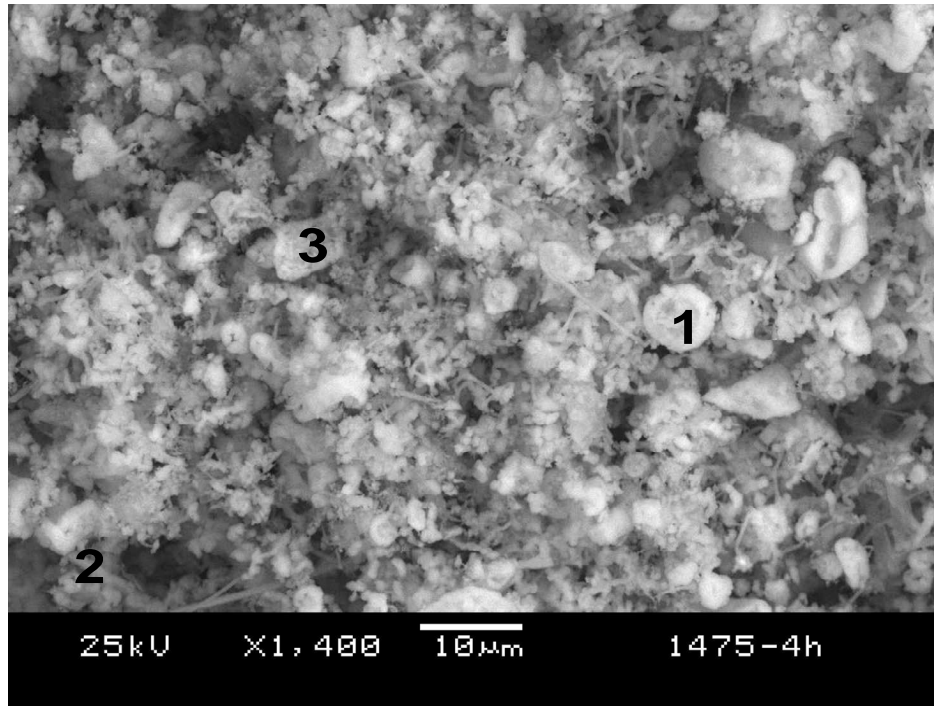


Şekil 4.9. Ticari β -SiAlON tozunun EDS analizi

Şekil 4.10 ve 4.11’de Şekil 4.7’de SEM görüntüleri verilen, K-feldspatın 1475°C’de 4 saat KTİN işlemi sonucunda elde edilen tozlara ait farklı bölgelerden alınan EDS analizleri verilmektedir. Şekil 4.10’da 1 numaralı çubuksu bölgeden alınan EDS analiz sonuçlarına göre Si, Al, O ve N elementleri bulunmuştur. Bu nedenle bu çubuksu yapının α veya β -SiAlON olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca Şekil 4.11’de da yine EDS analizinin farklı bölgelerde tekrarlanmasına rağmen yine sadece Si₃N₄ ve SiAlON fazlarına ait Si, Al, O ve N elementleri belirlenmiştir. Bu sonuç 1400°C’de oluşan camsı fazın 1475°C’de mevcut olmadığını göstermektedir. XRD analizinde camsı fazın varlığının görülmemesi bu sonucu teyit etmektedir (Şekil 4.2).

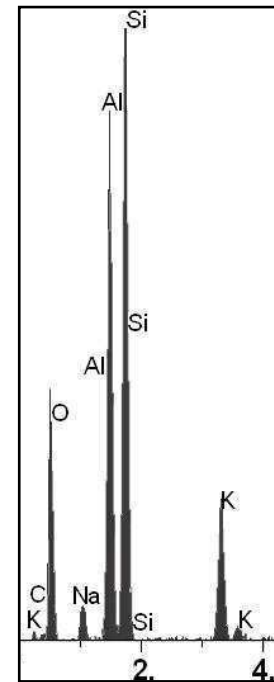
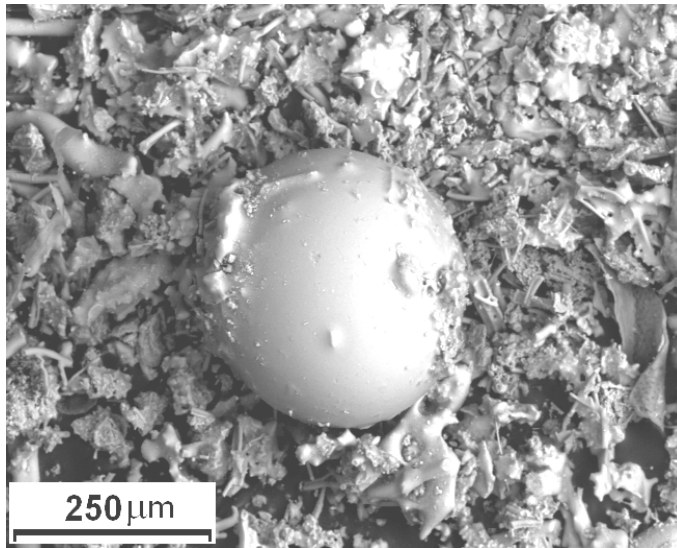


Şekil 4.10. K-feldspatın 1475°C'de 4 saat KTiN işlemi sonucunda elde edilen tozlara ait EDS analizi



Şekil 4.11. K-feldspatın 1475°C'de 4 saat KTİN işleminin sonucunda elde edilen tozlara ait EDS analizi

Şekil 4.12’de 1475 °C’de 4 saatlik işlem sırasında fırının gaz çıkış ağzında elde edilen atıkların SEM görüntüsü ve EDS analizi sonuçları verilmektedir. Bunlar işlem sırasında gaz fazına geçen ve sonrasında soğuma ile fırın tüpünün üst bölgesinde ve gaz çıkış ağzında biriken toz formundaki atık oluşumlardır. Analiz sonuçlarına bakıldığında Si, Al, O elementlerine ilave olarak yüksek oranda sistemde K ve Na elementleri de görülmektedir. Bu durum KTİN işlemi sırasında yüksek sıcaklıklarda (1475°C) hammaddede bulunan K ve Na’nın gaz fazına geçtiği ve bu şekilde sistemden uzaklaşmış olduğu tezini doğrular niteliktedir. Bu nedenle KTİN işlemi sonrasında 1450°C ve daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen ürünlere yapılan XRD analizlerinde camsı fazın bulunmadığı gözlenmektedir (Şekil 4.2). Dolayısıyla bu ürünlere yapılan EDS analizlerinde K veya Na elementlerine rastlanmamaktadır (Şekil 4.10- 4.11).



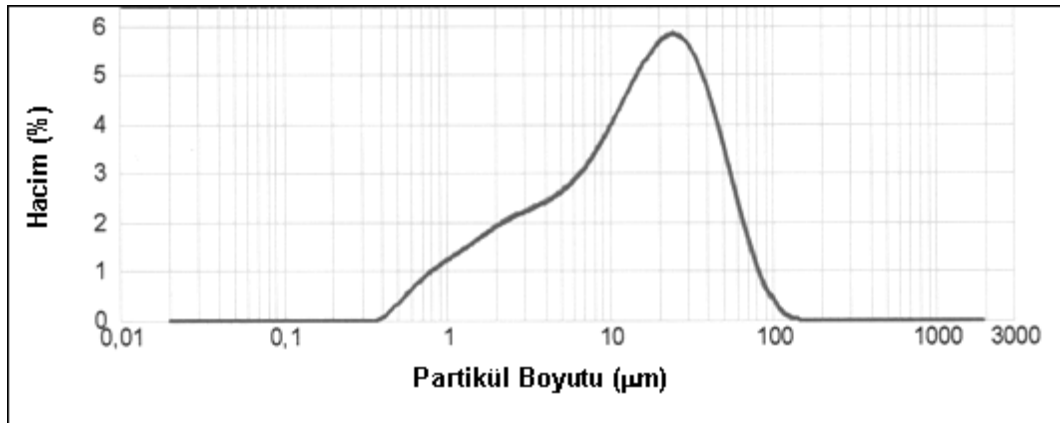
Şekil 4.12. K-feldspatın 1475°C’de 4 saat KTİN işlemi sonrasında sistemde atık olarak biriken tozların SEM görüntüsü ve EDS analizi

Sıvı faz sinterleme için Si_3N_4 ’e metal oksitlerin ilave edildiği bilinmektedir [131]. Dolayısıyla K-feldspattan ekonomik ve basit bir yöntem olan karbotermal indirgeme ve nitrüleme ile silisyum nitrür veya türevi bir seramik malzeme üretilmesinde hammaddenin içinde bulunan oksit safsızlıkların sinterlemeye yardımcı

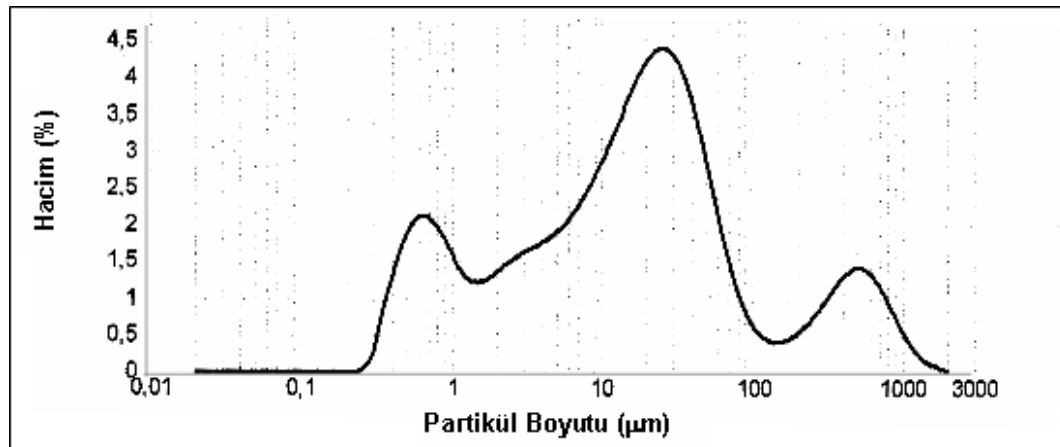
olabilecekleri düşünülmüştür. Bunun nedeni Al_2O_3 gibi oksit safsızlıkların ilavesinin β -SiAlON malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirmesidir [132]. Ancak yüksek oranlarda mevcut bu oksitler yapıda bulunan SiO_2 ile birlikte fazla miktarda camsı faz oluşumuna sebep olmuşlardır. Bu şekilde elde edilen nitrür seramiğinin yüksek sıcaklık davranışı ve dayanıklılığının düşük olacağı açıktır. Bu nedenle bu çalışma kapsamında K-feldspat hammaddesinden karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemiyle üretilen nitrür seramiğinin düşük sıcaklık uygulamaları için kullanılabilmesi düşünülmektedir.

4.1.3. Tane boyut dağılımı analizleri

Deneylerde kullanılan K-feldspat hammaddesine ait tane boyut dağılımı analizi Şekil 4.13'de verilmektedir. K-feldspat kullanılarak $1475^\circ C$ 'de 4 saat süre ile KTİN işlemine tabi tutulan numuneye ait tane boyut dağılımı ise Şekil 4.14'de sunulmuştur.



Şekil 4.13. Kullanılan K-feldspata ait tane boyut dağılımı analizi



Şekil 4.14. K-feldspatın $1475^\circ C$ 'de 4 saat KTİN işlemi sonucunda elde edilen tozlara ait tane boyut dağılımı analizi

Tane boyut dağılımı analiz sonuçlarına göre K-feldspat hammaddesinin ortalama tane boyutu $47 \mu\text{m}$ 'dur. Ayrıca $1,8 \mu\text{m}$ ve $14,8 \mu\text{m}$ değerlerinde iki farklı kümeleşme daha görülmektedir.

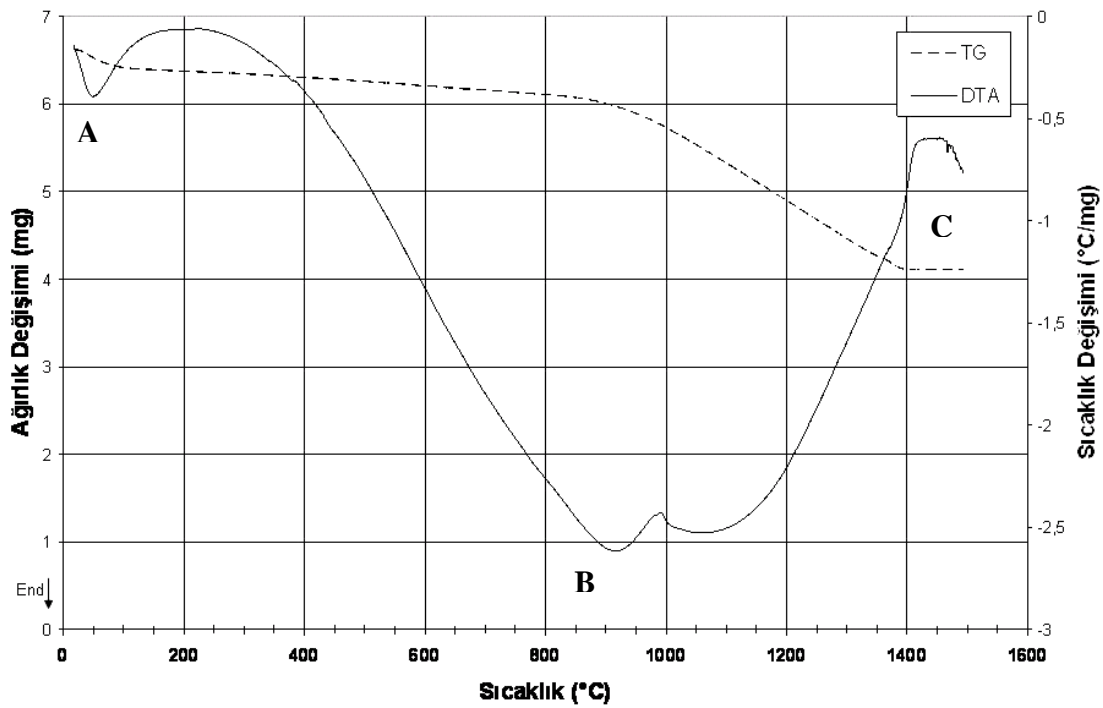
Şekil 4.14'de görülen analiz sonucu ise K-feldspatın 1475°C 'de 4 saat karbotermal indirgeme ve nitrüleme işlemine tabi tutulmasıyla elde edilen toz dağılımına aittir. Burada da 3 farklı kümeleşmenin meydana geldiği görülmektedir. İlk kümeleşme $0,7 \mu\text{m}$, ikinci kümeleşme $16,4 \mu\text{m}$ ve üçüncü kümeleşme ise $294,8 \mu\text{m}$ boyutlarındadır. En yoğun kümeleşme $16,4 \mu\text{m}$ civarındadır. Bu farklı kümeleşmeler KTİN sonrası elde edilen tozların eş eksenli ve küçük tanelerin yanı sıra çubuksu yapıların ve topaklaşmaların varlığından kaynaklanmaktadır.

4.2. Kendinden Sinter Katkılı Sinterlenebilir Si_3N_4 Tozların Üretilmesi

4.2.1. Diferansiyel termal analiz ve termogravimetri yöntemleri

Öncelikle SiO_2 'den KTİN ile Si_3N_4 toz üretim işlemlerinde ideal indirgenme ve nitrülenme sıcaklık aralıklarının tespitinin yapılabilmesi için hazırlanan karışım DTA ve TG analizlerine tabi tutulmuştur (Şekil 4.15). Analizler nitrüleme işleminin de görülebilmesi amaçlı azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde $\text{SiO}_2 + \%5 \text{MgO} + \text{C}$ karışım tozu kullanılmıştır. Analizler sonrasında elde edilen verilere göre, 200°C 'nin altında nem kaybını gösteren (A); DTA eğrisinde endotermik bir pik, TG eğrisinde ise çok küçük miktarda ağırlık kaybı görülmektedir. İkinci olarak, 920°C civarında DTA eğrisinde endotermik bir pik meydana gelmiştir (B). Ayrıca, TG eğrisindeki ağırlık kaybı, bu pikin oluşmaya başlama sıcaklığı olan 900°C 'de başlamaktadır. Oluşan bu endotermik pik, SiO_2 'nin karbotermal indirgenme reaksiyonuna aittir. Ayrıca DTA analizinde 1350°C 'de ekzotermik bir pik başlangıcı görülmektedir (C). TG analizinde ise yaklaşık 1400°C 'de ağırlık azalması durmuş ve kütle kaybı sabit kalmıştır. Bu nedenle nitrülenmenin 1350°C 'de başladığı düşünülmektedir. Ayrıca kütle kaybının, SiO_2 indirgenmesinin devam etmesi nedeniyle 1400°C 'ye kadar devam ettiği ve bu sebeple kendiliğinden indirgenme ve nitrülenmenin bu sıcaklığın yaklaşık $-30, +70$ aralığında meydana geldiği düşünülmüştür. Ayrıca bu analiz sonuçlarından yola çıkılarak KTİN için deneysel çalışmalarda indirgenmenin başlangıcı kabul edilen 900°C sıcaklık N_2 gazı akışının başlangıcı olarak belirlenmiştir.

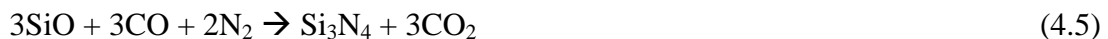
Bu bulguyu destekler nitelikte McKenzie ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada [17], elementel Si tozunun nitrülenme davranışını incelemişler ve ilk olarak $1250-1300^\circ\text{C}$ arasında küçük bir kütle kazanımı ile nitrülenmenin başladığı ve asıl dönüşümün ise 1350°C ve üzerinde meydana geldiğini rapor etmişlerdir (bkz. Syf 13).



Şekil 4.15. SiO₂ + %5 MgO + C karışımına ait DTA ve TG eğrileri

Yang ve arkadaşlarının bir çalışmasında [133], Y₂O₃ ve Al₂O₃ ilavelerinin karbotermal indirgeme ve nitrürlemeye olan etkileri incelenmiş ve bu kapsamda ilaveli ve ilavesiz sistemlere TG analizi uygulanmıştır. Sonuçta eğrilerin hiç birinde 1400°C'nin altında kütle kaybı başlamamıştır.

Genellikle karbotermal nitrasyon reaksiyonu aşağıda verilen eşitliklerde görüldüğü gibi 1400°C'nin üzerinde birkaç adımda gerçekleşir. Önce karbonla SiO₂'nin fiziksel teması ile indirgenme ve sonrasında Si₃N₄ oluşumu gerçekleşir [133, 134].



Yang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada [133], CO gazının sistemi terk etmesi ile kütle kaybı başlamaktadır. Toz kompozisyonlarındaki değişiklik ile TG eğrisi de

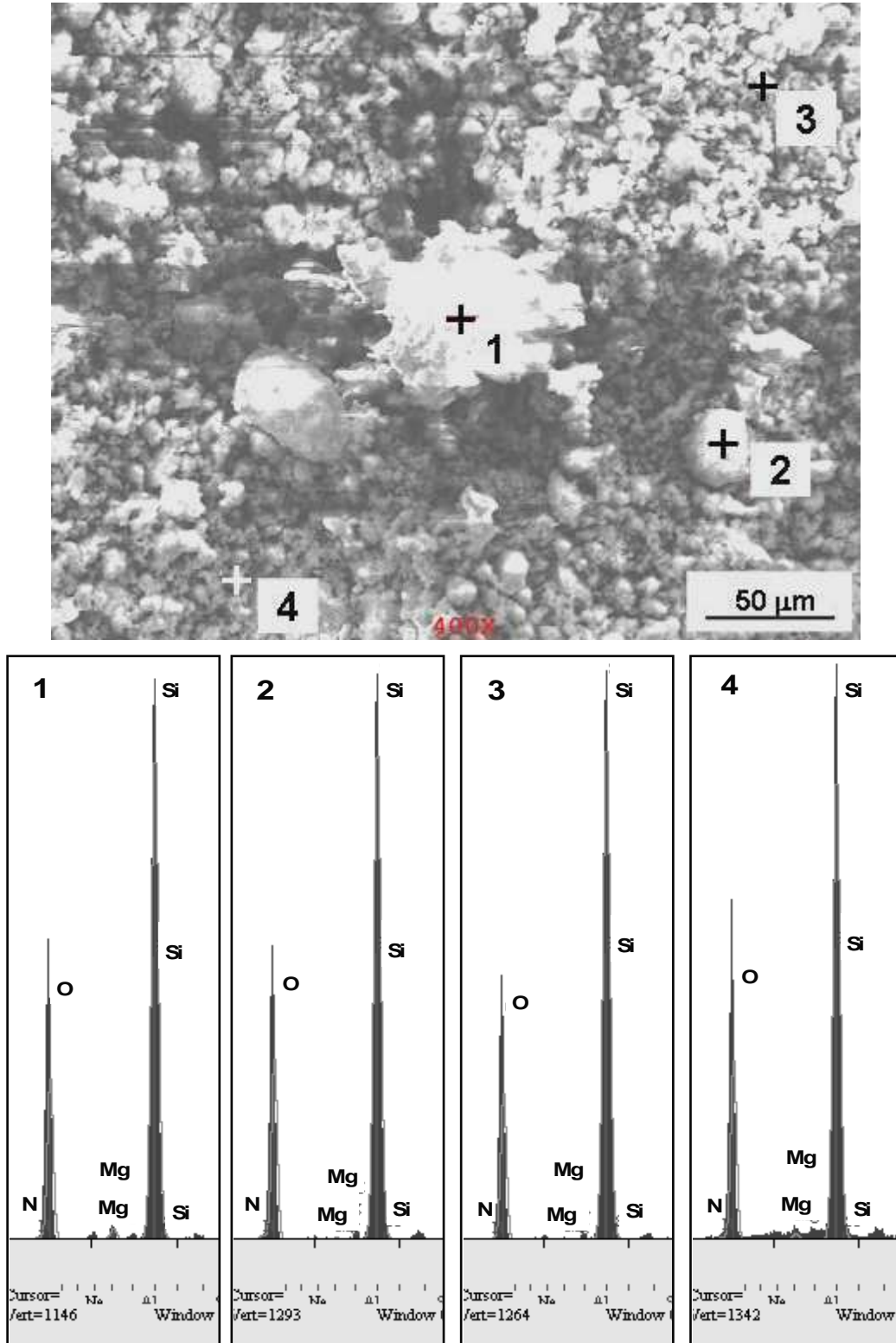
değişiklik göstermektedir. Katkısız sistemlerde kütle kaybı 1500°C civarında başlarken Y_2O_3 ilaveli sistemde yaklaşık 1450°C'de $Y_2O_3-Al_2O_3$ ilaveli sistemde ise 1400°C civarında başlamaktadır. Bu sonuç göstermektedir ki SiO_2-C karışımına yapılan ilaveler reaksiyonların başlama sıcaklıklarını aşağıya çekmektedir. Bu sonuç toz karışımındaki partiküllerin yüzey durumlarıyla ilişkilendirilebilir. Herhangi bir katı hal reaksiyonu için reaktan partiküllerin uygun temasları hızlı bir reaksiyonun gelişebilmesi için önemlidir. Sinterleme yardımcıları tarafından camsı fazın oluşması, SiO_2 ve C partikülleri arasındaki artan temas yüzünden (4.1) nolu reaksiyonu ve sonuç olarak bütün reaksiyonları ilerlettirir. Düşük sıcaklıklarda reaksiyonların meydana gelmesinin sinter katkılarından meydana gelen camsı fazla ilgili olduğu düşünülmektedir [133].

Bu çalışma kapsamında yapılan TG analizi çalışmasında Şekil 4.15'de görüldüğü gibi MgO katkılı sistemde kütle kaybı çok daha düşük sıcaklıklarda başlamaktadır. Bu durumda MgO ilavesinin oluşan reaksiyonları ilerlettiği böylece daha düşük sıcaklıklarda indirgenme ve buna bağlı olarak da nitrülenmenin gerçekleştiği söylenebilmektedir. Bu veriler göz önünde bulundurulduğundan MgO katkılı sistem için gerçekleştirilen DTA ve TG analizleri Y_2O_3 ve Li_2O katkılı sistemler için tekrarlanmamıştır.

4.2.1.1. DTA analizi sonrasında elde edilen numunenin EDS analizi

Karbotermal indirgeme ve nitrüleme işlemleri öncesinde hazırlanan $SiO_2+MgO+C$ tozları karışımına bir önceki bölümde anlatıldığı üzere azot gazı altında DTA ve TG analizleri yapılmıştır. Bu sayede sistemin indirgenme ve nitrülenme sıcaklıkları tespit edilmiş ve KTİN ile Si_3N_4 seramik tozu üretim işlemleri bu doğrultuda gerçekleştirilmiştir. Analizlerin amaca uygun olarak gerçekleştiğinin belirlenebilmesi için yani nitrülenmenin meydana gelip gelmediğinin anlaşılabilmesi için analiz sonucunda elde edilen toz EDS analizine tabi tutulmuştur. Faz analizi için XRD testinin yapılabilmesi kullanılan numune miktarı dikkate alındığından mümkün olmamıştır. EDS analizi sonuçları Şekil 4.16'da verilmektedir. DTA sonrasında elde edilen toz numunenin 4 farklı bölgesinden alınan EDS analizi sonuçlarına bakıldığında sistemde Si, Mg, O ve N elementlerine rastlanmıştır. Özellikle N

elementinin varlığı nitrasyonun gerçekleştiğinin göstergesi olduğu kabul edilmiştir. Bu sayede DTA-TG işleminin amaca uygun olarak gerçekleştiği kanısına varılmıştır.

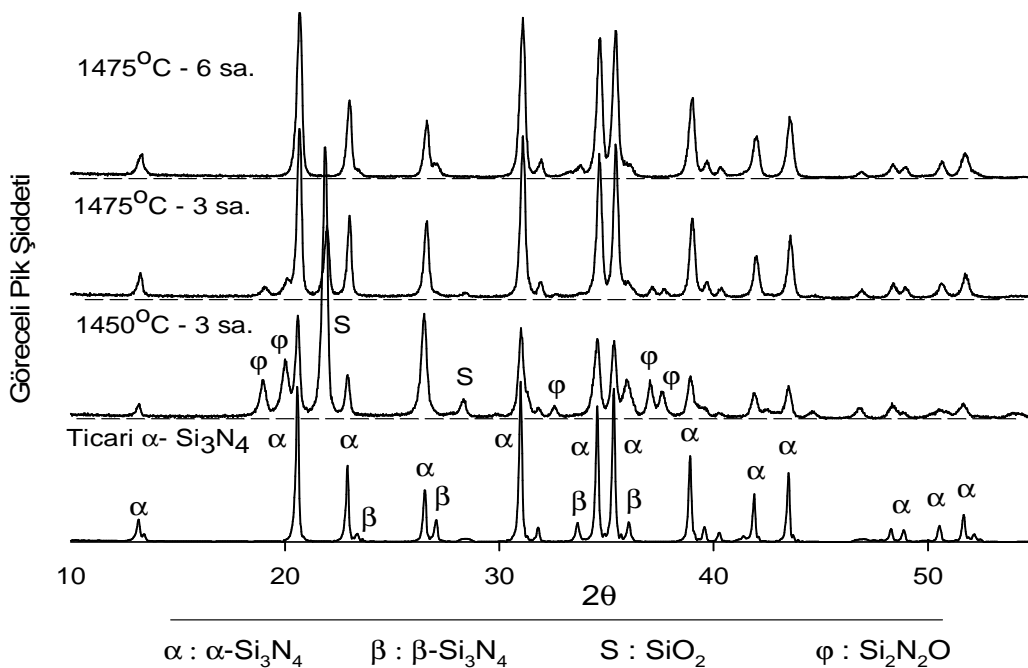


Şekil 4.16. %5 MgO içeren karışıma uygulanan DTA-TG analizi sonrasında elde edilen toz numunenin EDS analizi

4.2.2. X-Işımları difraksiyon analizi (XRD)

4.2.2.1. Katkısız sistemlerin XRD analizleri

Hammadde olarak kullanılacak olan SiO_2 tozu öncelikle herhangi bir katkı yapılmadan karbon karası ile karıştırılarak karışım tozu hazırlanmıştır. Elde edilen bu karışım 1450°C ve 1475°C 'lerde 3'er saat ve 1475°C 'de 6 saat karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen tozlara ait XRD analizleri Alfa Aesar firmasına ait ticari olan $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ile karşılaştırılarak Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekilde, 1450°C 'de gerçekleştirilen üretimde SiO_2 'nin tamamının Si_3N_4 'e dönüşmemiş olduğu görülmektedir. Ayrıca düşük sıcaklık silisyum oksinitrür formu olan $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fazları oluşmuştur. Sıcaklığın artırılması (1475°C) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ oluşumlarını arttırmış olmakla birlikte $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fazlarının az da olsa mevcut olması nedeniyle dönüşüm tam olarak gerçekleşmemiştir. Sıcaklık sabit tutulup (1475°C) süre 6 saate çıkarıldığında ise $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e dönüşüm tam olarak gerçekleşebilmiştir. Ancak burada $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazı miktarının ticari üründen daha düşük olduğuna dikkat edilmelidir. Dolayısıyla Si_3N_4 seramik tozu üretimi için katkısız SiO_2+C karışım tozunun kullanılması ile 1475°C için optimum sürenin 6 saatten daha uzun olacağı görülmektedir.

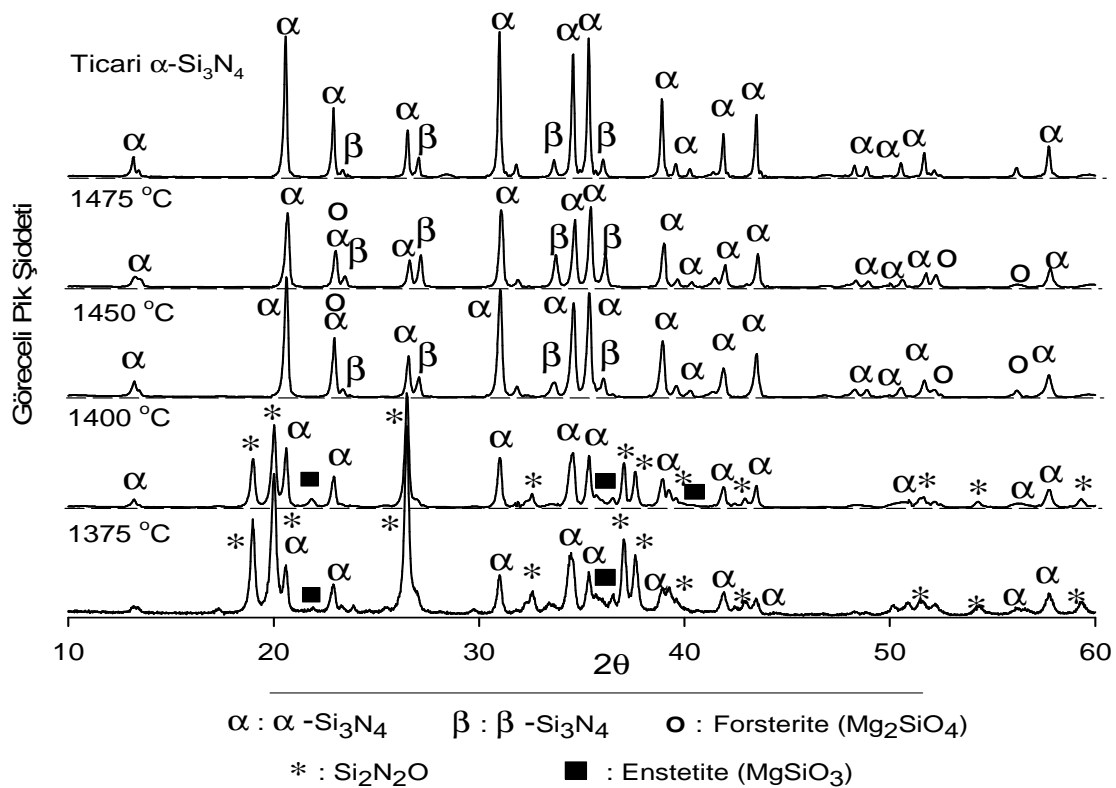


Şekil 4.17. Hammadde olarak kullanılan SiO_2 'nin farklı sıcaklık ve sürelerde KTİN işlemi sonrası elde edilen tozlara ait XRD analizleri ve Alfa Aesar $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu ile karşılaştırılması

Genç yaptığı çalışmasında [135], bu doktora çalışması kapsamında kullanılan EGE Kimya AŞ'den temin edilen silika tozunun nitrürlenme davranışını incelemiş ve dönüşümün tam olarak 1450°C'de 4 saat süre ile gerçekleştiğini belirtmiştir. Ancak üretilen Si_3N_4 tozunun yanında SiC oluşumları da gözlenmiştir.

4.2.2.2. MgO katkılı sistemlerin XRD analizleri

Nihai ürün (Si_3N_4) baz alınarak yapılan hesaplama ile ağırlıkça %5 MgO içeren sistem ($\text{SiO}_2+\text{MgO}+\text{C}$) için karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemleri 1375, 1400, 1450 ve 1475°C sıcaklıklarda 3'er saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde elde edilen tozlar daha sonra 900°C'de 1 saat atmosferik ortamda bekletilerek kalıntı karbonun yakılması sağlanmıştır. Şekil 4.18'de farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen KTİN işlemleri sonrası elde edilen toz formundaki ürünlerin XRD analizleri verilmiştir.



Şekil 4.18. SM kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda 3 saat süre ile KTİN işlemi sonrası elde edilen ürünlere ait XRD analizlerinin Alfa Aesar $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ile karşılaştırılması

Burada 1375°C’de 3 saat reaksiyon sonunda önemli oranda α -Si₃N₄ oluştuğu gözlenmektedir. Buna ilave olarak yüksek miktarda silisyum oksinitrür (Si₂N₂O) ara fazı meydana gelmektedir. Bu durum bir önceki bölümde (Bölüm 4.2.1) ele alınan nitrürleme başlangıç sıcaklık aralığının sağlıklı tespit edildiğini doğrulamaktadır. Si₂N₂O ara fazının oluşması, reaksiyon sıcaklığının veya süresinin yeterli olmadığını göstermektedir. Ayrıca 1375°C ve 1400°C sıcaklıklarda enstetit (MgSiO₃) fazının da oluştuğu görülmektedir. Bu fazın, sisteme ilave edilen MgO’in SiO₂ ile reaksiyona girmesiyle düşük sıcaklık silikat formu olarak oluşması beklenen bir durumdur. 1400°C sıcaklıkta ise Si₂N₂O fazında bir azalma görülmektedir. Sıcaklık 1400°C’den 1450°C’ye yükseltildiğinde bu ara fazlar tamamen kaybolmakta ve daha kararlı olan forsterit (Mg₂SiO₄) fazının oluştuğu görülmektedir. Bu sıcaklıkta (1450°C) Si₂N₂O ve enstetit (MgSiO₃) fazları indirgenerek 1450°C’de Si₃N₄ ve forsterit (Mg₂SiO₄) fazlarına dönüşmektedir. Sıcaklığın 1475°C’ye yükseltilmesi durumunda ise silisyum nitrür için β/α faz oranı artmakta ve bunun yanında forsterit fazında bir değişim görülmemektedir. Elde edilen tozun niteliği (α ve β faz miktarları ve oranları) açısından değerlendirildiğinde SiO₂+MgO+C başlangıç tozu için, 1450°C reaksiyon sıcaklığının Si₃N₄ oluşumu ve α fazı açısından optimum değer olduğu kabul edilmiştir.

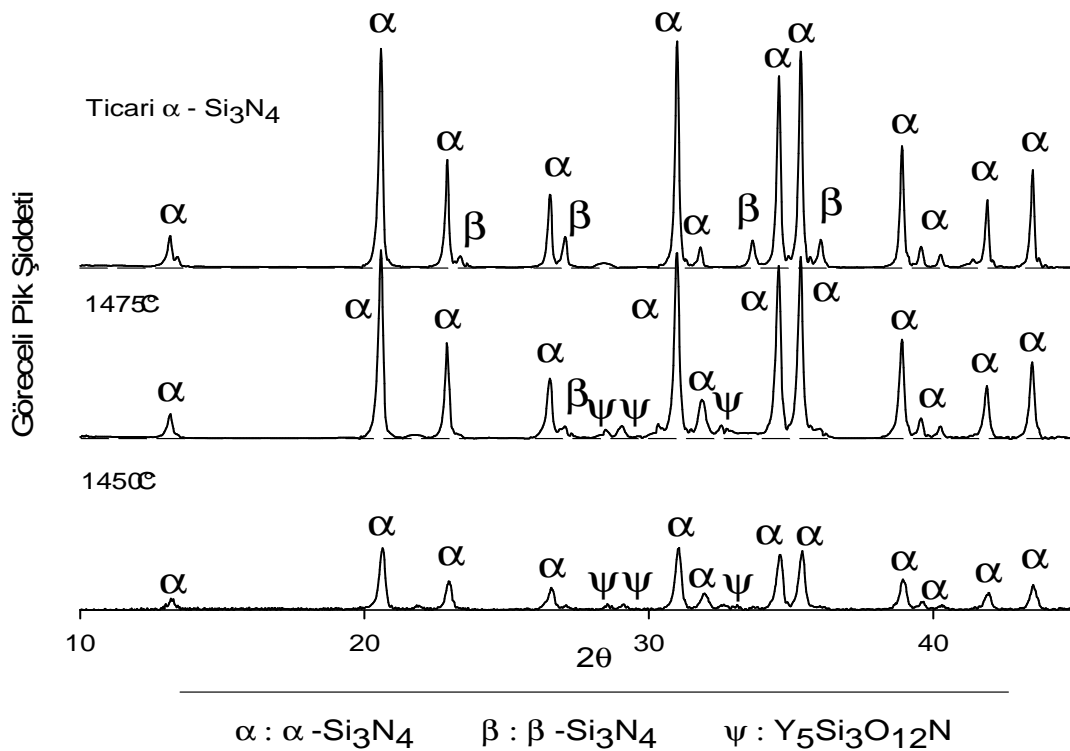
Sistemde bir miktar β -Si₃N₄’ün var olması (Şekil 4.18) kabul edilebilir olup α -Si₃N₄’ün sinterlenmesi aşamasında yararlı olmaktadır. Genellikle uygulamalarda başlangıç α -Si₃N₄ fazı içerisinde çok küçük oranlarda (~ ağı. %5-10) β -Si₃N₄ fazının bulunması tercih edilmektedir. Yapılan bir çalışmada [136], α -Si₃N₄ içersine farklı oranlarda β -Si₃N₄ ilavesi yapılmış ve sinter sonrası özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma sonrasında ilave edilen β -Si₃N₄ çekirdekleştirici etki göstermiş ve buna bağlı olarak ilave edilme miktarı arttığı zaman mikroyapısal ve mekanik özelliklerin iyileştiği görülmüştür. Bu nedenle ticari olarak üretilen α -Si₃N₄ tozlarının bir miktar β -Si₃N₄ fazı içermesi avantaj olarak nitelendirilmektedir. Böylece 1450°C sıcaklıkta elde edilen üründeki β -Si₃N₄ miktarının bu kapsamda değerlendirilebileceği görülmektedir.

Katkısız sistem ile yapılan çalışma ile karşılaştırıldığında MgO’in sisteme ilave edilmesinin Si₃N₄ eldesi açısından KTİN prosesinde pozitif etkileri (sıcaklık ve süre)

olduğu görülmektedir. Örneğin, karbotermal indirgeme ve nitrürleme işleminin reaksiyon sıcaklığı yaklaşık 50°C aşağıya çekilmiştir. Ayrıca literatürde belirtilen reaksiyon süresi de %20-25 oranında azalmıştır. Benzer çalışmalarda, bu yöntemle (KTİN) Si_3N_4 tozları ancak 1500°C sıcaklıkta ve 4-5 saat süreyle elde edilebildiği rapor edilmiştir. [137].

4.2.2.3. Y_2O_3 katkıli sistemlerin XRD analizleri

Bu çalışmada, MgO'den farklı olarak benzer yaklaşımla Si_3N_4 'ün sinterlenmesinde sıklıkla kullanılan Y_2O_3 de KTİN öncesi sisteme ilave edilmiş ve etkileri araştırılmıştır. %5 Y_2O_3 içeren sistem (SY kodlu) için karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemleri 1450 ve 1475°C sıcaklıklarda 3'er saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde elde edilen tozlar atmosfer şartlarında 900°C'de 1 saat kalıntı karbonun yakılması işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 4.19'da elde edilen tozlara ait XRD analizleri, Alfa Aesar firmasına ait $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozlarının XRD analiziyle karşılaştırılmalı olarak verilmektedir.



Şekil 4.19. SY kodlu tozların farklı sıcaklıklardaki KTİN işlemi sonrasında elde edilen ürünlerin XRD analizlerinin Alfa Aesar $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ile karşılaştırılması

Analiz sonuçlarından 1450°C sıcaklıkta elde edilen tozların pik şiddetlerinin çok düşük olduğu açıkça görülmektedir. Bu sıcaklıkta yitrium silisyum oksinitrür fazları tespit edilmekte ve ayrıca Si_3N_4 'ün β formunun da oluşmadığı görülmektedir. 1475°C'de ise karışım tozunun tamamına yakınının α - Si_3N_4 'e dönüşmüş olduğu ve sistemde çok az miktarda β fazıyla birlikte $\text{Y}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$ ara fazının da oluştuğu tespit edilmiştir. Pik şiddetleri ve oluşan fazlar göz önüne alındığında bu sistem için Si_3N_4 'ün oluşumu açısından optimum sıcaklığın 1475°C olduğu söylenebilir. Buna göre Y_2O_3 ilavesiyle elde edilen Si_3N_4 tozları, bir önceki bölümde açıklanan MgO ilavesiyle elde edilen tozlardan 25°C daha yüksek sıcaklıkta elde edilebilmektedir. Y_2O_3 'ün SiO_2 ile sıvı faz oluşturma sıcaklığı MgO ile SiO_2 'nin sıvı faz oluşturma sıcaklığından daha yüksektir [15, 138]. Bu nedenle karbotermal indirgenme ve nitrülenme prosesinde SiO_2 'nin indirgenmesinin ve serbest SiO 'nun nitrülenmesinin MgO ilavesi ile daha kolay olduğu düşünülmektedir. Ayrıca Y_2O_3 ilavesi ile yapılan üretim Şekil 4.17'de verilen katkısız sistemle karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklık ve sürede Si_3N_4 üretimi gerçekleştiği görülmektedir.

Silisyum nitrür seramiklerinin sıvı faz sinterlemesi için yaygın olarak kullanılan oksitlerin ötektik oluşturma sıcaklıkları Tablo 4.1'de verilmiştir. Burada azotun varlığının ötektik sıcaklığı düşürdüğü açıkça görülmektedir [15]. Burada ötektik sıcaklıkları görülen ve bu çalışma kapsamında üretilen ürünlere ait faz diyagramları EK A, EK B ve EK C'de görülmektedir.

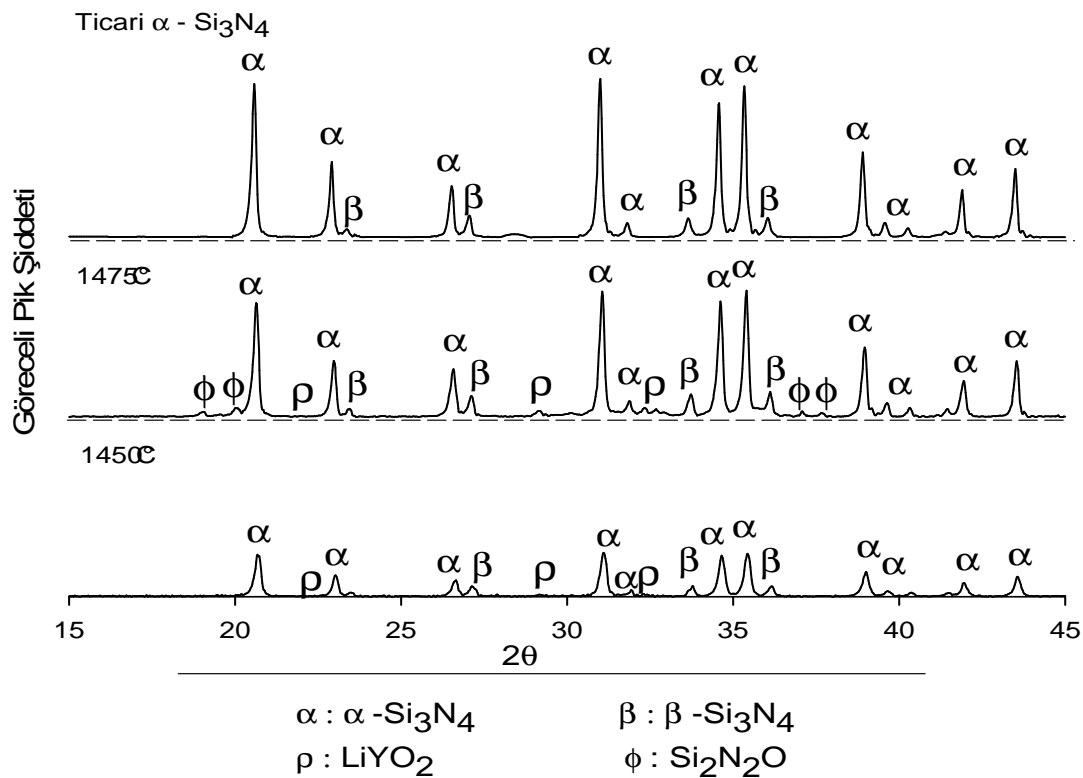
Tablo 4.1. Si_3N_4 'ün yoğunlaştırılması için kullanılan oksit ilaveler [15]

İlave M_xO_y	Minimum sıvı oluşum sıcaklığı (°C)	
	Silikat $\text{M}_x\text{O}_y - \text{SiO}_2$	Oksinitrür $\text{M}_x\text{O}_y - \text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$
LiO_2	1030	1030
MgO	1543	1390
Y_2O_3	1650	1480
CeO_2	1560	1460
Al_2O_3	1595	1470

4.2.2.4. Li₂O-Y₂O₃ katkılı sistemlerin XRD analizleri

SLY kodu ile verilen numune için sistemde ağı.%5 Li₂O olacak şekilde Li₂CO₃, ağı.%5 Y₂O₃, karbon ve SiO₂ karışımı önceki çalışmalarda olduğu gibi 1450°C ve 1475°C'lerde 3'er saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuş ve sonrasında 900°C'de 1 saat süre ile kalıntı karbon yakma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen ürünlerin XRD analizi yapılmış ve Alfa Aesar'a ait α-Si₃N₄ tozu ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.20'de verilmiştir.

Burada (Şekil 4.20), 1450°C'de 3 saat KTİN işlemi sonrası elde edilen ürünün pik şiddetlerinin ticari Si₃N₄ tozlarına nazaran çok daha düşük olduğu görülmektedir. Bununla beraber hammaddenin tamamına yakını α ve β-Si₃N₄'e dönüşmüştür. Ayrıca lityum yitrium oksit (LiYO₂) ara fazının yapıda var olduğu görülmektedir. 1475°C'de 3 saat KTİN işleminden sonra elde edilen tozlara bakıldığında ise yine bazı ara fazların oluştuğu ve bunun yanında α ve β Si₃N₄'e dönüşümün ise tamamen gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.20. SLY kodlu numunenin 1450°C ve 1475°C'de 3'er saat KTİN işleminden sonra elde edilen tozların XRD analizlerinin Alfa Aesar α-Si₃N₄ ile karşılaştırılması

Li_2O ilavesi Si_3N_4 'ün sinterlenmesi için, Li_2O - SiO_2 sisteminin düşük ergime derecesi oluşturması ve sinterleme sırasında oluşan sıvı fazın daha düşük viskoziteye sahip olması nedenlerinden dolayı tercih edilen bir katkı elemanıdır. Bunların yanında Li_2O 'ca zengin sıvı fazın düşük sıcaklıkta oluşması reaktanların çözülmesini artırır. Böylece meydana gelen reaksiyonları hızlandırır ve gözeneklerin dolmasını kolaylaştırır. Bunun yanında Li_2O 'nun yüksek sıcaklıkta buharlaşma eğilimi göstermesinden dolayı genellikle Y_2O_3 ile birlikte veya LiYO_2 fazı halinde sisteme ilave edilmektedirler [139]. Bu çalışmada üretilen kendinden sinter katkılı α - Si_3N_4 tozu içerisinde sinterlemeye ve yoğunlaşmaya yardımcı olacak olan LiYO_2 fazının kendiliğinden oluşmuş olduğu ve bunun üretilen ürün için sinterlenmesi sırasında bir avantaj olacağı düşünülmektedir. Dolayısıyla bu sistem için Si_3N_4 'ün üretimi açısından optimum şartların 1475°C 'de 3 saat olduğu söylenebilir. MgO ve Y_2O_3 katkılı sistemlerde olduğu gibi Li_2O - Y_2O_3 ilaveli sistemde de katkısız sisteme (Şekil 4.17) göre daha düşük sıcaklık ve sürede Si_3N_4 üretimi gerçekleşmiştir.

Bu çalışmanın amacı deneysel çalışmalar bölümünde de ifade edildiği gibi kendinden sinter katkılı sinterlenebilir α - Si_3N_4 tozu üretmektir. Bunun için hammadde olarak kullanılan SiO_2 'e, sinterleme öncesinde Si_3N_4 'e ilave edilmesi gereken MgO , Y_2O_3 ve Li_2O gibi sinter katkılarının karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemi öncesinde ilave edilerek Si_3N_4 oluşumuna etkileri incelenmiş ve amaca yönelik olarak içerisinde homojen bir şekilde sinter katkısı içeren α - Si_3N_4 tozu üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu katkı elemanlarının sonuç üründe var olmasının haricinde, SiO_2 'nin Si_3N_4 'e dönüşümünde de iyileştirici bir etkiye (sıcaklık ve sürenin azaltılması gibi) neden olduğu katkısız sistemle mukayese edildiğinde açıkça görülmüştür (Şekil 4.17).

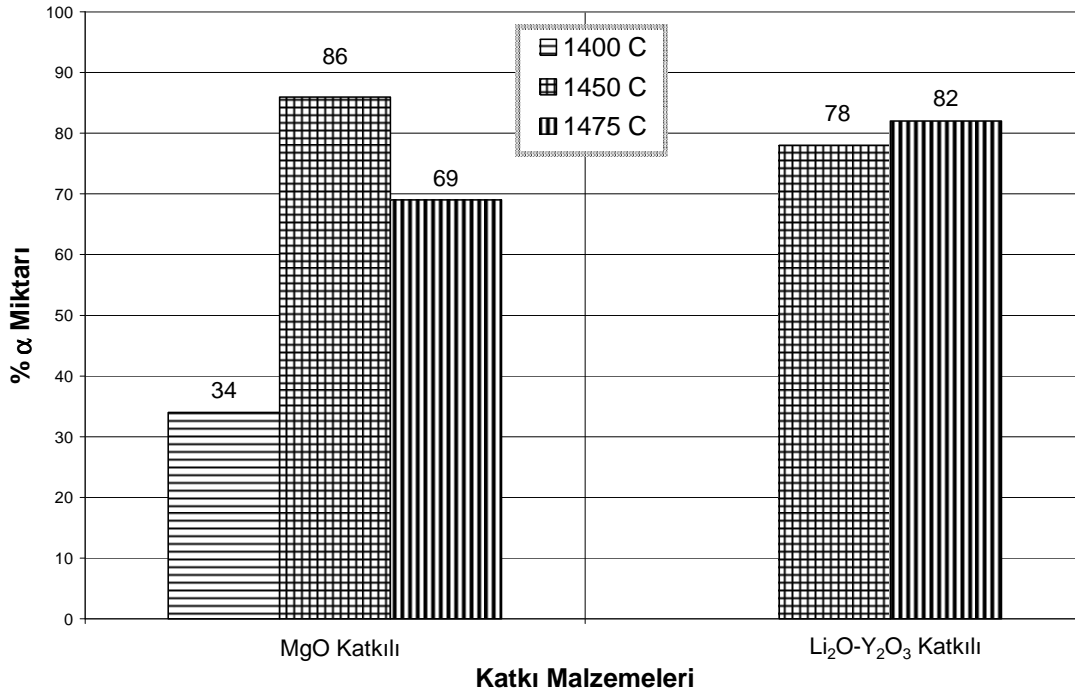
Kendinden sinter katkılı α - Si_3N_4 tozu üretiminde XRD analizlerine göre SM kodlu sistemin optimum üretim koşulları 1450°C - 3 saat (Şekil 4.18), SY kodlu sistemin optimum üretim koşulları 1475°C - 3 saat (Şekil 4.19) ve SLY kodlu sistemin optimum üretim koşulları ise 1475°C - 3 saat olarak (Şekil 4.20) tespit edilmiştir. Burada görülmektedir ki, KTİN öncesi sisteme ilave edilen bu katkılar $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ dönüşümünü kolaylaştırmakta yani daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede α - Si_3N_4 tozu üretilmektedir. Bunun, katkı elemanlarının SiO_2 ile daha düşük

sıcaklıklarda reaksiyona girerek SiO veya Si'un daha kolay serbest hale geçmesine neden olması ve dolayısıyla Si₃N₄ daha kısa sürelerde üretilebilmesine olanak sağladığı düşünülmektedir. Bu düşünceyi, Tablo 4.1'de (syf. 94) verilen oksitlerin düşük ötektik oluşturma sıcaklıkları da desteklemektedir. Bütün bu bulgular doğrultusunda, SiO₂ hammaddesinden MgO, Y₂O₃ ve Li₂O katkı elemanları kullanılarak düşük sıcaklık ve sürelerde karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemiyle kendinden sinter katkılı yani herhangi bir ilave işleme gerek kalmadan doğrudan sinterlenebilir Si₃N₄ üretilebileceği gösterilmiştir.

4.2.2.5. X-Işınlari difraksiyon analizi ile faz miktarlarının hesaplanması

SiO₂ hammaddesine nihai ürün Si₃N₄ baz alınarak ağırlıkça %5 MgO ve %5 Li₂O-%5 Y₂O₃ ilaveleriyle gerçekleştirilen farklı sıcaklıklardaki KTİN işlemlerinden sonra elde edilen tozların XRD analizlerinden yola çıkılarak (Şekil 4.18 ve Şekil 4.20), ürünlerin (ağ.) % α miktarları hesaplanmıştır. Bu sayede toz ürünlerin % dönüşüm miktarları belirlenerek kendi aralarında karşılaştırma yapılmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak toz ürünlerin içerdiği (ağ.) % α miktarları Şekil 4.21'de verilmiştir. Burada SM kodlu sistemin 1400°C, 1450°C ve 1475°C'deki ve SLY kodlu sistemin ise 1450°C ve 1475°C'deki 3'er saat KTİN işlemleri sonucunda elde edilen toz ürünlerin % α miktarları görülmektedir. SY kodlu sistemin XRD sonuçlarında (Şekil 4.19) hesaplamalarda kullanılan β -Si₃N₄ fazı belirlenemediği için bu malzeme grubunda hesaplamalar yapılamamıştır.

MgO katkılı sisteme bakıldığında en yüksek α miktarı 1450°C'de % 86 olduğu ve Li₂O-Y₂O₃ katkılı sistemde ise 1475°C'de % 82 olduğu görülmektedir. Sinterleme için yüksek miktarda (~%90) α -Si₃N₄ içeren silisyum nitrür başlangıç tozları tercih edildiği bilinmektedir [27]. Dolayısıyla hesaplanan bu sonuçlar her iki ürün grubu için de XRD analizlerinden belirlenen optimum şartların sinterleme için gerekli olan % α miktarı açısından da doğru seçildiğini teyit etmektedir.

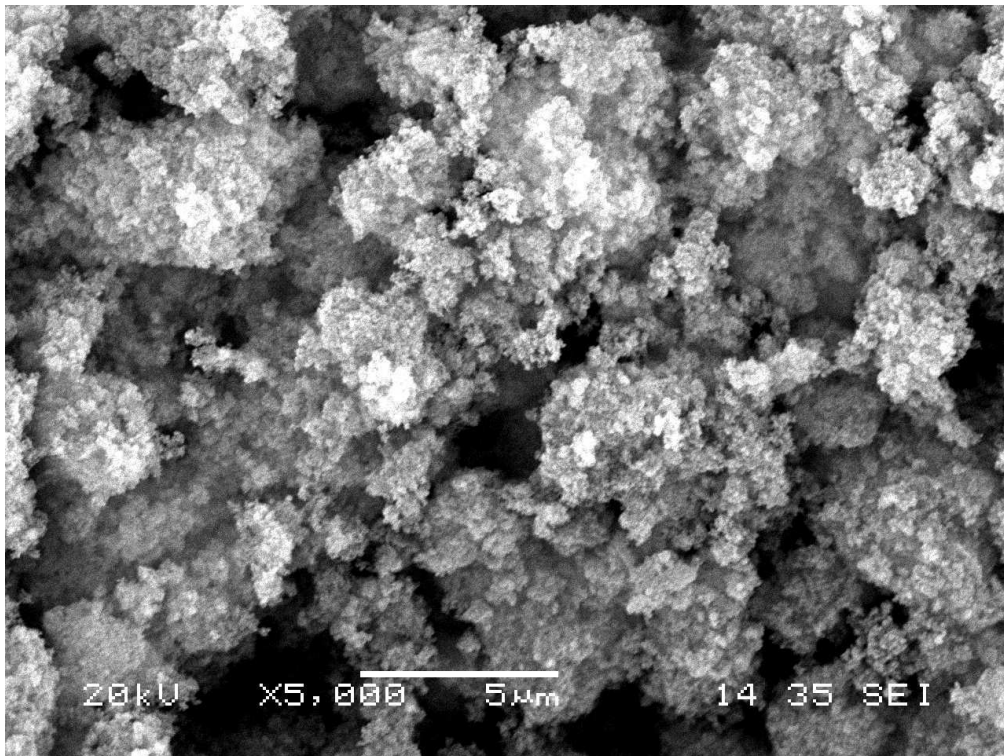


Şekil 4.21. SM kodlu sistemin 1400°C, 1450°C ve 1475°C'deki ve SLY kodlu sistemin ise 1450°C ve 1475°C'deki 3'er saat KTİN işlemleri sonucunda elde edilen ürünlerin (ağ.) % α miktarları

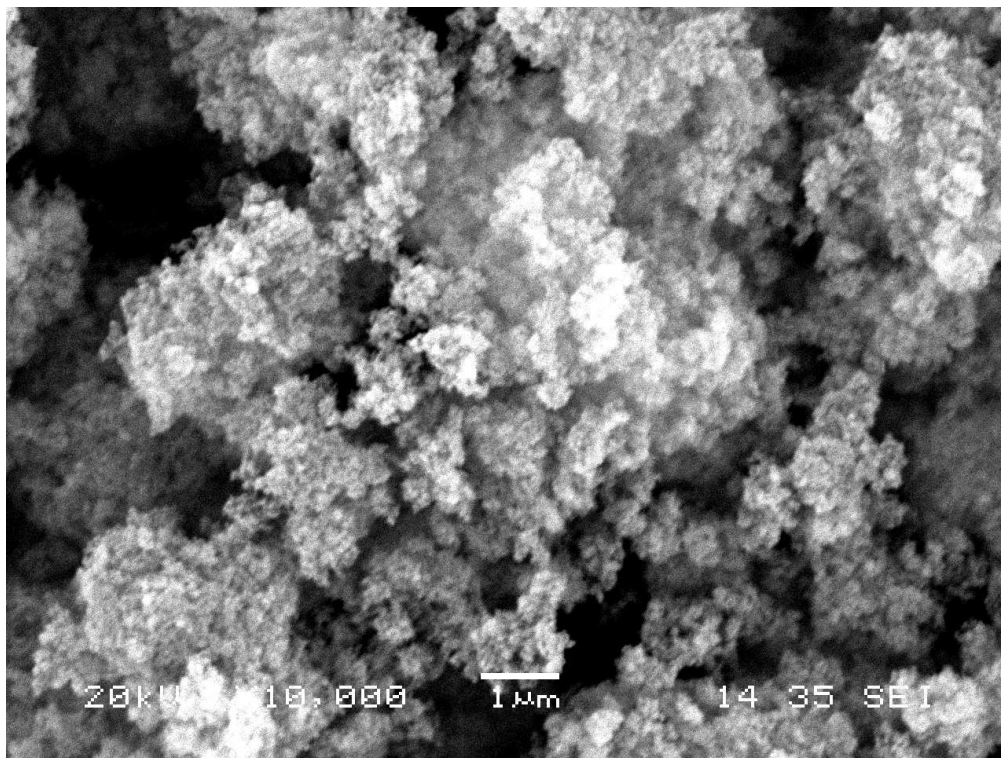
4.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dispersif spektrometresi analizi (EDS)

Deneyisel çalışmalarda hammaddenin olarak kullanılan SiO₂'nin ve KTİN işlemlerinden sonra XRD sonuçlarına göre belirlenen optimum şartlarda elde edilen ürünlere ait SEM ve EDS analizleri bu bölümde sunulmuştur.

Şekil 4.22'de deneylerde kullanılan SiO₂ hammaddesinin SEM görüntüleri verilmiştir. Yapılara bakıldığında SiO₂ hammaddesinin oldukça küçük tanelerden oluştuğu ve yüksek yüzey alanına sahip gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. SiO₂ hammaddesinin tane boyutu verileri (Bölüm 3.2.1) bu bulguları teyit etmektedir. Bu durum KTİN işlemlerinde SiO₂'nin aktifliğini arttırmış ürünlerin daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıkta (Şekil 4.18, 4.19 ve 4.20'de verilen XRD analizlerine göre) oluşmasına yardımcı olmuştur.



(a)



(b)

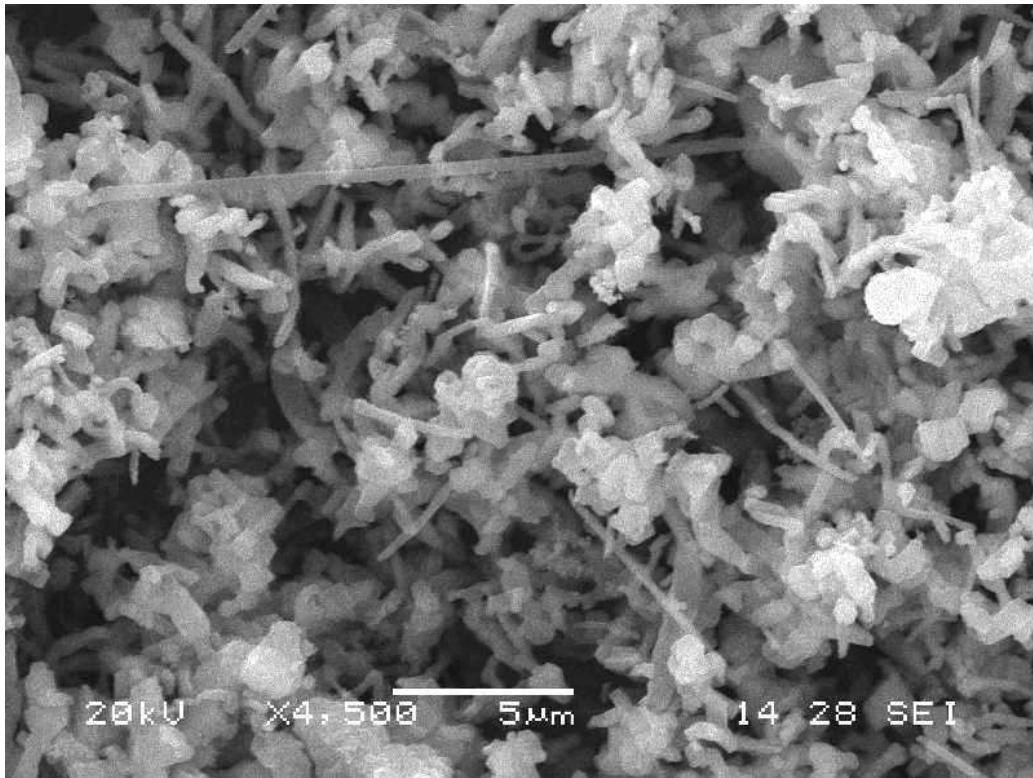
Şekil 4.22. (a) ve (b) SiO₂ hammaddesinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

MgO, Y_2O_3 ve $Li_2O-Y_2O_3$ sinter katkılarının KTİN öncesi sisteme ilave edilerek sistemde mevcut ana faz SiO_2 ile reaksiyona girerek bazı ara fazları oluşturdukları XRD analizlerinde tezin önceki bölümlerinde görülmüştür. Böylelikle bu çalışmada hem kullanılan SiO_2 'nin aktif olması ve hem de sinter ilavelerinin KTİN işlemi öncesinde yapılması sayesinde Si_3N_4 tozları literatürle kıyaslandığında daha düşük sıcaklık ve sürelerde elde edilebilmiştir.

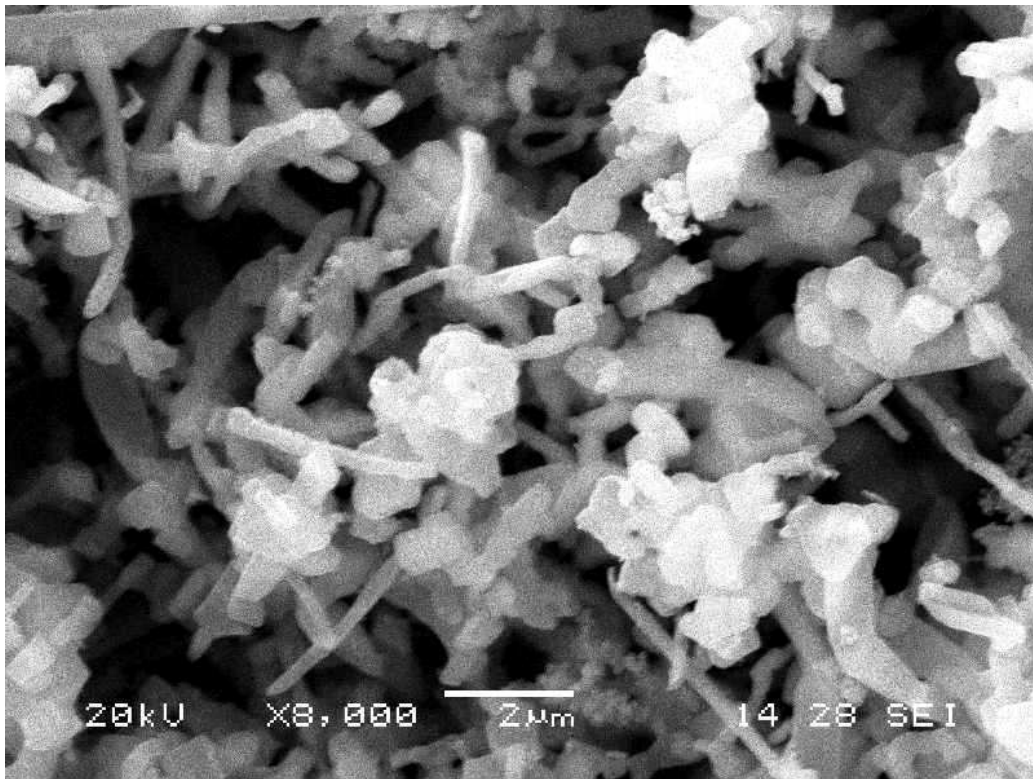
4.2.3.1. MgO katkılı sistemin SEM ve EDS analizleri

Şekil 4.23'de SM kodlu sistemde $1450^\circ C$ 'de 3 saat süreyle KTİN işlemi ile üretilen tozların farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri verilmektedir. Bu görüntülerde esas olarak iki farklı tane morfolojisi bulunmaktadır. Birincisi mikron altı (200 nm civarı) boyutta kalınlığa sahip uzun çubuksu taneler (Şekil 4.23-a), ikincisi ise mikron altı boyutta eş eksenli tanelerdir (Şekil 4.23-b).

Şekil 4.24'de ise aynı ürünlere (%5 MgO ilaveli) ait EDS analizi sonuçları verilmektedir. Buna göre 1 numaralı bölge olarak görülen çubuksu tanede sadece Si ve N elementlerine rastlanmıştır ve bu sonuç ile bu çubuksu tanenin Si_3N_4 fazına ait olduğu düşünülmektedir. 2 numarayla belirlenmiş olan bölgenin EDS analizinde de yine Si_3N_4 fazına ait Si ve N elementleri görülmektedir. 3 numaralı eş eksenli tane bölgesinden alınan EDS analizinde ise Si, Mg, O ve N elementleri tespit edilmiştir. Bu durum XRD analizinde (Şekil 4.18) belirlenen forsterit (Mg_2SiO_4) fazının oluşumunu doğrulamaktadır.

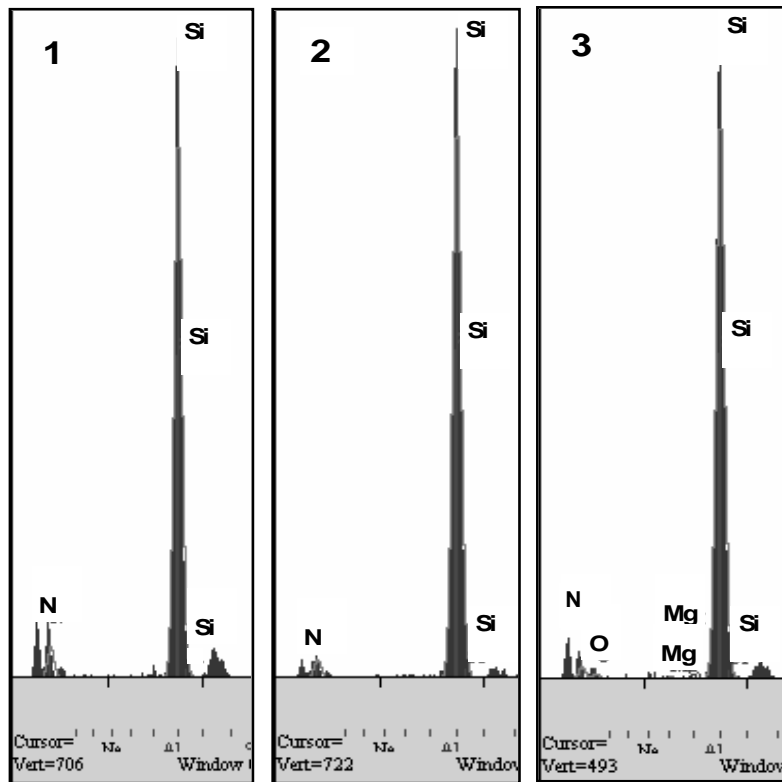
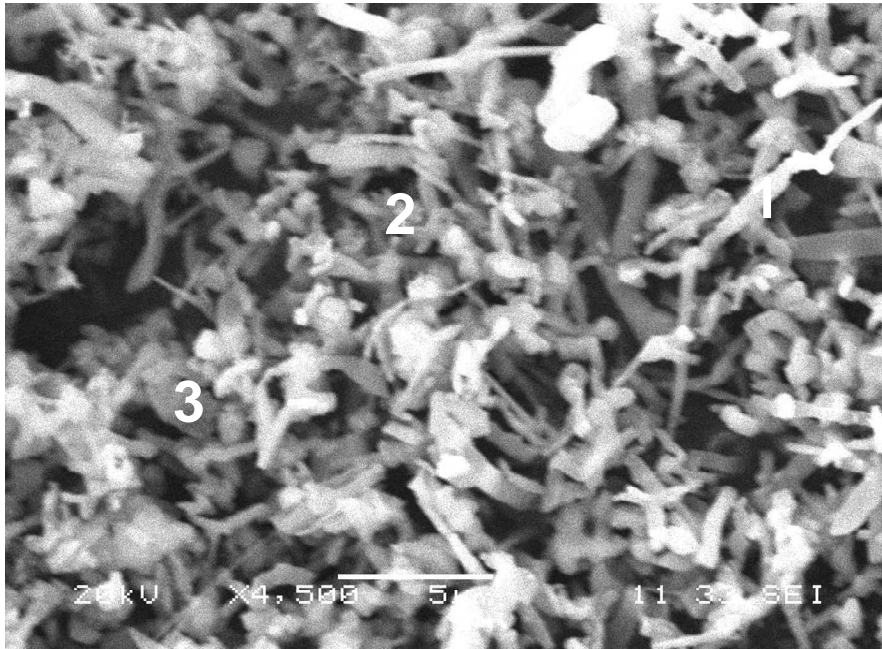


(a)



(b)

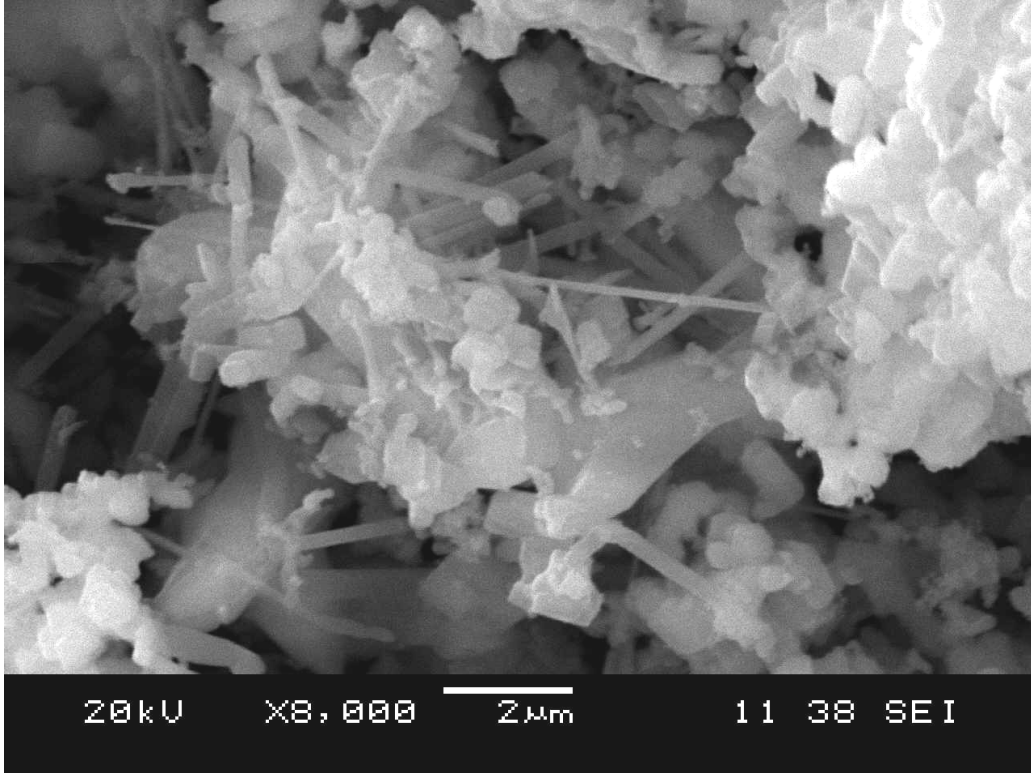
Şekil 4.23. (a) ve (b) SM kodlu sistemin 1450°C'de 3 saat süreyle KTİN işlemi sonrasında elde edilmiş tozların farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri



Şekil 4.24. SM kodlu sistemin 1450°C'de 3 saat süreyle KTİN işleminin sonrasında elde edilmiş tozların EDS analizleri

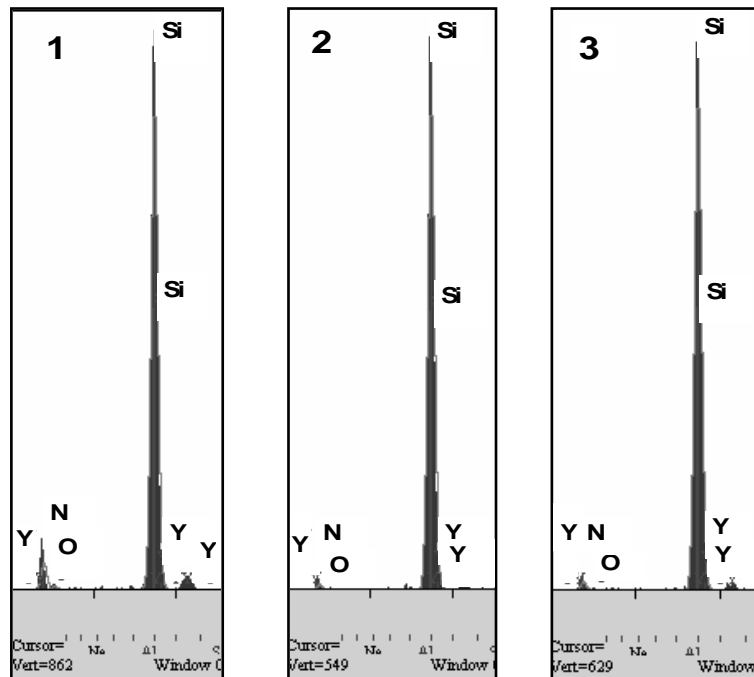
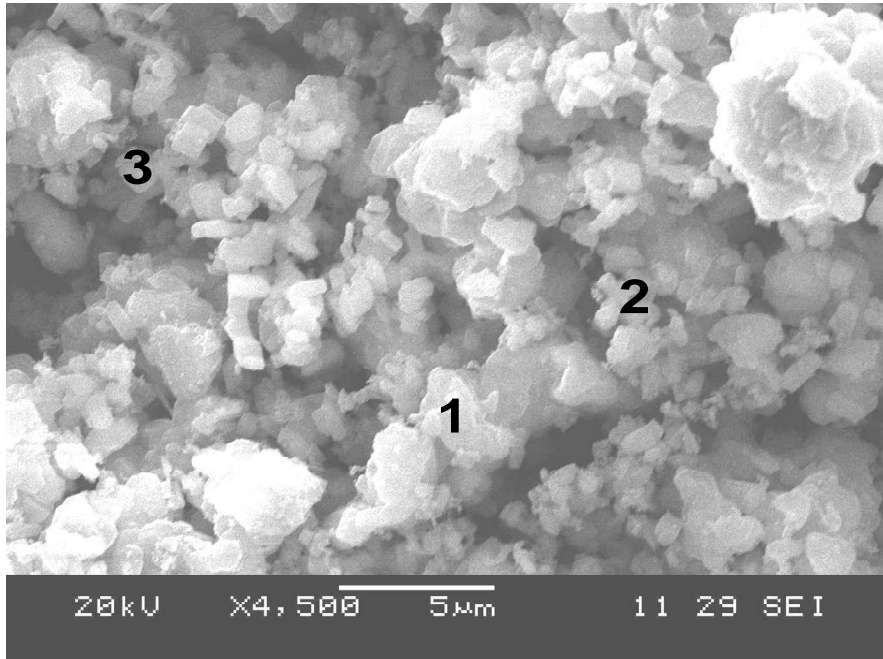
4.2.3.2. Y_2O_3 katkılı sistemin SEM ve EDS analizleri

Şekil 4.25’de SY kodlu sistemde $1475^\circ C$ ’de 3 saat KTİN işleminden sonra elde edilen tozların SEM görüntüsü verilmektedir. Burada farklı morfolojilere sahip düzensiz şekilli partiküller, eş eksenli taneler ve uzun çubuksu yapılar görülmektedir. Uzun çubuksu tanelerin kalınlığının yaklaşık olarak $200nm$ ’den daha küçük olduğu gözlemlenmektedir. Ayrıca çubuksu tanelerin aspekt oranlarının MgO ve Li_2O ilaveli sistemlerde (Şekil 4.23 ve Şekil 4.27) oluşan çubuksu tanelere göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Perera ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmaya göre, Si_3N_4 ’ün Y_2O_3 , La_2O_3 ve CaO ilavesiyle sinterlenmesi sonrasında oluşan Si_3N_4 tanelerin daha yüksek aspekt oranına sahip oldukları belirtilmiştir [140].



Şekil 4.25. SY kodlu sistemde $1475^\circ C$ ’de 3 saat süreyle KTİN işlemi sonrasında elde edilmiş tozların SEM görüntüsü

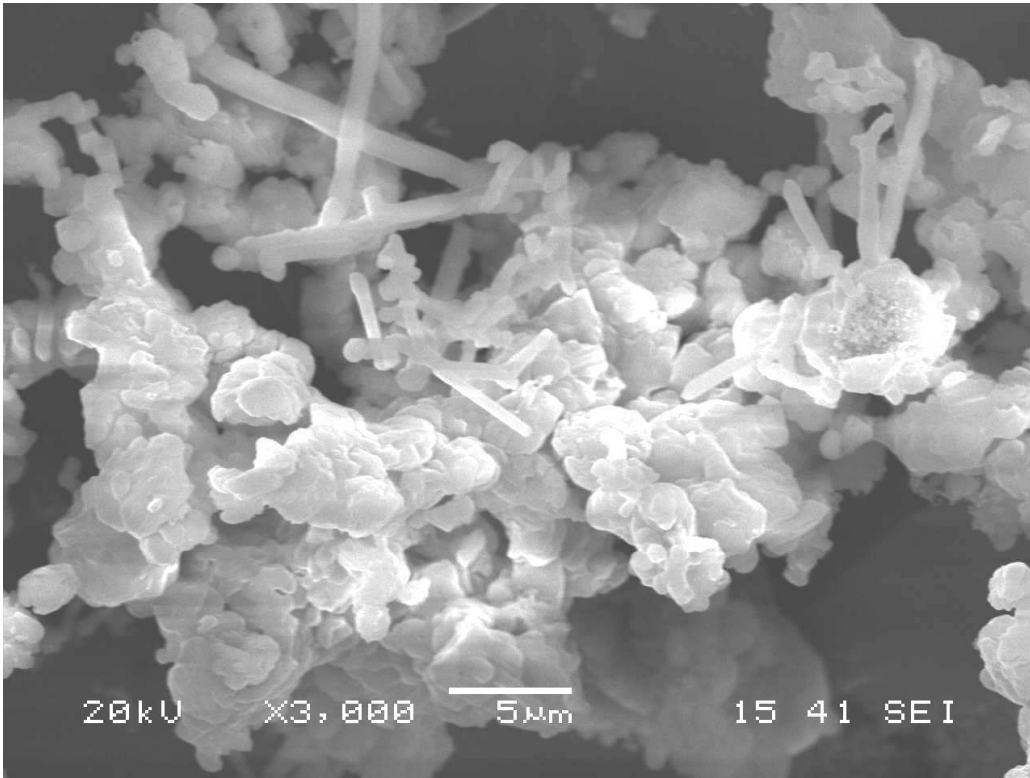
Şekil 4.26'da SY kodlu sistemde 1475°C'de 3 saat KTİN işlemi sonrası elde edilen tozların farklı bölgelerden alınan EDS analizi sonuçları verilmektedir. Burada da XRD analizlerinde olduğu saptanan α -Si₃N₄ ve Y₅Si₃O₁₂N fazlarına ait olduğu düşünülen Si, Y, O ve N elementleri görülmektedir.



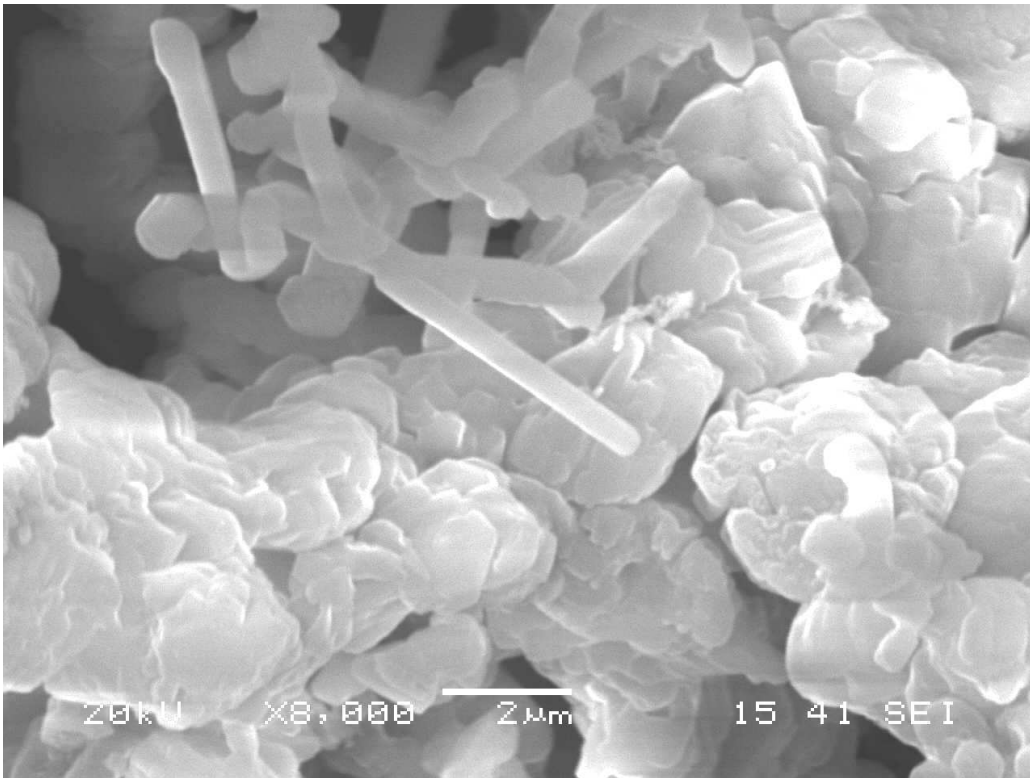
Şekil 4.26. SY kodlu sistemde 1475°C'de 3 saat süreyle KTİN işlemi sonrasında elde edilmiş tozların EDS analizi

4.2.3.3. Li₂O-Y₂O₃ katkılı sistemin SEM ve EDS analizleri

Şekil 4.27’de SLY kodlu sistemin 1475°C sıcaklıkta 3 saat KTİN işlemi sonrası elde edilen ürünlere ait SEM görüntüleri verilmektedir. Buradan görüldüğü üzere yapı çubuksu uzamış tanelerle eş eksenli tanelerden oluşmaktadır. Görüntülerdeki bu çubuksu yapıların Si₃N₄’e ait olduğu düşünülmüş ve bu Şekil 4.28’de verilen 1 numaralı bölgeden alınan EDS analizlerinde de tespit edilen Si ve N elementlerinin varlığı ile doğrulanmıştır. XRD analizlerine göre yapıda α-Si₃N₄, β-Si₃N₄, LiYO₂ ve Si₂N₂O gibi fazlar oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 4.20). 2 numaralı bölgede Si, N, O elementlerine rastlanmıştır. Bu durum, bu bölgede Si₂N₂O fazının bulunduğunu düşündürmektedir. 3 ve 4 numaralı bölgelerde ise XRD analizlerinde belirlenen diğer fazlara ait Si, N, O, Y elementleri belirlenmiştir. EDS analizlerinde atom numarası (3) çok küçük olduğundan Li elementi belirlenememiştir.

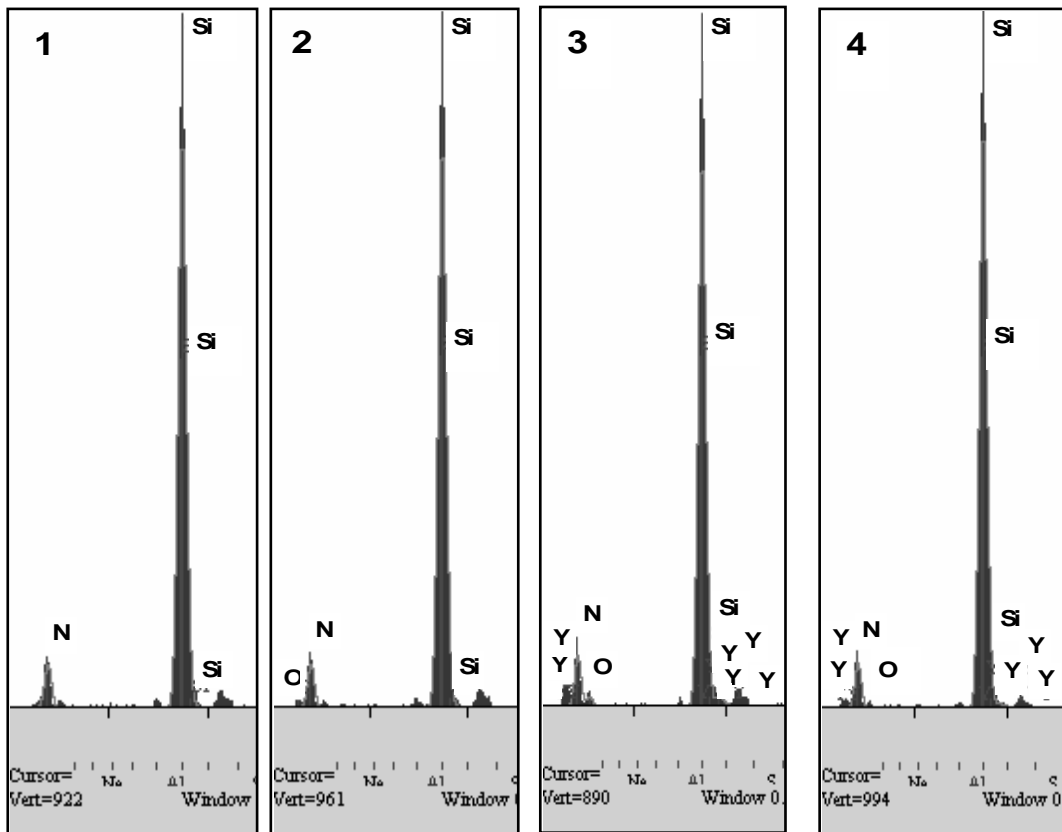
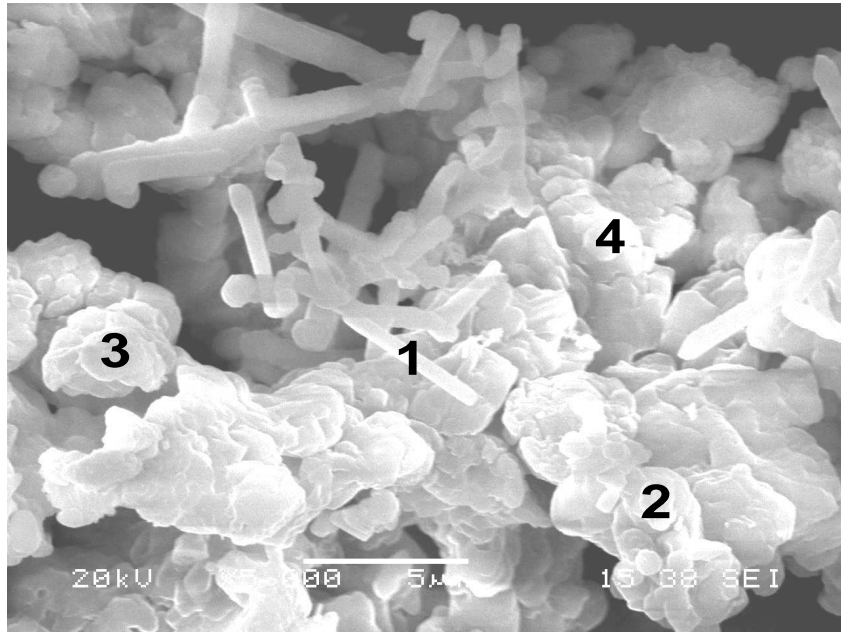


(a)



(b)

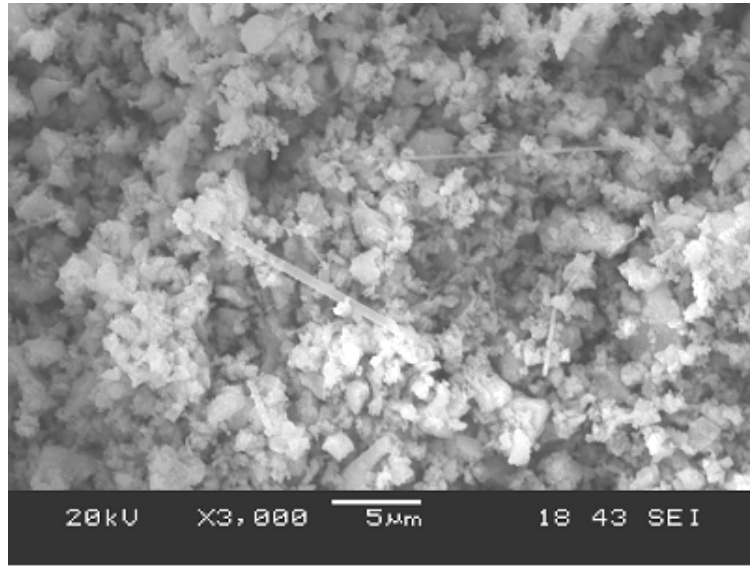
Şekil 4.27. (a) ve (b) SLY kodlu sistemde 1475°C'de 3 saat süreyle KTİN işlemi sonrasında elde edilen tozların farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri



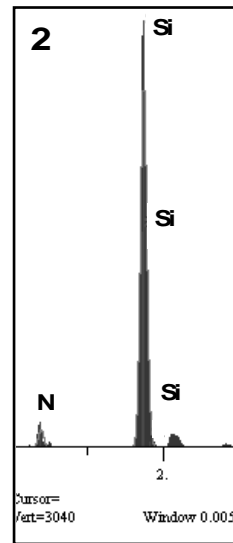
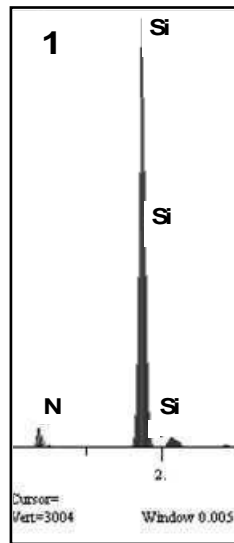
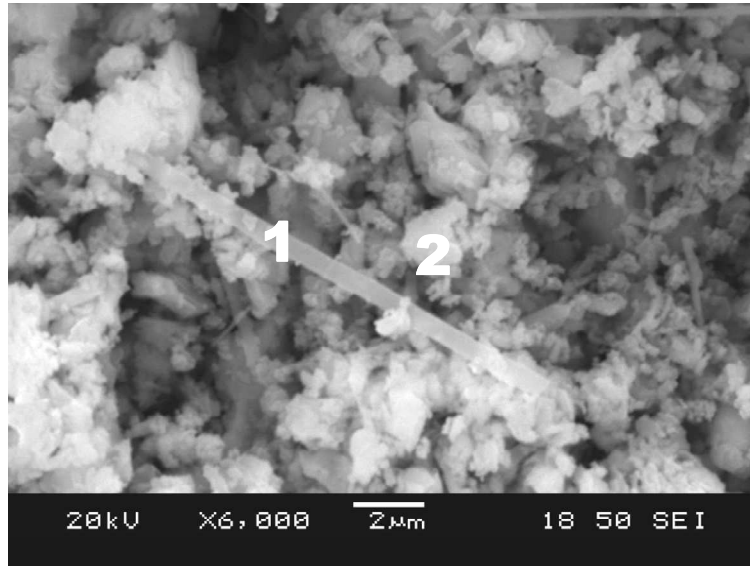
Şekil 4.28. SLY kodlu sistemde 1475°C'de 3 saat süreyle KTiN işlemleri sonrasında elde edilen tozların EDS analizleri

4.2.3.4. Ticari Si_3N_4 tozlarının SEM ve EDS analizleri ile karşılaştırma

Şekil 4.29'da ticari (Alfa Aesar) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün SEM görüntüsü, Şekil 4.30'da ise aynı toza ait EDS analizleri verilmektedir. Mikroyapıya bakıldığında farklı morfolojilerde tane oluşumları görülmektedir. Bunlar; eş eksenli, düzensiz şekilli ve çubuksu yapılarıdır. Bu yapı Şekil 4.23'de verilen SM kodlu sistemde 1450°C 'de 3 saat süreyle KTİN işlemiyle elde edilmiş tozların, Şekil 4.25'de verilen SY kodlu sistemde 1475°C 'de 3 saat KTİN işleminden sonra elde edilen tozların ve Şekil 4.27'de verilen SLY kodlu sistemde 1475°C 'de 3 saat KTİN işleminden sonra elde edilen tozların SEM görüntüleriyle karşılaştırıldığında benzer oldukları görülmektedir. Ayrıca görüntülerdeki çubuksu taneler incelendiğinde, ticari $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunda bulunan bu tanelerin yaklaşık 570-190 nm gibi geniş bir kalınlık aralığına sahip olduğu söylenebilir iken, karbotermal indirgeme ve nitrüleme ile üretilen tozlarda bulunan çubuksu yapıların çok daha ince ve daha dar bir aralıkta et kalınlığına sahip olduğu görülmektedir. Çubuksu tanelerin, Şekil 4.23'de verilen SM kodlu sistemde yaklaşık olarak 230 nm, Şekil 4.25'de verilen SY kodlu sistemde yaklaşık olarak 230-110 nm civarında ve Şekil 4.27'de verilen SLY kodlu sistemde ise biraz daha kalın olarak yaklaşık 470 nm civarında olduğu belirlenmiştir. Li_2O ve Y_2O_3 'ün beraber ilave edildiği tozlarda MgO ve Y_2O_3 'ün tek başına ilave edildiği tozlara göre daha kalın çubuksu taneler ve daha büyük boyutlu aglomere olmuş yapılar görülmektedir (Şekil 4.27). Y_2O_3 'ün tek başına ilavesiyle elde edilen tozlarda ise çok ince çubuksu taneler oluşmuş olmasına rağmen yapı içerisinde homojen bir dağılım göstermemişlerdir (Şekil 4.25, 4.26).



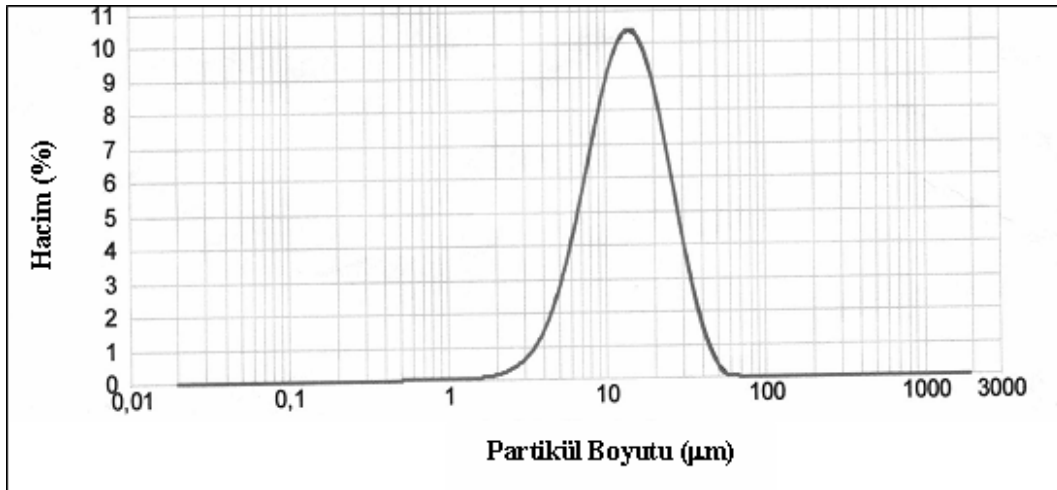
Şekil 4.29. Ticari α - Si_3N_4 tozuna ait SEM görüntüsü



Şekil 4.30. Ticari α - Si_3N_4 tozuna ait EDS analizleri

4.2.4. Tane boyut dağılımı ve spesifik yüzey alanı analizleri

Deneysel çalışmalarda hammaddenin olarak kullanılan SiO_2 'nin ve KTİN işlemlerinden sonra XRD sonuçlarına göre belirlenen optimum şartlarda elde edilen ürünlere ait tane boyut dağılımı ve spesifik yüzey alanı analizleri bu bölümde sunulmuştur.

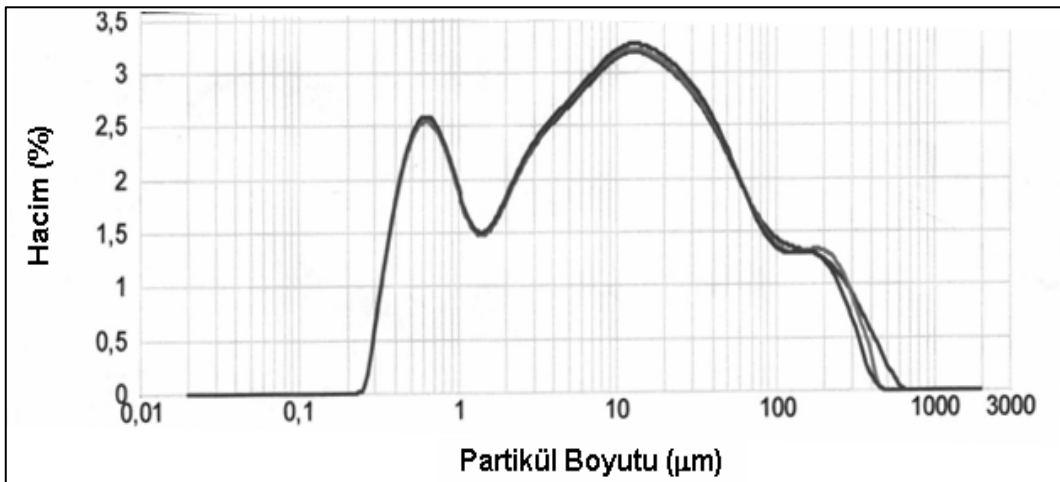


Şekil 4.31. SiO_2 hammaddesinin tane boyut dağılımı analizi

Şekil 4.31'de verilen SiO_2 hammaddesinin tane boyut dağılımı analizine göre tek bir kümeleşme olduğu görülmekte ve ortalama tane boyutunun ise 13,37 µm olduğu belirlenmiştir. Yapılan spesifik yüzey alanı (BET) ölçümünde ise 139 m²/g sonucu elde edilmiştir. Bu verilere göre başlangıç hammaddesi olarak kullanılan SiO_2 'nin ortalama tane boyutuna kıyasla spesifik yüzey alanının çok büyük olduğu görülmektedir. Bu durum SiO_2 toz tanelerin süngerimsi ve gözenekli yapıya sahip olduğu şeklinde açıklanabilir (Şekil 4.22). Bu nedenle SiO_2 'nin aktif olacağı ve reaksiyonlara daha kolay gireceği açıktır. Bu tez çalışması kapsamında yapılan işlemler sonrasında elde edilen ürünlerin XRD analizlerindeki sonuçlara göre (Şekil 4.18, 4.19 ve 4.20) kısa sürede ve düşük sıcaklıklarda Si_3N_4 üretilebilmesinin sebeplerinden biri de aktif SiO_2 hammaddesinin kullanılmış olmasıdır.

4.2.4.1. MgO katkılı sistemin tane boyut dağılımı ve BET analizleri

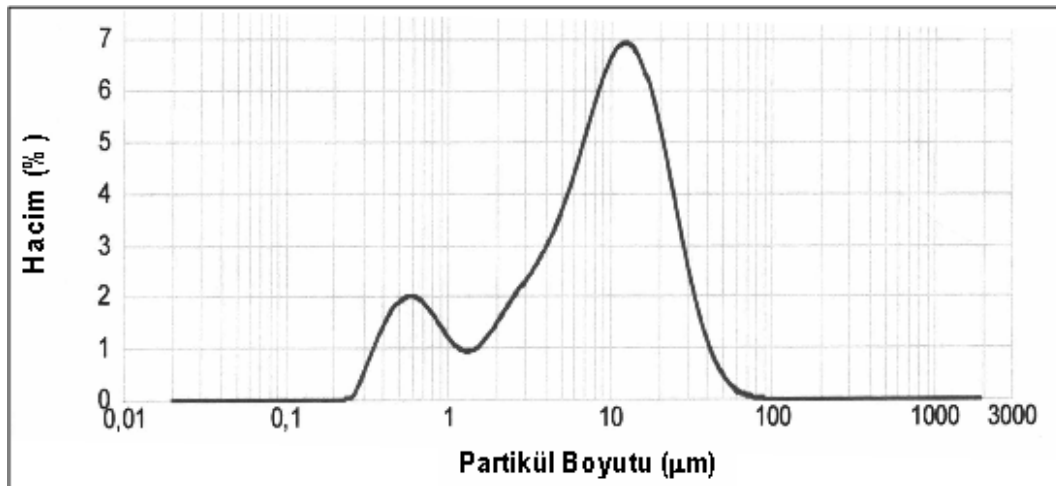
Şekil 4.32’de SM kodlu sistemin 1450°C’de 3 saat N₂ atmosferi altında KTİN işlemi ve karbon yakma sonrasında üretilen tozların tane boyut dağılımı analizi verilmektedir. Analize göre 0,65 µm, 9,42 µm ve 93,847 µm boyutlarda 3 farklı kümeleşme meydana gelmektedir. Ancak en yoğun kümeleşme 9,42 µm boyutuna sahip tanelerde görülmektedir. Bu birbirinden çok farklı boyutların XRD sonuçlarında belirlenen α ve β-Si₃N₄ fazlarına ait tanelerin şekillerindeki farklılıklardan (çubuksu ve eş eksenli yapılar ve kümeleşmeler) kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Aynı ürüne ait spesifik yüzey alanı değeri ise BET yöntemi ile 4,73 m²/g olarak bulunmuştur. Çubuksu yapıların boyutları eş eksenli yapılara göre cihaz tarafından büyük taneler olarak algılandığından tane boyutu dağılımı ve ortalama tane boyutu sağlıklı bir sonuç vermemekle birlikte kümeleşmelerin görülmesi açısından faydalı olmuştur. Ancak tane boyut dağılımı analiz değerlerinden yola çıkılarak elde edilen α-Si₃N₄ tozlarının ortalama tane boyutunun mikron veya mikron altı boyutta olduğu görülmektedir. Bu durum söz konusu tozların SEM görüntülerinden açıkça teyit edilmektedir (Şekil 4.23). Ayrıca aşağıda açıklandığı üzere SM kodlu numunenin spesifik yüzey alanı değeri SY ve SLY kodlu numunelere göre en yüksek değeri almıştır. Diğer bir ifade ile SM kodlu numune bu üç numune grubu içinde en ince tane boyutunda Si₃N₄ seramik tozlarını vermiştir. Bu durum bu ürünün SEM görüntüsünün (Şekil 4.23-b) diğer ürünlere ait mikroyapı görüntüleriyle (Şekil 4.25, 4.27-b) mukayesesinde de görülmektedir.



Şekil 4.32. SM kodlu sistemin 1450°C’de 3 saat N₂ atmosferi altında KTİN işlemi sonucunda üretilen tozların tane boyut dağılımı analizi

4.2.4.2. Y₂O₃ katkı sistemin tane boyut dağılımı ve BET analizleri

Şekil 4.33'de SY kodlu sistemin 1475°C'de 3 saat N₂ atmosferi altında KTİN işlemi sonucunda üretilen tozların tane boyut dağılımı analizi verilmektedir. Buna göre iki büyük kümeleşme görülmekle birlikte, 0,7 µm, 8,92 µm ve 23,99 µm boyutlarda dağılım belirlenmiştir. Ancak en yoğun kümeleşme 23,99 µm boyutunda gerçekleşmiştir. Aynı ürüne ait BET ile yapılan spesifik yüzey alanı ölçümünde ise 3,89 m²/g değeri elde edilmiştir. Aynı ürünün SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere yapının tane boyutu, morfolojisi ve boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı değerinin 3,89 m²/g olarak belirlenmesinde etken olmuştur.

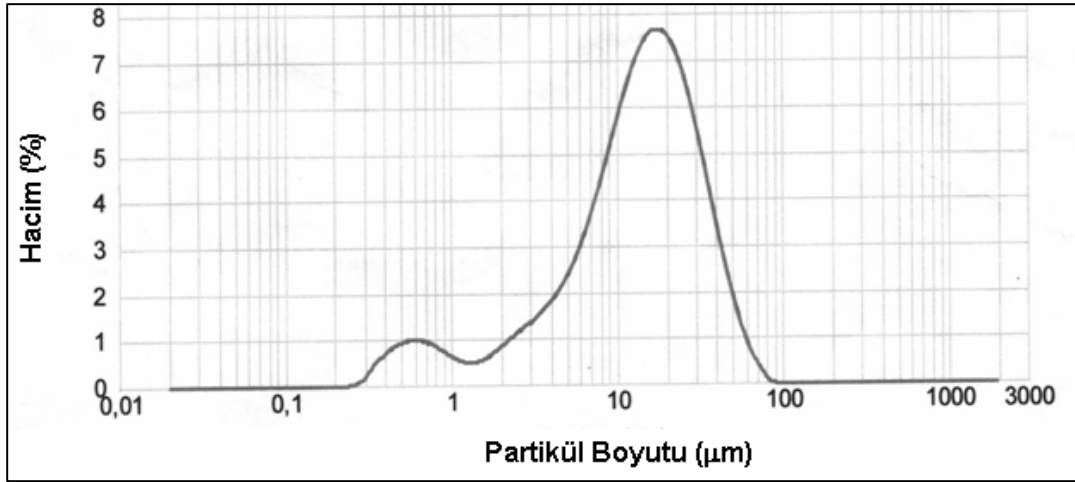


Şekil 4.33. SY kodlu sistemin 1475°C'de 3 saat N₂ atmosferi altında KTİN işlemi sonucunda üretilen tozların tane boyut dağılımı analizi

4.2.4.3. Li₂O-Y₂O₃ katkı sistemin tane boyut dağılımı ve BET analizleri

Şekil 4.34'de SLY kodlu sistemin 1475°C'de 3 saat N₂ atmosferi altında KTİN işlemi sonucunda üretilen tozların tane boyut dağılımı analizi verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere SY kodlu sistemin benzeri bir toz dağılımı elde edilmiştir. Ancak analiz sonucuna göre 2,44 µm, 14,14 µm ve 34,92 µm boyutlarda 3 farklı kümeleşme belirlenmiş ve en yoğun birikimin SY kodlu numuneden farklı olarak 34,92 µm boyutunda gerçekleştiği görülmüştür. Aynı ürüne ait spesifik yüzey alanı değeri ise

1,12 m²/g olarak ölçülmüştür. Daha iri boyutlarda kümeleşmenin olması ve çok daha düşük spesifik yüzey alanına sahip olması bu tozun mevcut ürünler arasında en iri taneli ürünü verdiği göstermektedir. Bu durum söz konusu ürüne ait SEM görüntüsünün (Şekil 4.27-b) SY kodlu ürüne ait SEM görüntüsü (Şekil 4.25) ile kıyaslanmasıyla da açıkça görülmektedir.



Şekil 4.34. SLY kodlu sistemin 1475°C'de 3 saat N₂ atmosferi altında KTİN işlemi sonucunda üretilen tozların tane boyut dağılımı analizi

4.3. Üretilen Si₃N₄ Tozlarına Sinterleme Sonrası Yapılan Çalışmalar

SM, SY ve SLY kodlu sistemlerden karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemiyle elde edilen toz formundaki ürünler yoğunluk kazanma davranışlarının belirlenebilmesi amacı ile sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu amaçla her üç sistemle (%5 MgO, %5 Y₂O₃ ve %5 Li₂O-%5 Y₂O₃) elde edilen ve optimum değer olarak nitelendirilen ürünler sinterleme aşamasında kullanılmıştır. Ayrıca KTİN işlemi ile üretilen ürünlerin ticari olarak satılan ve kullanılan ürünler ile karşılaştırılabilmesi için Alfa Aesar firmasına ait α-Si₃N₄ tozuna ürünlerde mevcut %5 MgO, %5 Y₂O₃ ve %5 Li₂O-%5 Y₂O₃ katkıları eklenerek aynı ortam ve koşullarda şekillendirme ve sinterleme işlemleri uygulanmıştır.

Tablo 4.2'de SM, SY ve SLY kodlu sistemlerin KTİN işlemleri sonrasında üretilen tozlar için optimum olarak belirlenen şartlardaki (SM için 1450°C, SY için 1475°C

ve SLY için 1475°C 3'er saat) ve ticari tozlarla hazırlanan karışımlara verilen kodlar görülmektedir.

Tablo 4.2. Sinterleme işlemlerinde kullanılacak olan tozlara ait kodlar

Numune Kodları	KTİN İşlemi Sonrası Optimum Şartlar
SM ₅₀	SiO ₂ - %5 MgO için 1450°C – 3 saat
SY ₇₅	SiO ₂ - %5 Y ₂ O ₃ için 1475°C – 3 saat
SLY ₇₅	SiO ₂ - %5 Li ₂ O - %5 Y ₂ O ₃ için 1475°C – 3 saat
	Ticari Toz ile Hazırlanan Kompozisyonlar
TSM	Alfa Aesar α -Si ₃ N ₄ + 5 MgO
TSY	Alfa Aesar α -Si ₃ N ₄ + 5 Y ₂ O ₃
TSLY	Alfa Aesar α -Si ₃ N ₄ + 5 Li ₂ O + 5 Y ₂ O ₃

4.3.1. Yoğunluk ölçümü

Soğuk izostatik presle ve şerit döküm yöntemiyle şekillendirilen numuneler sinterlenebilirliklerinin araştırılması amaçlı farklı sürelerde ve sıcaklıklarda sinterlenmişlerdir. Sinterleme işlemi, grafit pota içerisinde %50 BN, %45 β -Si₃N₄ ve %5 katkı elemanı (MgO, Y₂O₃ ve Li₂O-Y₂O₃) şeklindeki toz karışımı içersine gömülerek N₂ atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.3'de numunelerin sinterleme koşulları ve elde edilen yoğunluk değerleri şekillendirme yöntemine (CIP ve şerit döküm) bağlı olarak görülmektedir. Burada görüldüğü gibi sinterleme işlemleri her bir numune için 1650°C, 1700°C ve 1750°C sıcaklıklarda 30 dk, 1 saat, 2 saat sürelerde gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.3. TSM, TSY ve TSLY kodlu ticari tozların ve SM₅₀, SY₇₅ ve SLY₇₅ kodlu tozların sinterleme sonrası yoğunluk değerleri

Numune Kodları	Sinterleme Sıcaklığı ve Süresi °C - saat	Yoğunluk (g.cm ⁻³)	
		CIP	Şerit Döküm
TSM	1650 – 0,5	2,80	2,84
	1650 – 1	2,84	2,97
	1650 – 2	2,81	2,87
	1700 – 0,5	2,64	1,90
	1700 – 1	2,27	1,88
	1700 – 2	2,20	2,10
	1750 – 0,5	2,20	2,01
	1750 – 1	2,00	1,93
	1750 – 2	2,10	1,82
TSY	1650 – 0,5	2,80	2,10
	1650 – 1	2,90	2,79
	1650 – 2	2,33	2,68
	1700 – 0,5	1,80	1,21
	1700 – 1	1,80	1,40
	1700 – 2	1,98	1,30
	1750 – 0,5	1,85	1,39
	1750 – 1	1,85	1,43
	1750 – 2	1,85	1,21
TSLY	1650 – 0,5	2,80	2,79
	1650 – 1	2,81	2,77
	1650 – 2	2,87	2,86
	1700 – 0,5	2,27	1,72
	1700 – 1	2,04	2,06
	1700 – 2	2,27	2,01
	1750 – 0,5	2,28	2,13
	1750 – 1	2,16	2,21
	1750 – 2	2,10	2,14

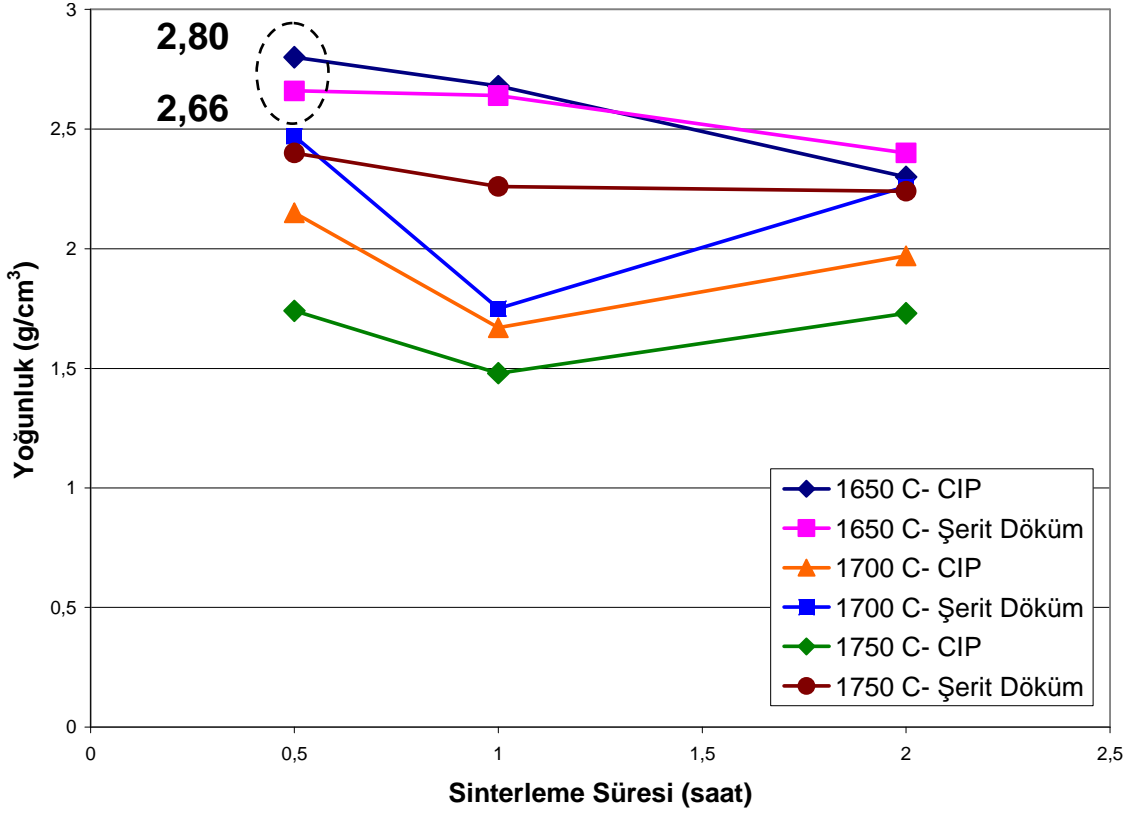
Tablo 4.3. (devam) TSM, TSY ve TSLY kodlu ticari tozların ve SM₅₀, SY₇₅ ve SLY₇₅ kodlu tozların sinterleme sonrası yoğunluk değerleri

SM ₅₀	1650– 0,5	2,80	2,66
	1650 – 1	2,68	2,64
	1650 – 2	2,30	2,40
	1700 – 0,5	2,15	2,47
	1700 – 1	1,67	1,75
	1700 – 2	1,97	2,26
	1750 – 0,5	1,74	2,40
	1750 – 1	1,48	2,26
	1750– 2	1,73	2,24
SY ₇₅	1650 – 0,5	2,43	2,94
	1650 – 1	2,31	2,84
	1650 – 2	2,55	2,95
	1700– 0,5	2,36	3,20
	1700 – 1	1,97	3,13
	1700 – 2	1,92	3,02
	1750 – 0,5	1,85	2,84
	1750 – 1	1,96	3,09
	1750 – 2	2,03	3,19
SLY ₇₅	1650 – 0,5	2,71	2,94
	1650 – 1	2,65	2,81
	1650 – 2	2,21	2,40
	1700 – 0,5	1,95	1,78
	1700 – 1	1,87	1,87
	1700– 2	1,93	1,73
	1750 – 0,5	1,89	1,80
	1750 – 1	1,85	1,93
	1750 – 2	1,68	1,81

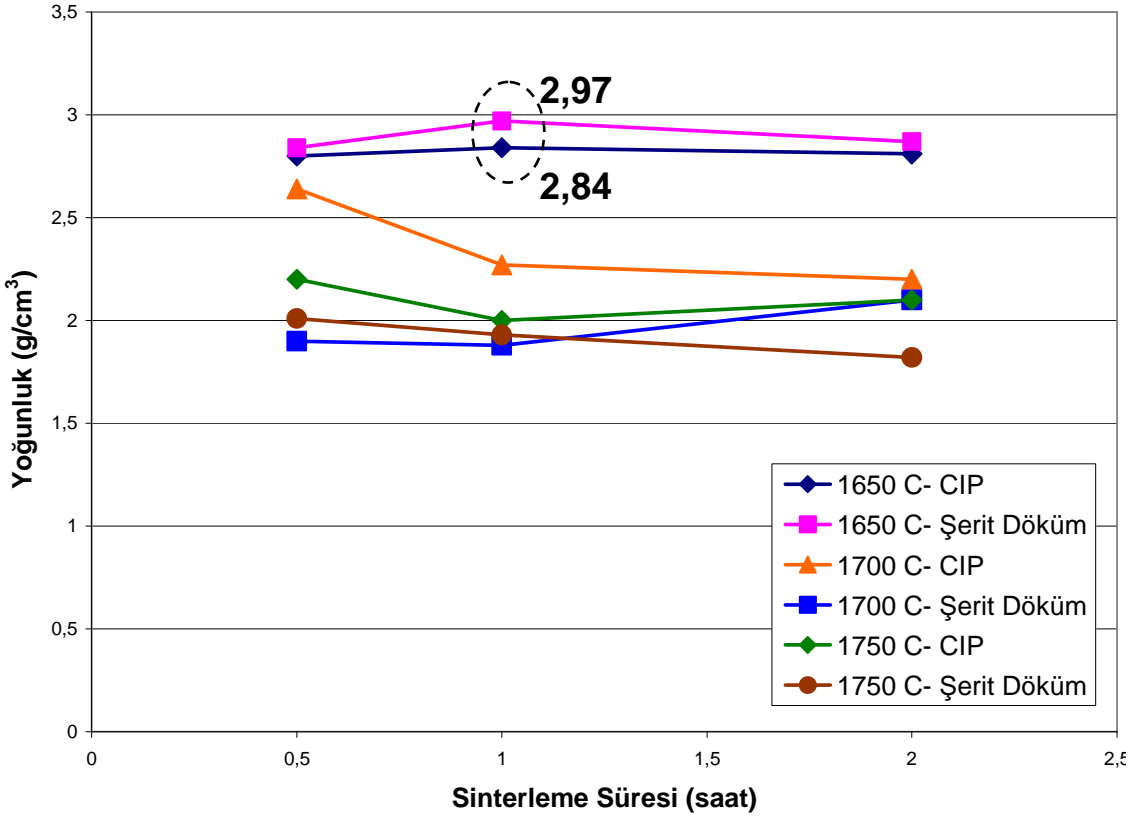
Şekil 4.35’de SM₅₀ kodlu tozların, CIP ve şerit döküm yöntemleriyle şekillendirilip farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesi sonrasında elde edilen yoğunlukları (g.cm⁻³) grafik halinde verilmiştir. Burada görüldüğü gibi CIP ve şerit döküm yapılan numuneler için en yüksek yoğunluk değerleri (sırasıyla 2,80 ve 2,66 g.cm⁻³) 1650°C’de 30 dk sonrasında elde edilmiştir. Grafik genel olarak değerlendirildiğinde sıcaklığın artırılması ile yoğunluğun azaldığı görülmektedir. Bunun nedeninin sıcaklığın artması ile Si₃N₄’ün kararsızlığının artmasıyla ayrışması olduğu düşünülmektedir [45]. Ling ve arkadaşları [41] Si₃N₄’e MgO ilavesi yaparak sinterlemişler ve sıcaklığın artması ile aynı şekilde yoğunlukta düşüş olduğunu gözlemlemişlerdir.

Karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemi ile üretilen tozların ticari Si₃N₄ tozlarıyla karşılaştırılabilmesi için, TSM kodu ile verilen tozların CIP ve şerit döküm yöntemleriyle şekillendirilip farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesi sonrasında elde edilen yoğunlukları (Tablo 4.3) grafik halinde Şekil 4.36’da verilmiştir. Şekil 4.35 ve 4.36 incelendiğinde 1650°C’de 30 dk süre sonrasında elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında elde edilen yoğunluk değerleri arasında pek büyük bir fark görülmemektedir. Örneğin, CIP ile şekillendirilen numunelerin yoğunluk değerleri aynıdır (2,80 g.cm⁻³). Şerit döküm yapılan ticari tozların yoğunluğunun (2,84 g.cm⁻³) ise KTİN ile üretilen tozlardan (2,66 g.cm⁻³) çok büyük bir fark olmamakla birlikte daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak ticari tozların en yüksek yoğunluk değerleri (sırasıyla 2,84 ve 2,97 g.cm⁻³) 1650°C’de 1 saat sonrasında elde edilmiştir. Burada tam olarak yoğunlaşmanın sağlanamamış olmasının sinterleme biçimi ve koşulları ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca ulaşılabilen çalışmalarda, sıcaklığın artmasıyla buharlaşma eğiliminde olduğundan ve malzemenin yoğunluğunun düşmesine neden olduğundan dolayı MgO’in sinter katkısı olarak tek başına ilave edilmediği belirtilmiştir [41, 42].

Dolayısıyla hem ticari tozlarda hemde KTİN işlemi ile MgO ilaveli üretilen Si₃N₄ tozlarında sinter sonrası yeterli miktarda yoğunlaşma sağlanamamıştır. Ancak KTİN işlemi ile üretilen ürünün ticari Si₃N₄ ile kendi aralarında karşılaştırılabilir olduğu görülmektedir.



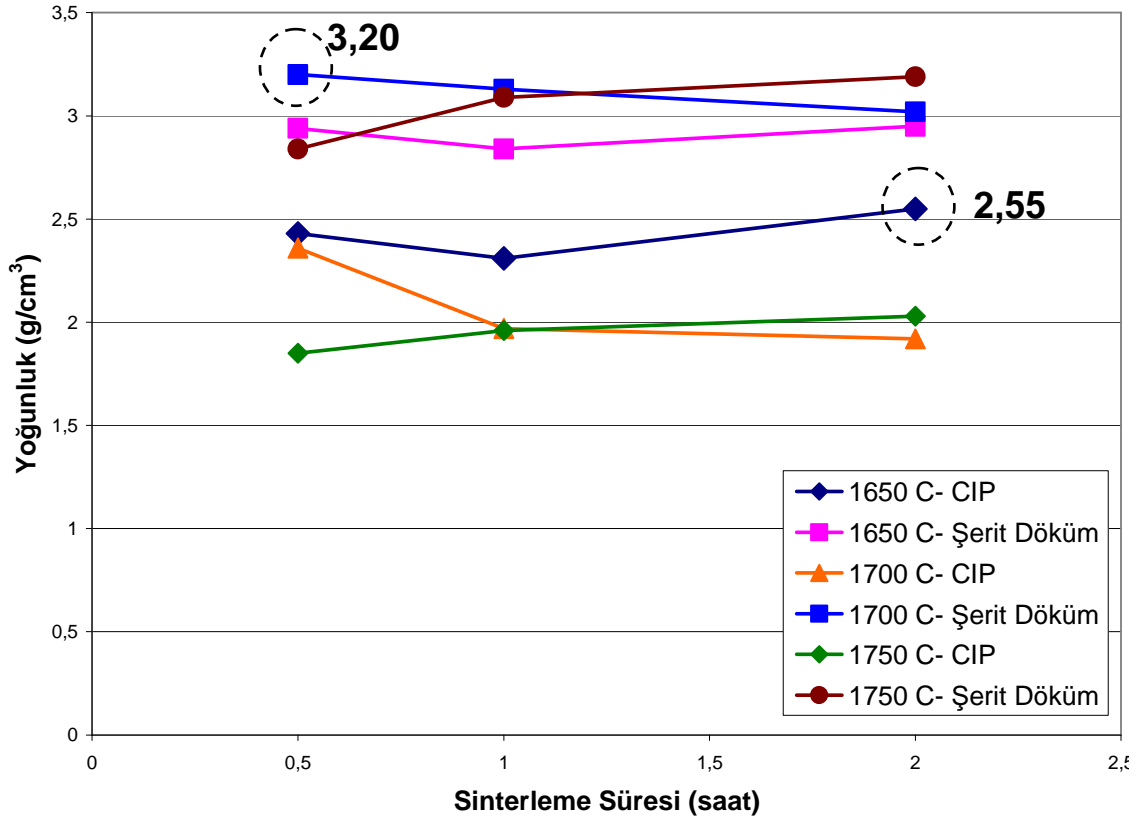
Şekil 4.35. SM₅₀ kodlu tozların şekillendirme yöntemine ve sinterleme şartlarına bağlı yoğunluk değerleri



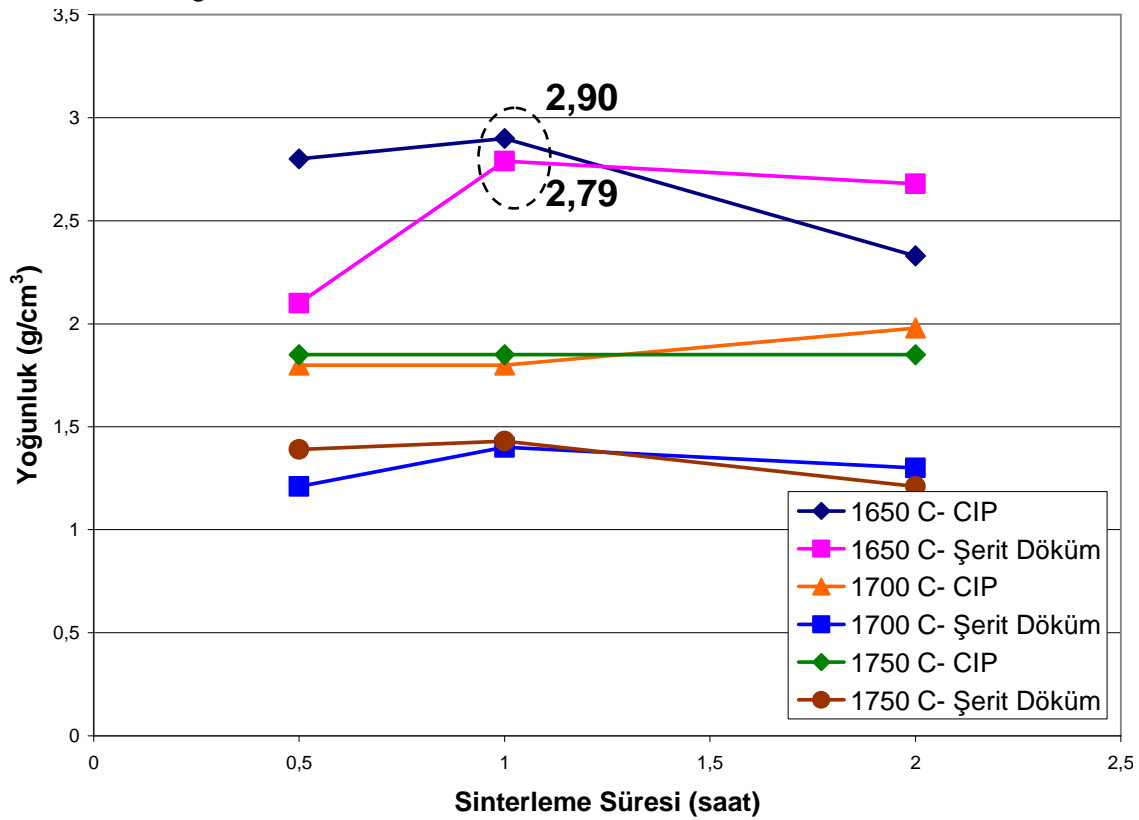
Şekil 4.36. TSM kodlu tozların şekillendirme yöntemine ve sinterleme şartlarına bağlı yoğunluk değerleri

Şekil 4.37’de SY₇₅ kodu ile verilen kendinden katkılı Si₃N₄ tozunun şekillendirme yöntemine ve sinterleme şartlarına bağlı olarak yoğunluk değerleri verilmektedir. Burada en yüksek yoğunluk değerinin şerit döküm yöntemiyle şekillendirilen numunede 1700°C’de 30 dk süre ile sinterlenmesi sonucunda oluştuğu görülmektedir (3,20 g.cm⁻³). Grafik genel olarak değerlendirildiğinde CIP ile şekillendirilen numunelerin yoğunluklarının şerit döküm ile şekillendirilen numunelere göre çok daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin, şerit döküm ile şekillendirilen numunelerin sinterlenmeyi kolaylaştırıcı bir şekilde, oluşan sıvı fazın α tanelerini daha iyi ıslatmasına olanak sağlayan, boyutta ve homojen dağılıma sahip boşlukların olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, CIP ile şekillendirilen tozların paketlenmelerinin şerit döküme göre daha kötü olduğu kanısına varılmıştır. Zhu ve Sakka yaptıkları bir çalışmada şerit dökümün daha iyi özellikte ürünler verdiği yolunda bilgiler vermişlerdir [141]. Yoğunlaşmanın yüksek oranda gerçekleşmesi için sinterleme sırasında oluşan sıvı fazın viskozitesinin düşük olması, α tanelerini çok iyi ıslatması, dolayısıyla sıvı faz içinde α tanelerinin çözünmesi ve β fazı şeklinde çökmesi gerekmektedir [33, 142].

Şekil 4.38’de TSY kodlu toz numunenin şekillendirme yöntemine ve sinterleme şartlarına bağlı olarak yoğunluk değerleri verilmiştir. Burada en yüksek yoğunluk değerlerinin (2,90 g.cm⁻³, 2,79 g.cm⁻³) 1650°C’de 1 saat sinter sonrasında elde edildiği görülmektedir. Bu değerlerin KTİN işlemi ile üretilen tozların yoğunluk değerlerinden küçük olduğu görülmektedir. Diğer bir ifade ile karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemi ile %5 Y₂O₃ ilave edilerek üretilen Si₃N₄ tozu, ticari α -Si₃N₄ tozundan daha iyi yoğunlaşmıştır. Dolayısıyla bu sonuç, bu çalışmanın amacına ulaştığının da bir göstergesi olarak değerlendirilebilir. Ayrıca her iki grafik genel olarak incelenecek olursa, Şekil 4.37’de şerit döküm ile şekillendirilen numunelerin yoğunluklarının CIP ile şekillendirilenlere göre daha yüksek olduğu, Şekil 4.38’de ise bunun tam tersi bir sonuç elde edildiği görülmektedir. Buradan %5 Y₂O₃ ilaveli sistem için KTİN ile üretilen tozun (SY₇₅ kodlu) şerit döküm ile şekillendirilmeye daha uygun olduğu sonucu çıkartılabilir.

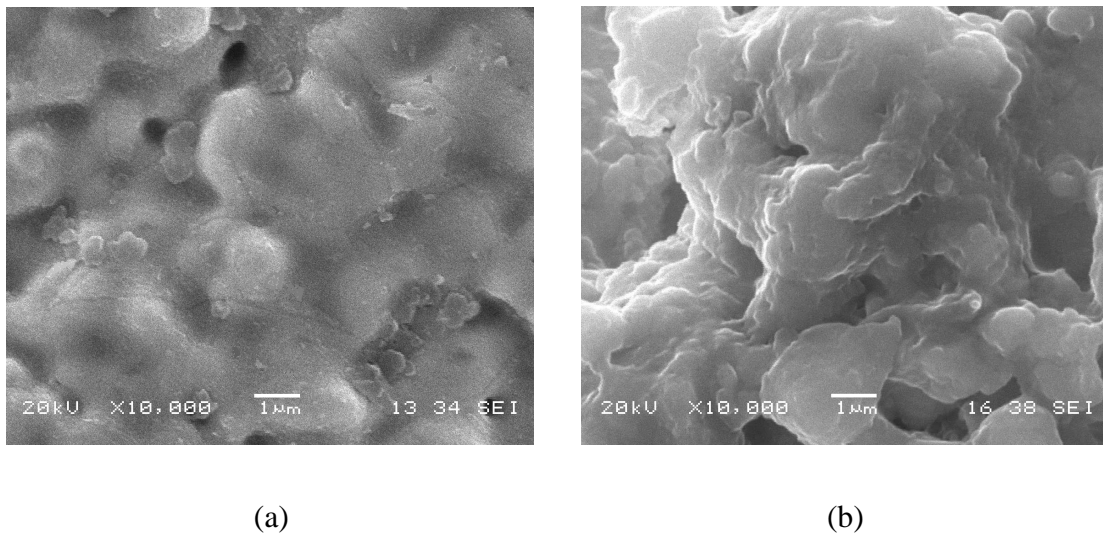


Şekil 4.37. SY₇₅ kodlu tozların şekillendirme yöntemine ve sinterleme şartlarına bağlı yoğunluk değerleri



Şekil 4.38. TSY kodlu tozların şekillendirme yöntemine ve sinterleme şartlarına bağlı yoğunluk değerleri

Şekil 4.39’da KTİN ile üretilen SY₇₅ kodlu numunenin ve ticari tozlardan hazırlanan TSY kodlu numunenin şerit döküm ile şekillendirilip sinterlenmesi sonrasında elde edilen yapıları görülmektedir. Şekiller incelendiğinde bu çalışma kapsamında KTİN ile üretilen SY₇₅ kodlu numunenin sinterlenme işleminin ticari tozdan hazırlanan numuneye göre daha iyi gerçekleştiği söylenebilir. Görüntüler bu numunelere ait ölçülen yoğunluk değerlerinin (sırası ile 3,20 g.cm⁻³ ve 2,79 g.cm⁻³) arasındaki farkı da teyit etmektedir.

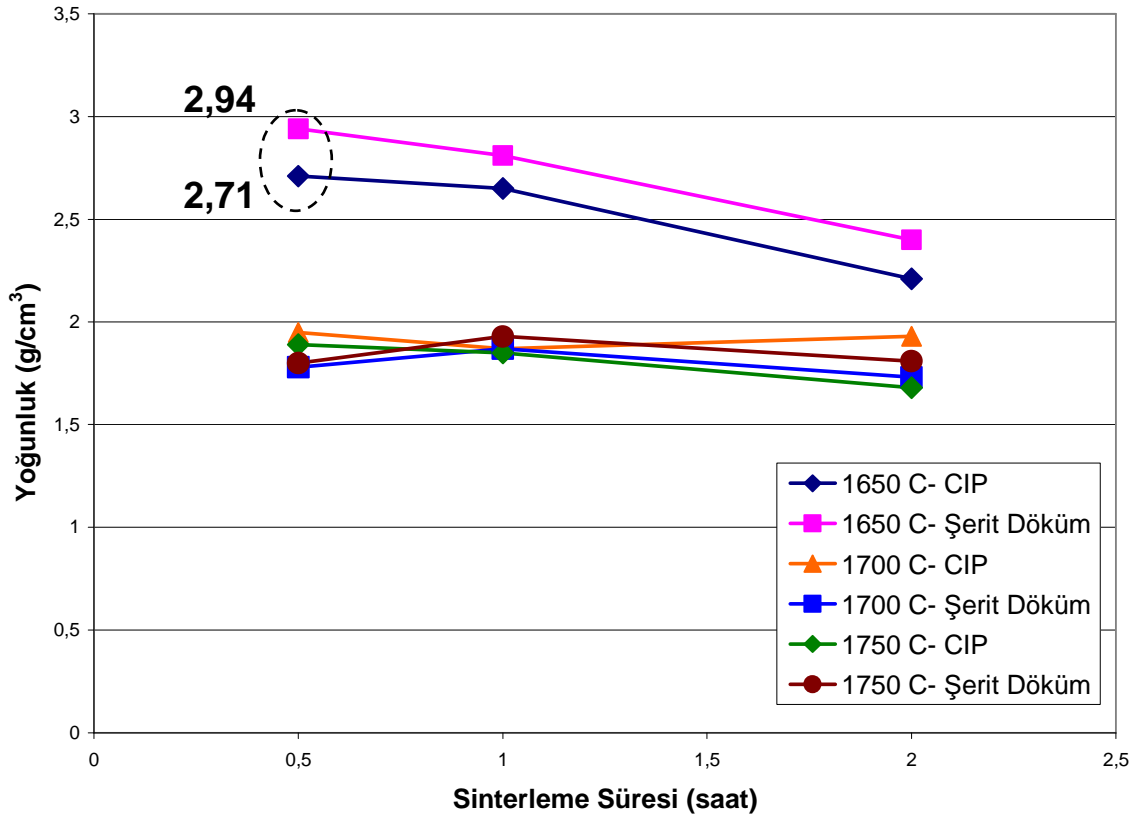


Şekil 4.39. Şerit döküm ile şekillendirilen (a) SY₇₅ kodlu numunenin (b) TSY kodlu numunenin sinter sonrası SEM görüntüleri

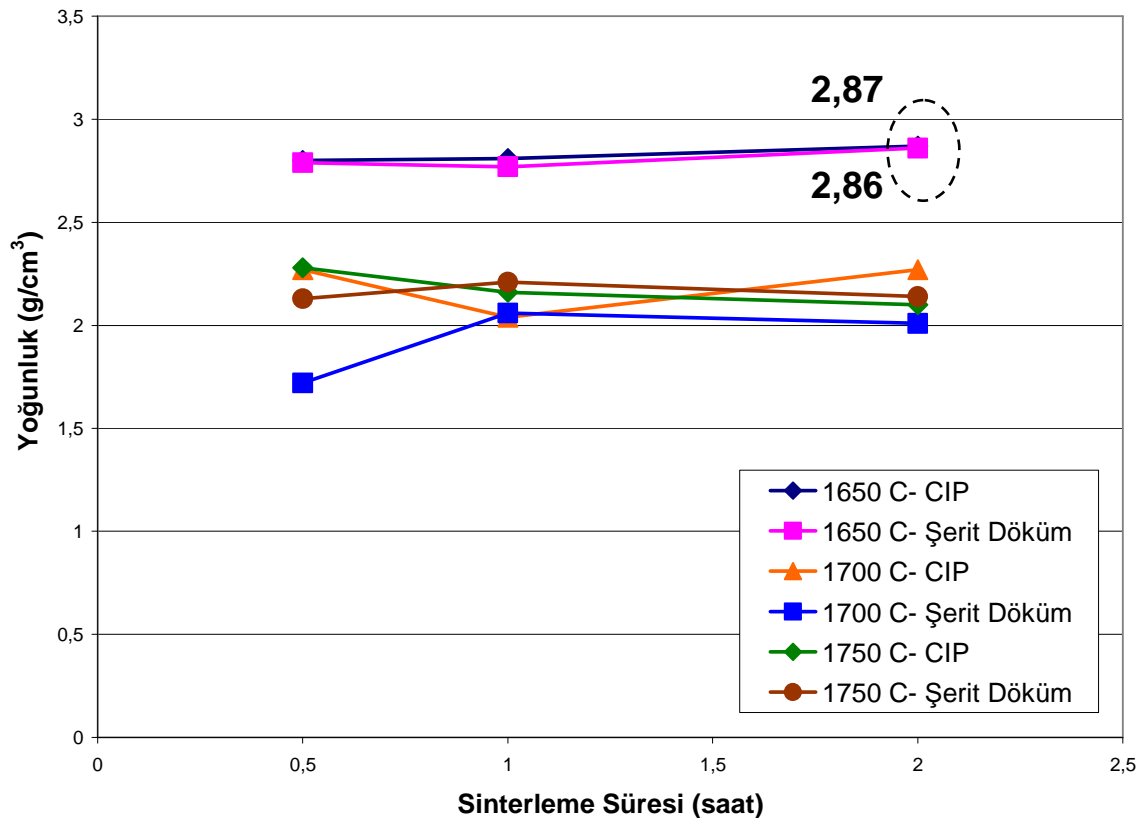
Zhang ve arkadaşlarının [143] yaptıkları bir çalışmada Si₃N₄'e sinter katkısı olarak Y₂O₃ ve Al₂O₃ ilave edilmiş ve şerit döküm ile şekillendirilen numuneler, 1600°C’de gaz basınçlı sinterleme (GPS) ve 1800°C’de sıcak izostatik presle sinterleme (HIP) yöntemleri ile sinterlenmişlerdir. Sonuçta GPS ve HIP için sırasıyla 3,15 g.cm⁻³ ve 3,18 g.cm⁻³ yoğunluk değerlerini elde etmişlerdir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda sadece Y₂O₃ ilavesi katılarak KTİN işlemi ile üretilen ve şerit döküm ile şekillendirilen numunede ise 3,20 g.cm⁻³ gibi daha yüksek bir yoğunluk değerine ulaşılmıştır. Bu yoğunluğa basınçsız sinterleme ile ulaşılmış olması ayrıca dikkate değerdir.

Silan yaptığı çalışmada [144], Y_2O_3 ve Al_2O_3 katkılı Si_3N_4 'ü basınçsız sinterleme yöntemiyle farklı sıcaklıklarda (1550, 1600, 1650 ve 1700°C) 1 saat süreyle sinterlemiştir. %10 Y_2O_3 ve %10 Al_2O_3 ilaveleri ile yapılan çalışmalarda yaklaşık 1,8-2,6 $g.cm^{-3}$ arasında yoğunluk değerleri elde edildiği rapor edilmiştir. Burada yoğunlukların ve sinterlenebilirliklerin çok düşük olduğu görülmüştür. Bu durum, bu sıcaklıklarda Si_3N_4 'ün düşük difüzyon katsayısına ve kovalent bağlı yapıya sahip olmasına bağlanmıştır. Daha sonra Y_2O_3 ve Al_2O_3 'ün sisteme beraber katılması denenmiş ve bu sayede elde edilen yoğunluk değerleri artmıştır. Y_2O_3 ile Al_2O_3 'ün sisteme beraber katılması halinde en yüksek yoğunluk değeri 1700°C'de 3,137 $g.cm^{-3}$ olarak rapor edilmiştir. Bununla birlikte yukarıda açıklandığı üzere mevcut tez çalışması kapsamında üretilen SY₇₅ kodlu numunede daha yüksek bir yoğunluk değerine ulaşılmıştır.

Şekil 4.40'da SLY₇₅ kodlu toz numunenin şekillendirme yöntemine ve sinterleme şartlarına bağlı yoğunluk değerleri verilmiştir. Burada en yüksek yoğunluk değerini şerit döküm için 2,94 $g.cm^{-3}$ ve CIP için 2,71 $g.cm^{-3}$ olarak 1650°C'de 30 dk sinterleme şartları sağlamıştır. Şekil 4.41'de TSLY kodlu numunenin şekillendirme yöntemine ve sinterleme şartlarına bağlı yoğunluk değerleri verilmiştir. Burada ise en yüksek yoğunluk değeri şerit döküm için 2,86 $g.cm^{-3}$ ve CIP için 2,87 $g.cm^{-3}$ olarak 1650°C'de 2 saat sinterleme şartlarında elde edilmiştir. Ayrıca her iki grafik incelendiğinde hem KTİN ile üretilen tozlarda hem de ticari tozlarda sıcaklığın artması ile yoğunluklarda düşüş meydana gelmektedir. Bu düşüşün yine MgO katkılı sistemde olduğu gibi Si_3N_4 'ün ayrışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [38]. Bununla birlikte genel olarak sonuçlara bakıldığında KTİN işlemi ile üretilen tozlarda daha kısa sürede daha yüksek yoğunluğa ulaşıldığı görülmektedir. Aynı şartlarda sinterlenen ticari tozlarla KTİN ile üretilen tozlar kendi aralarında karşılaştırıldığında ise bu çalışma kapsamında elde edilen tozlarda daha iyi sinter sonuçlarının alındığı görülmektedir. Bunun nedeninin ticari tozların sinterlenmesi sırasında yapıda bulunan Li_2O 'nun buharlaşarak sistemi terk ettiği ve böylelikle oluşan sıvının düzensizliğinden dolayı sinterlenme özelliklerinde farklılığa neden olduğu düşünülmektedir [39]. SY₇₅ kodlu numunede ise $LiYO_2$ fazı mevcut olduğundan sıvı faz sinterlemesi sırasında oluşan sıvıda böyle bir düzensizlik söz konusu değildir.

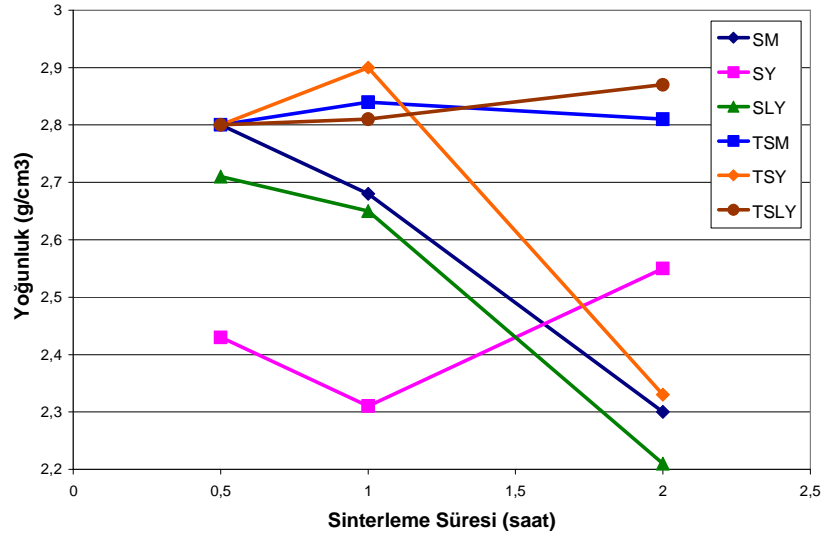


Şekil 4.40. SLY₇₅ kodlu tozların şekillendirme yöntemine ve sinterleme şartlarına bağlı yoğunluk değerleri

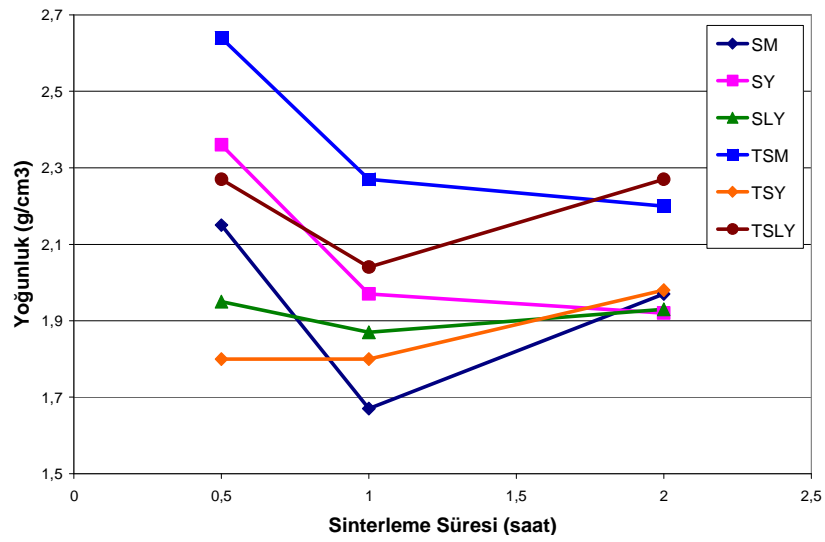


Şekil 4.41. TSLY kodlu tozların şekillendirme yöntemine ve sinterleme şartlarına bağlı yoğunluk değerleri

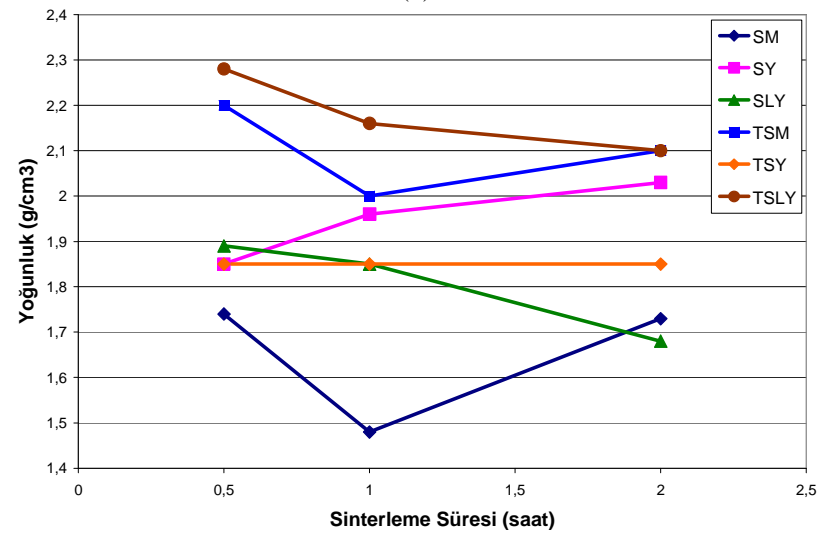
Katkı elemanlarının yoğunluk üzerine etkilerinin daha iyi görülebilmesi için Şekil 4.42'de CIP ile şekillendirilen numunelerin yoğunlukları verilmektedir. Burada numunelerin süreye bağlı olarak 1650, 1700 ve 1750°C sıcaklıklardaki yoğunluk değişimleri görülmektedir. Grafiklere genel olarak bakıldığında MgO, Y₂O₃ ve Li₂O-Y₂O₃ ilavesi yapılarak KTİN ile üretilen tozların CIP ile şekillendirilip sinterlenmesi sonucu elde edilen numunelerin yoğunlukları, ticari tozlardan üretilen TSM, TSY ve TSLY kodlu numunelerin yoğunluklarından daha düşük olduğu görülmektedir. KTİN işlemlerinde hammadde olarak kullanılan SiO₂ tozunun çok ince ve süngerimsi yapıda olması nedeni ile ilave katkıları yapılarak üretilen SM, SY ve SLY kodlu seramik toz formundaki ürünler de benzer özellikler göstermektedirler. Bu nedenle elde edilen tozların CIP ile şekillendirilmelerinde iyi bir paketlenme sağlanamamıştır. Bu nedenle KTİN ile üretilen tozların CIP ile şekillendirilip sinterlenmeleri sonucunda, ticari tozlara göre daha düşük yoğunluklar elde edilmiştir.



(a)



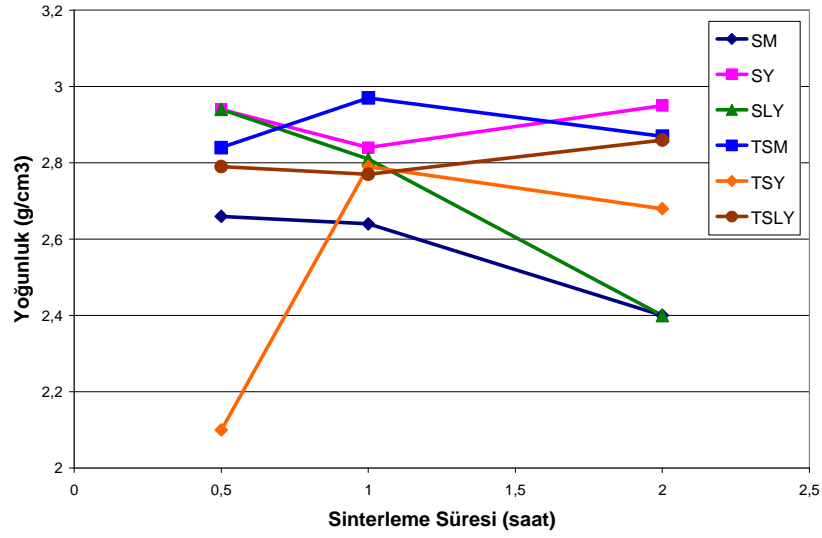
(b)



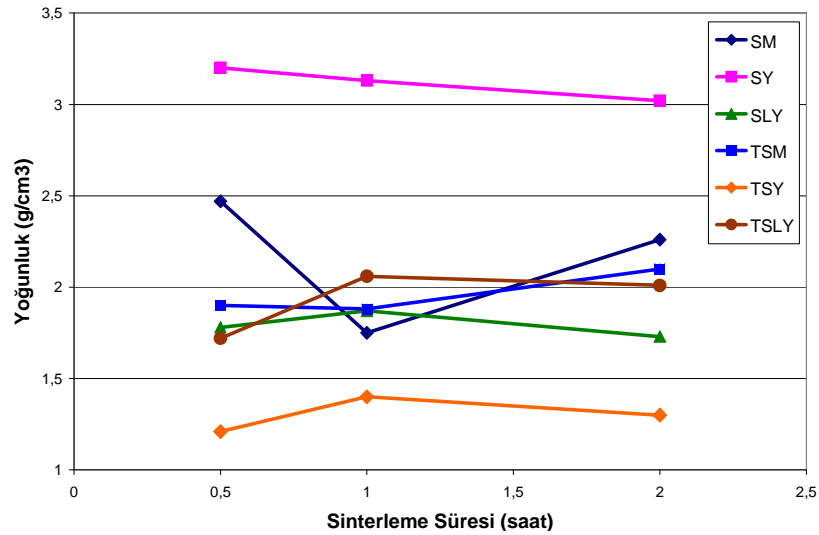
(c)

Şekil 4.42. CIP ile şekillendirilen numunelerin (a)1650°C'de (b) 1700°C'de ve (c) 1750 °C'de sinterlenmeleri sonucunda katkı elemanlarının yoğunluğa etkileri

Şekil 4.43’de ise şerit döküm ile şekillendirilen numunelerin farklı sıcaklıklardaki yoğunluk değişimleri görülmektedir. MgO ilaveli sistemde 1700°C ve 1750°C’lerde KTİN ile üretilen tozların ticari tozlara göre daha iyi yoğunluk değerleri verdiği görülmektedir. Li₂O-Y₂O₃ ilaveli sistemlerde ise KTİN ile üretilen numuneler ticari ürünlere yakın sonuçlar vermektedir. Genel olarak Y₂O₃ ilaveli KTİN işlemi ile üretilen numunelerin yoğunluk değerlerinin bütün numune gruplarına göre çok iyi sonuç verdiği burada da açıkça görülmektedir.

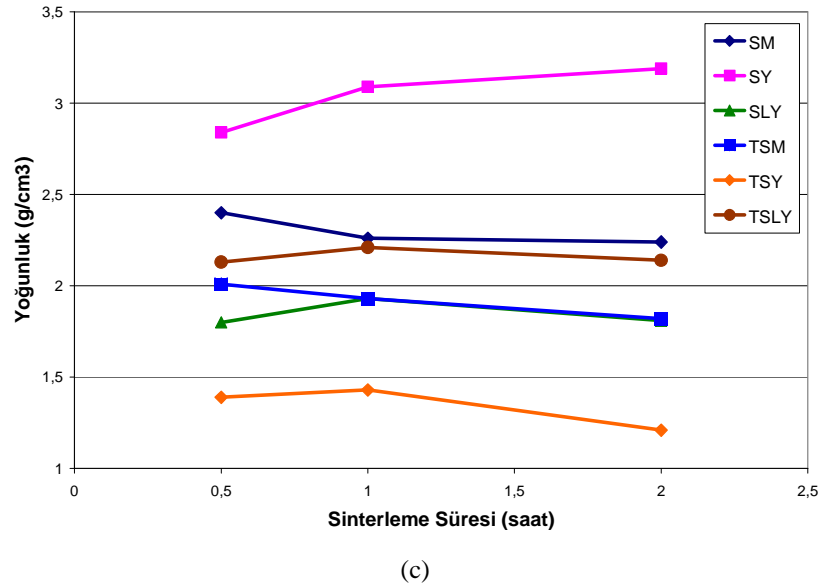


(a)



(b)

Şekil 4.43. Şerit döküm ile şekillendirilen numunelerin (a)1650°C’de (b) 1700°C’de ve (c) 1750 °C’de sinterlenmeleri sonucunda katkı elemanlarının yoğunluğa etkileri



Şekil 4.43. (devam) Şerit döküm ile şekillendirilen numunelerin (a)1650°C'de (b) 1700°C'de ve (c) 1750 °C'de sinterlenmeleri sonucunda katkı elemanlarının yoğunluğa etkileri

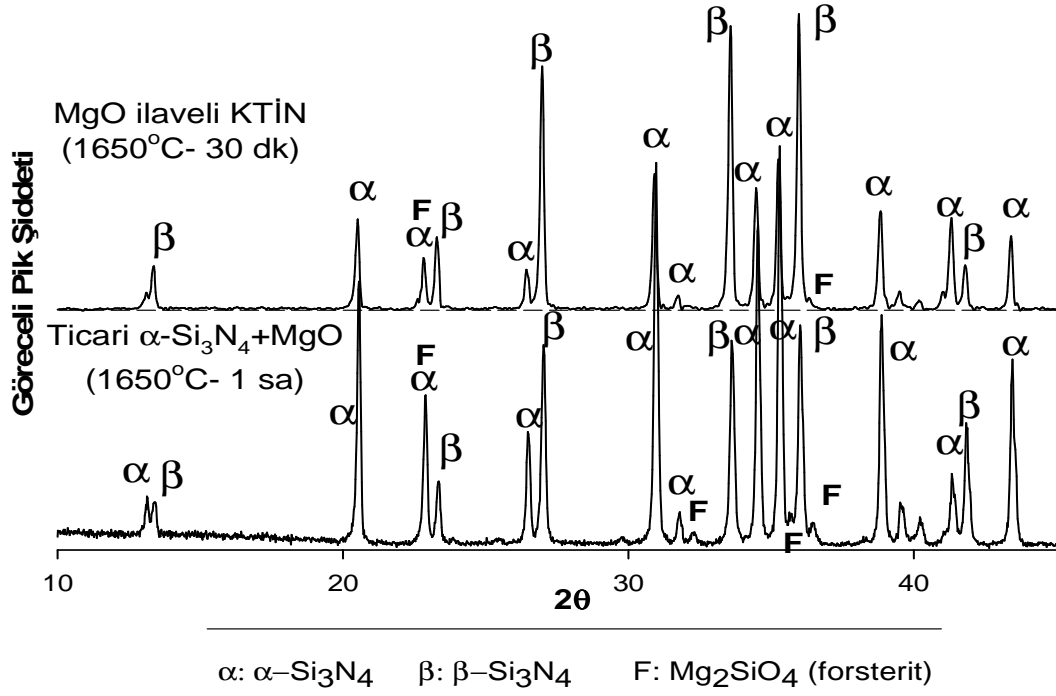
4.3.2. X-Işınlari difraksiyon analizi (XRD)

%5 MgO, %5 Y₂O₃ ve %5 Li₂O-%5 Y₂O₃ ilaveli SiO₂ hammaddesinden karbotermal indirgeme ve nitrürleme ile Si₃N₄ tozlarının üretilmesi ve elde edilen tozlara uygulanan analizler ve ticari tozlarla ilgili yapılan değerlendirmeler önceki bölümlerde anlatılmaktadır. Üretilen tozlar CIP ve şerit döküm yöntemleri ile şekillendirilmiş sonrasında da basınçsız sinterleme yöntemi ile farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmişlerdir. Sinterlenen numunelerin sinter sonrası faz dönüşümlerinin görülebilmesi için yapılan XRD analizleri ve değerlendirilmeler ise bu bölümde verilmektedir.

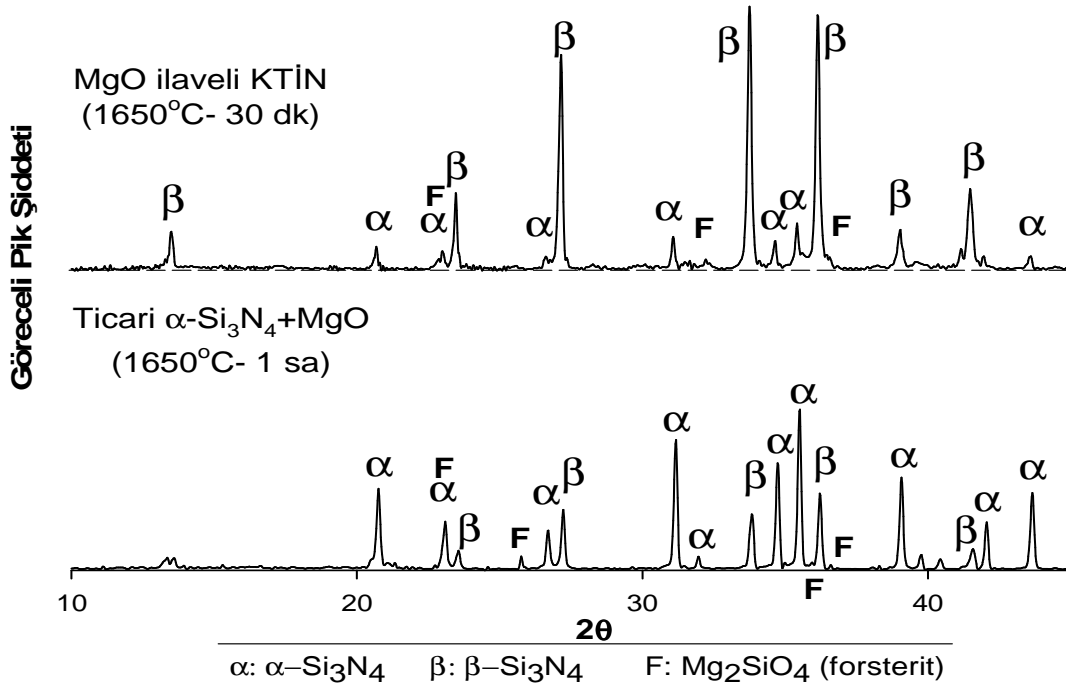
Şekil 4.44'de SM₅₀ ve TSM kodlu numunelerin CIP ile şekillendirilip sinterlenmesi sonrasında yoğunluk değerlerinden optimum olarak belirlenen şartlara sahip tozların XRD analizleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Şekil 4.44 incelendiğinde CIP ile şekillendirildikten sonra SM₅₀ kodlu sistemin 1650°C'de 30 dk sinterlenmesi sonucunda, TSM kodlu numunenin ise 1650°C'de 1 saat sinterlenmesi sonucundaki XRD analizleri karşılaştırıldığında, ticari tozda α fazının β fazına dönüşümünün daha az olduğu yani dönüşmemiş α fazı miktarının daha çok olduğu görülmektedir. Ayrıca her iki numunede de Mg₂SiO₄ (forsterit) fazı görülmektedir. TSM kodlu

numunede bir miktar camsı fazın varlığı dikkat çekmektedir. Bu camsı fazın Si_3N_4 taneleri arasında bulunan ve sinterleme katkı elemanları nedeniyle sıvı faz sinterlemesinden kaynaklanan amorf ikincil fazlardan oluştuğu bilinmektedir [145, 146]. Sinterleme sırasında oluşan sıvı fazın soğuma sırasında tane sınırlarında ince bir film tabakası olarak veya tanelerin kesişme bölgelerinde kristallenmesi istenmektedir. Sinterleme sonrasında yapıda oluşan amorf fazın mekanik özellikleri etkilediği bilinmektedir [147, 148]. KTİN ile üretilen tozlarda ise bu amorf oluşumun görülmemesi bir avantaj olarak değerlendirilmektedir.

Şekil 4.45'e bakıldığında SM_{50} ve TSM kodlu numunelerin şerit döküm ile şekillendirilip sinterlenmeleri sonrasındaki XRD analizleri görülmektedir. Burada da yine her iki numunede de forsterit fazına ait pikler mevcuttur. Literatürde Si_3N_4 'ün MgO ile sinterlenmesinde yoğunlaşmaya yardımcı silikaca zengin bir sıvı oluştuğu ve soğuma sırasında bu sıvının camlaşarak tane sınırlarında konumlandığı belirtilmiştir. Daha sonra ayrıca bir ısıtma işlemi camdan forsterit kristallendirilmektedir [149]. Bu çalışma kapsamında üretilen numunelerde forsterit fazı ikinci bir işleme gerek olmaksızın kendiliğinden oluşmaktadır. Ayrıca KTİN ile üretilen tozun β fazı miktarının daha fazla olduğu görülmektedir. Amorf herhangi bir fazın varlığı ise görülmemektedir. Şekil 4.44 ile karşılaştırıldığında pik şiddetlerinden $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümünün (SM_{50} kodlu numunenin) şerit döküm yönteminde çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu numune sinter öncesinde (KTİN sonrasında) Si_3N_4 ve Mg_2SiO_4 fazlarını içermektedir (Şekil 4.18). TSM kodlu numune de ise başlangıçta sistemde sadece Si_3N_4 ve MgO bulunmaktadır. Dolayısıyla KTİN ile üretilen tozlarda sinterlemeye yardımcı olacak olan eleman forsterit iken ticari tozda MgO'tir. Bu durumda sinterleme sırasında oluşan sıvı fazın özellikleri birbirinden farklı olacaktır. Bu durum KTİN işlemi ile üretilen tozların sinterlenmesi sırasında oluşan sıvı fazın viskozitesinin daha düşük olduğu, dolayısı ile sıvı fazın α tanelerini daha rahat ıslattığı ve bu şekilde β fazı dönüşümünün daha kolay gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır.

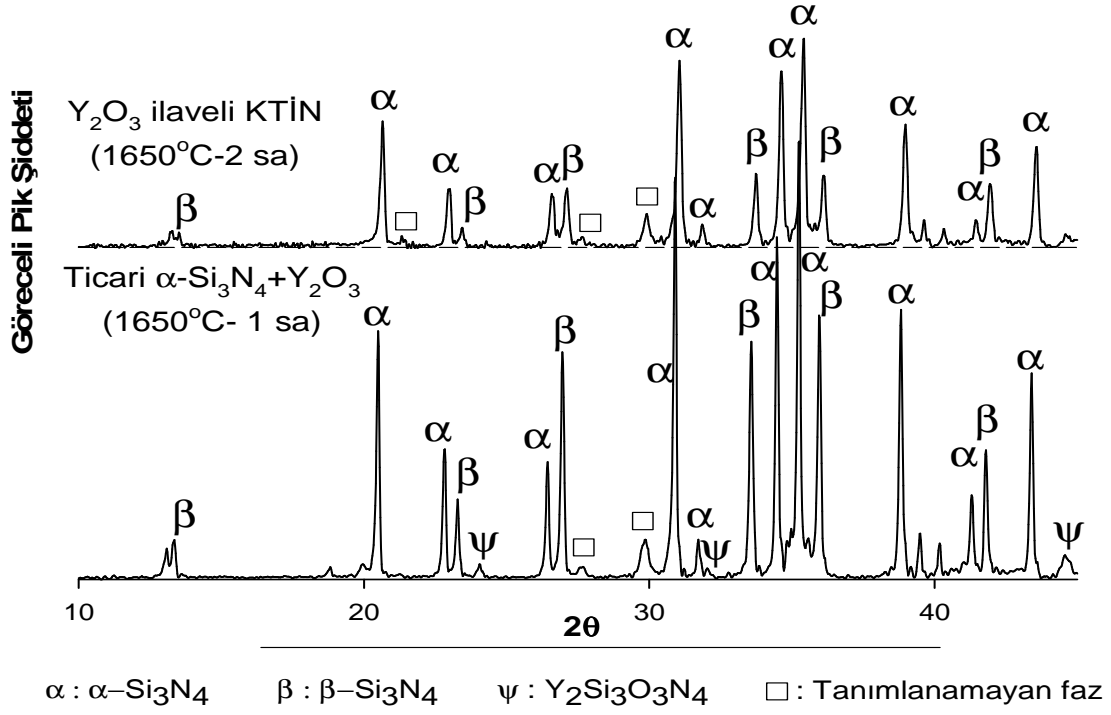


Şekil 4.44. SM₅₀ ve TSM kodlu numunelerin CIP ile şekillendirildikten sonra sinterlenmesi sonucunda elde edilen XRD analizleri

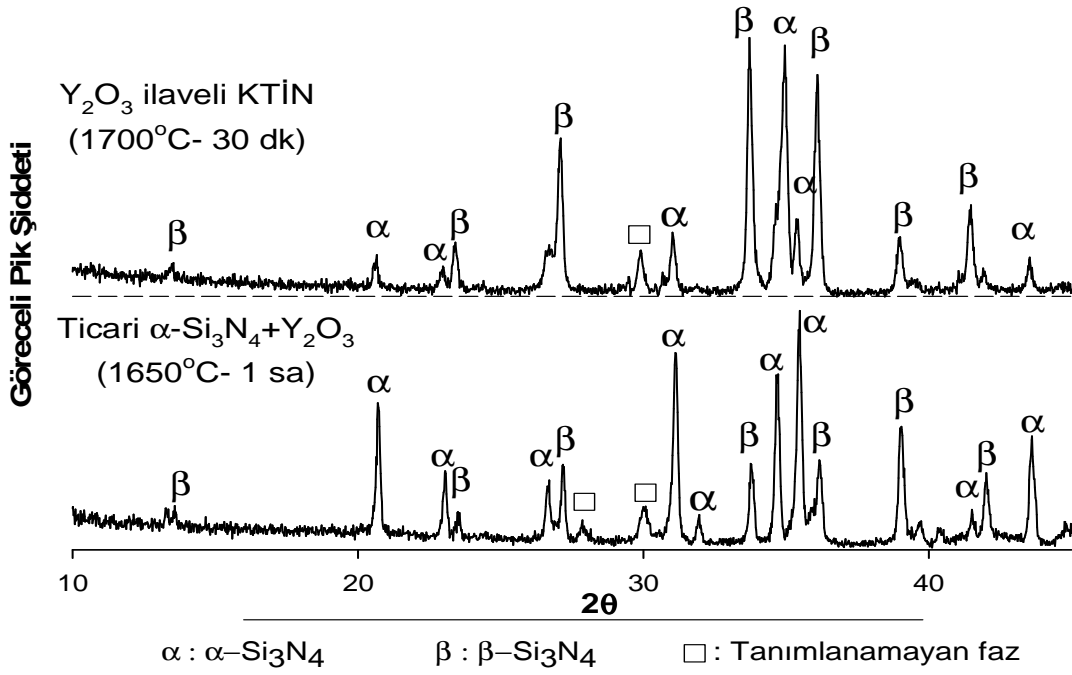


Şekil 4.45. SM₅₀ ve TSM kodlu numunelerin şerit döküm ile şekillendirildikten sonra sinterlenmesi sonucunda elde edilen XRD analizleri

Şekil 4.46'da SY₇₅ ve TSY kodlu numunelerin CIP ile şekillendirme ve sinterleme sonrasında elde edilen XRD analizleri verilmiştir. Her iki numunede de tanımlanamayan kristalin faz(lar) belirlenmiştir. Sinterleme sırasında oluşan sıvı faz soğuma sonrasında kristallenmiş ve XRD analizlerinde tanımlanamayan fazlar şeklinde görülmüştür. Bu tanımlanamayan fazların muhtemelen bazı yitrium silikat yapılara ait olabileceği düşünülmektedir. Bu tanımlanamayan fazlar Şekil 4.47'de verilen aynı numunelerin şerit döküm ile şekillendirilip sinterlemesi sonrasında elde edilen XRD analizlerinde de görülmektedir. Sinterleme yardımcısı olarak Y₂O₃'ün kullanılması refrakter özellikli oksinitrürlerin oluşumunu, kristalize edilebilen camsı fazların üretimini ve katı çözeltilinin içine girerek yüksek sıcaklık özelliklerini düşüren empürütelerin minimize edilmesini sağlayarak Si₃N₄'ün yüksek sıcaklık mukavemetini artırır. Bununla beraber Si₃N₄-Y₂O₃ sisteminin performansını sınırlayan, oksitleyici koşullar altında ara sıcaklıklarda malzeme azalmasıdır. Bunun için termal kararsızlık problemlerine neden olan fazların oluşmasından kaçınmak gereklidir. Bu fazlar Y₂Si₃O₃N₄ (N-melilit), YSiO₂N (K- fazı), Y₄Si₂O₇N₂ (J- fazı) ve Y₁₀Si₇O₂₃N₄ (H- fazı)'dır [150]. Bu çalışma kapsamında, %5 Y₂O₃ katılarak KTİN işlemleri ile üretilen tozların sinterlenmesi sonucunda elde edilen ürünlerin XRD analizlerinde bu fazlara rastlanmamış olması bir avantaj olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca bir önceki bölümde anlatıldığı gibi üretilen ve karşılaştırılması yapılan ticari ürünler arasında en yüksek yoğunluk değeri 3,20 g.cm⁻³ ile SY₇₅ kodlu numuneden elde edilmiştir. Yüksek yoğunluk elde edildiği halde XRD analizlerinde $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünün tam olarak gerçekleşmemiş olduğu görülmektedir. Burada sinterleme sırasında oluşan sıvı faz α fazını büyük oranda çözüp yoğunlaşmayı sağlamış fakat β fazının çökmesi tam olarak gerçekleşmemiştir. Bunun nedeninin SY kodlu numunede sinter öncesi (KTİN sonrası) yeterli miktarda β fazının (Şekil 4.19) bulunmayışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Dönüşümün tam olarak gerçekleşebilmesi için başlangıç Si₃N₄ tozlarının çekirdekleştirici olarak görev yapan β fazını belli oranlarda içermesi gerekmektedir [151].

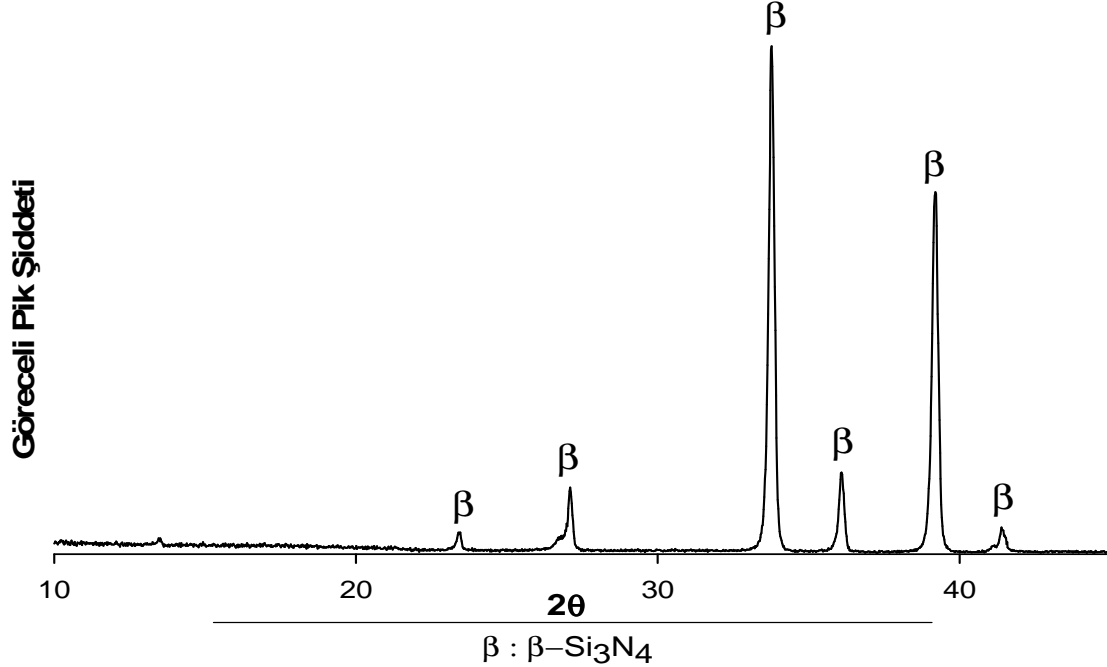


Şekil 4.46. SY₇₅ ve TSY kodlu numunelerin CIP ile şekillendirildikten sonra sinterlenmesi sonucunda elde edilen XRD analizleri



Şekil 4.47. SY₇₅ ve TSY kodlu numunelerin şerit döküm ile şekillendirildikten sonra sinterlenmesi sonucunda elde edilen XRD analizleri

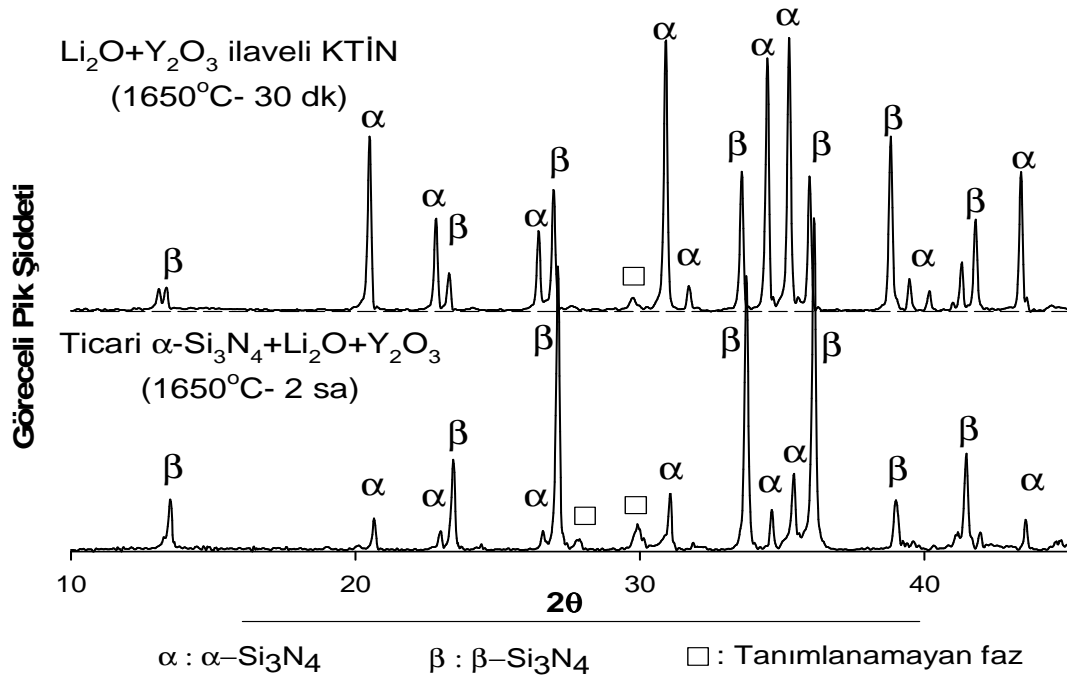
Ayrıca dönüşümün tam olarak gerçekleşmemesi sinterleme süresinin kısa olmasından da kaynaklanmaktadır. Bunun görülebilmesi açısından en yüksek yoğunluk değerinin ($3,20 \text{ g.cm}^{-3}$) elde edildiği SY₇₅ kodlu numunenin şerit döküm ile şekillendirildikten sonra daha uzun süre (2 saat) sinterlenmesi ile elde edilen numunenin faz yapısına bakmak yararlı olacaktır (Şekil 4.48). Burada sinterleme süresinin uzamasıyla $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümünün tam olarak gerçekleştiği görülmektedir. Bununla birlikte, daha kısa sinterleme süresi (30 dk) ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.48), Şekil 4.47'deki numunenin amorf faz miktarında sinterleme süresinin artmasıyla bir azalmanın da olduğu görülmektedir. Ancak 1700°C 'de 2 saat sinterlenen numunede dönüşümün tam olarak gerçekleşmiş olmasına karşın 30 dk sinterlenen numuneye göre yoğunluğu daha düşük olmuştur ($3,02 \text{ g.cm}^{-3}$). Yoğunlukta meydana gelen bu düşmenin, basınçsız sinterlemenin tipik özelliği gereği yapıda bulunan kararsız fazların sinter süresinin uzaması ile kararsızlıklarının arttığı ve yapıyı kısmen terk etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



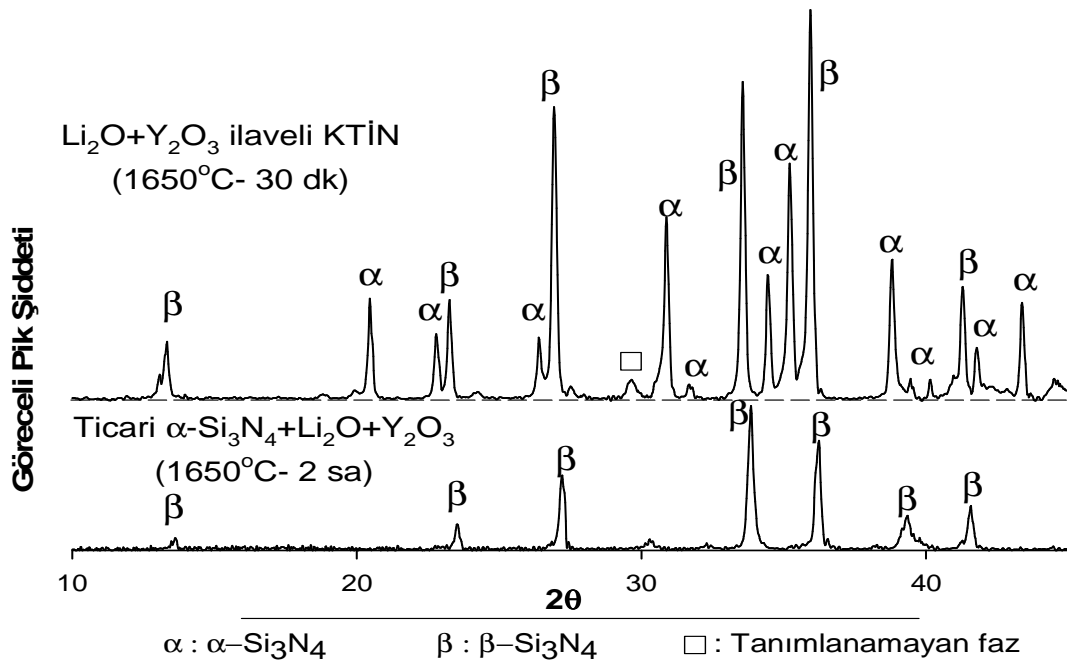
Şekil 4.48. Şerit döküm ile şekillendirilen SY₇₅ kodlu numunenin 1700°C 'de 2 saat sinterlenmesi sonrasında elde edilen XRD analizi

Şekil 4.49’da SLY₇₅ ve TSLY kodlu numunelerin (Tablo 4.2) CIP ile şekillendirilip sinterlenmesi sonucunda elde edilen XRD analizleri, Şekil 4.50’de ise aynı numunelerin şerit döküm ile şekillendirilip sinterlenmesi sonucunda elde edilen XRD analizleri verilmektedir. Her iki grup numunede de önceki sisteme (Şekil 4.46 ve 4.47) benzer şekilde tanımlanamayan fazlar görülmektedir. Dolayısı ile bu durum tanımsız piklerin bazı yitrium silikat fazlarına ait olduğunu düşündürmektedir. Yapıda bulunan Li₂O’nun ise sıvı fazın oluşmasında rol oynayarak amorf tane sınırı fazını meydana getirdiği düşünülmektedir [152]. Bu numunelerin arasında (SLY₇₅ ve TSLY kodlu sistemlerde) en yüksek yoğunluğa (2,94 g.cm⁻³) sahip olan ürünler KTİN işlemi ile üretilen ve şerit döküm ile şekillendirilen parçalardır. Ancak $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünün tam olarak gerçekleştiği numune ise Şekil 4.50’de verilen TSLY kodlu olan ve şerit döküm ile şekillendirilendir. Bu numunede dönüşüm tam olarak gerçekleşmesine karşın yoğunluk 2,86 g.cm⁻³’de kalmıştır. Bunun nedeni SLY₇₅ kodlu numunede sinterleme öncesinde yapıda LiYO₂ fazı mevcut iken, TSLY kodlu numunede ise yapıda Li₂O ve Y₂O₃ bulunmasıdır.

Sinter katkısı olarak Si₃N₄’e LiYO₂ ve Li₂O-Y₂O₃ ilaveleri yapıldığında; yoğunlaşma LiYO₂ ilaveli sistemde daha iyiyken bu davranışının tersine, α - β faz dönüşümü Li₂O+Y₂O₃ sisteminde daha hızlı gerçekleşmektedir. Li₂O+Y₂O₃ sisteminde, ara sıcaklıklarda Si₃N₄’ün bozulmasındaki artışa ve çözünme-difüzyon-çökme kademelerinde hızlanmaya önderlik eden Li₂O’ca zengin sıvının viskozitesi bölgesel olarak azalmaktadır. LiYO₂ sisteminde ise sıvının homojenliği β -Si₃N₄ dönüşümünün tamamlanmasının daha ağır olmasına neden olmaktadır. Li₂O-Y₂O₃ karışımını içeren numunelerde sıvı fazın heterojenliğinden dolayı sinterleme davranışında farklılıklar meydana gelmektedir. SiO₂-Li₂O sisteminde ergime 1255°C’de SiO₂-Y₂O₃ sisteminde ise 1650°C’de gerçekleşmektedir. Li₂O-Y₂O₃ sisteminde likidüs sıcaklığı 1350°C’dir. Li₂O-SiO₂ sistemindeki düşük ergime noktası Li₂O-Y₂O₃ grubunda Li₂O’ca zengin bir sıvı oluşmasına neden olur ve bölgesel olarak farklılıklar meydana gelmektedir. Buna karşın, LiYO₂ kompozisyonunun ergimesiyle oluşan sıvı faz Li₂O ve Y₂O₃’ün eşit molar oranları ile homojendir [39]. Dolayısıyla bu bilgiler KTİN ile üretilen SLY₇₅ kodlu numunenin yoğunluğunun TSLY kodlu numuneden daha yüksek, ancak $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümünün daha az olmasını açıklamaktadır.



Şekil 4.49. SLY₇₅ ve TSLY kodlu numunelerin CIP ile şekillendirildikten sonra sinterlenmesi sonucunda elde edilen XRD analizleri



Şekil 4.50. SLY₇₅ ve TSLY kodlu numunelerin şerit döküm ile şekillendirildikten sonra sinterlenmesi sonucunda elde edilen XRD analizleri

Genel olarak basınçsız ortamlarda Si_3N_4 'de $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümünün tamamen 1750°C 'de gerçekleştiği ve sinter katkısı olarak ilave edilen metal oksitlerin çeşidine ve miktarına göre de değişiklik göstermekte olduğu bilinmektedir [153]. Bu çalışma kapsamında yapılan sinterleme işlemlerinde en yüksek yoğunluk değerleri 1650 ve 1700°C 'lerde elde edildiğinden dolayı bu sıcaklıklardaki XRD analizlerinde dönüşümlerin tamamlanmadıkları görülmektedir.

4.3.1.1. X-Işınları difraksiyon analizi ile faz miktarlarının hesaplanması

SiO_2 hammaddesine %5 MgO, %5 Y_2O_3 ve %5 Li_2O -%5 Y_2O_3 ilaveleriyle gerçekleştirilen farklı sıcaklıklardaki KTİN işlemlerinden sonra elde edilen tozların şekillendirilip sinterlenmesi sonrasındaki XRD analizlerinden yola çıkılarak ürünlerin (ağ.) % β miktarları hesaplanmıştır. Bu sayede toz ürünlerin % dönüşüm miktarları belirlenerek kendi aralarında karşılaştırma yapılmıştır. Şekillendirme yöntemine bağlı olarak sinterlenmiş ürünlerin içerdiği (ağ.) % β miktarları Tablo 4.4'de ve grafik olarak Şekil 4.51'de verilmiştir. Burada optimum sinterleme koşullarında KTİN ile üretilen SM₅₀, SY₇₅, SLY₇₅ ve ticari TSM, TSY ve TSLY kodlu sistemlerin (ağ.) % β miktarları görülmektedir.

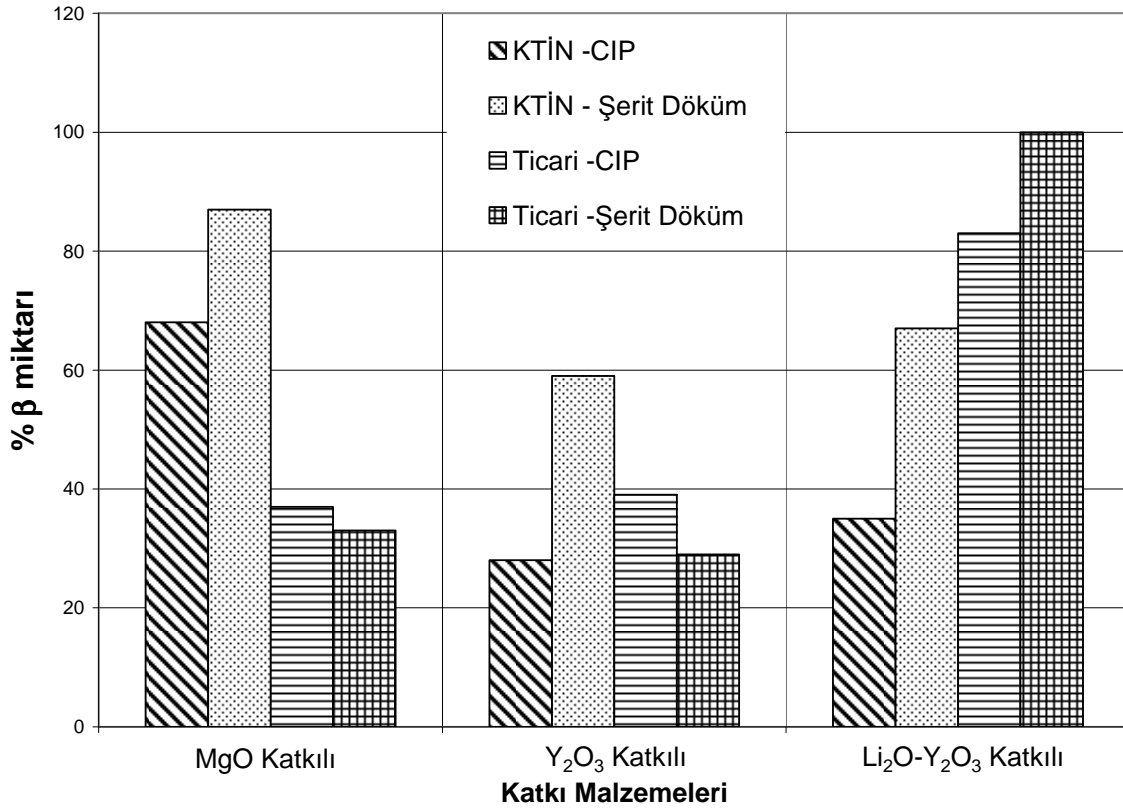
Tablo 4.4. %5 MgO, %5 Y_2O_3 ve %5 Li_2O -%5 Y_2O_3 katkılı numunelerin sinter sonrası (ağ.) % β fazı miktarları

Malzeme	Katkılı Si_3N_4 (CIP)	Katkılı Si_3N_4 (Şerit Döküm)	Ticari α - Si_3N_4 + Katkı (CIP)	Ticari α - Si_3N_4 + Katkı (Şerit Döküm)
MgO	68	87	37	33
Y_2O_3	28	59	39	29
Li_2O - Y_2O_3	35	67	83	100

Şekil 4.51’de MgO katkılı sisteme bakıldığında en yüksek β miktarının KTİN ile üretilen ve şerit döküm ile şekillendirilen numuneye ait olduğu görülmektedir. Ticari ürünlerde dönüşüm düşük düzeyde gerçekleşmiştir. Diğer bir ifade ile KTİN ile üretilen ürünlerde dönüşüm daha iyi olmuş ve yüksek oranda $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü gerçekleşmiştir. Dolayısıyla bu çalışma kapsamında üretilen MgO katkılı sistemden KTİN ile üretilen Si_3N_4 tozları ticari tozlara göre daha düşük sıcaklık ve sürede sinterlenebilmektedirler.

Y_2O_3 katkılı sistem incelendiğinde dönüşümün genel olarak tüm numunelerde düşük kaldığı görülmekle birlikte yine en yüksek dönüşüm miktarının KTİN ile üretilen ve şerit döküm ile şekillendirilen ürünlerde gerçekleştiği görülmektedir. Bir önceki bölümde belirtildiği üzere en yüksek yoğunluk değerini ($3,20 \text{ g.cm}^{-3}$) de bu ürün grubu sağlamıştır. Ticari tozların dönüşüm miktarının az olması ve sinter sonrasında elde edilen yoğunluk değerinin ($2,79 \text{ g.cm}^{-3}$) düşük olması bu sıcaklık ve sürede sinterlemenin yetersiz olduğunu göstermektedir. Bunun nedeninin sinterleme sırasında sistemde oluşan sıvı fazın yeterli olmadığı veya α tanelerini tam olarak ıslatmadığı, bunun için de α fazının sıvı faz içinde yeterli oranda çözünüp β fazına dönüşümün az olduğu düşünülmektedir. Yukarıdaki açıklamalar kapsamında KTİN ile üretilen Y_2O_3 katkılı sistem ticari tozlara göre daha iyi sinterlenmekte ve sinterlenmenin sonucunda oldukça yüksek yoğunluklara ulaşmaktadır.

Şekilde (4.51) $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3$ katkılı sistemde KTİN ile üretilen tozların sinterleme sonrasındaki β fazı miktarı ticari tozlara göre oldukça düşük kalmıştır. Ayrıca ticari tozların şerit döküm ile şekillendirilmesi sonucunda elde edilen XRD analizinde α fazı tamamen β fazına dönüşmüştür. Bununla birlikte, ticari tozlarda en yüksek yoğunluk değeri 2 saatte elde edilirken KTİN ile üretilen tozlarda 30 dk’da elde edilmiştir. Bu arada ticari tozlarda daha uzun bekleme süresi dönüşüm yüzdesini arttırmış olabilir.



Şekil 4.51. KTİN ile üretilen %5 MgO, %5 Y₂O₃ ve %5 Li₂O- %5 Y₂O₃ katkılı sistemlerin şekillendirme ve sinterleme sonrası (ağ.) %β miktarlarının ticari ürünler ile karşılaştırılması

KTİN ile üretilen Si₃N₄ tozlarının ticari olanlarla karşılaştırmalı analizleri ile sinter davranışları ve sinter sonrası faz yapıları hakkında ulaşılabilen kaynaklarda (literatürde) kapsamlı bir çalışma bulunmamaktadır. Bu açıdan mevcut çalışma literatür için değerli bilgiler ortaya koymaktadır.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

1. K-feldspat hammaddesi kullanılarak 1400°C'de 4 saat süre ile yapılan KTİN işlemleri sonrasında α -Si₃N₄ üretilbileceği gösterilmiştir. Fakat yapıda camsı faz oluşumları da gözlemlenmiştir. Benzer şartlar altında sıcaklığın yükseltilmesi ile (1475°C) Si₃N₄'ün yanında β -SiAlON dönüşümü de gerçekleştirilmiş ve ayrıca bu dönüşüme bağlı olarak camsı faz miktarında büyük oranda azalma görülmüştür.

2. Üretilen Si₃N₄'ün SEM görüntülerinden, yapıda daha çok eş eksenli ve küresel şekilde aglomere olmuş tanelerin olduğu gözlenmiştir. EDS analizinde ise, XRD analizinde belirlenen α -Si₃N₄ fazına ait Si ve N elementleri ve bunun yanında K-feldspatın yapısında bulunan K₂O, Al₂O₃ ve SiO₂'dan kaynaklandığı düşünülen amorf yapıya ait K ve Al elementleri ile birlikte yapıda Si, O ve N elementleri görülmüştür.

3. K-feldspatın 1475°C'de 4 saat süreyle N₂ atmosferinde gerçekleştirilen KTİN işlemi sonrasında elde edilen tozlara ait SEM görüntülerinden yapıda lifsi, çubuksu, yünsü ve küresel şekilde aglomere olmuş partiküllerin olduğu görülmüştür. Bu yapılar üzerinden gerçekleştirilen EDS analizleri tanelerin Si, Al, O ve N elementlerinden oluştuğunu göstermiştir. EDS analizinin farklı bölgelerde tekrarlanmasına karşın Si₃N₄ ve SiAlON fazlarına ait olduğu düşünülen Si, Al, O ve N elementleri dışında hammaddede mevcut K elementine rastlanmamıştır. Yüksek sıcaklığın yapıda mevcut K'lu bileşikleri kararsız kıldığı ve eksoz gazları ile sistemden atıldığı sonucuna varılmıştır.

4. MgO'in SiO₂ hammaddesine KTİN prosesi öncesi %5 oranında ilave edilmesinin Si₃N₄ üretimini olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Diğer bir deyişle karbotermal

indirgeme ve nitrürleme işlemi MgO ilavesi sonrası katkısız sistemlerle mukayese edildiğinde daha düşük sıcaklıkta ve sürede gerçekleşmiştir (1450°C-3 saat). MgO katkılı sistemin KTİN işlemi sonrası elde edilen tozlara yapılan SEM çalışmalarında esas olarak iki farklı tane morfolojisi tespit edilmiştir. Birincisi mikron altı (200 nm civarı) boyutta kalınlığa sahip uzun çubuksu taneler, ikincisi ise mikron altı boyutta eş eksenli tanelerdir. MgO katkılı sistemin EDS analizinde yapıda olduğu XRD analizi ile tespit edilen forsterit ve Si_3N_4 fazlarına ait Si, N, Mg ve O elementleri belirlenmektedir.

5. %5 Y_2O_3 ilavesi de MgO'te olduğu gibi benzer şekilde Si_3N_4 tozlarının KTİN prosesi ile eldesinde olumlu sonuçlar vermiştir. Hammaddeye KTİN öncesi Y_2O_3 ilavesi ile yapının tamamına yakınının $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e dönüştüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ dışında son üründe çok az miktarda $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazı ile birlikte $\text{Y}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$ ara fazı da oluşmuştur. Y_2O_3 ilaveli hammaddenin Si_3N_4 'e dönüşüm sıcaklığı 1475°C olarak tespit edilmiştir. Y_2O_3 katkılı hammadde Si_3N_4 'e dönüşümü için 3 saatlik reaksiyon süresinin yeterli olduğu görülmüştür. Ürünler üzerinde yapılan SEM çalışmalarında farklı morfolojilere sahip düzensiz şekilli partiküller, eş eksenli taneler ve uzun çubuksu yapılar görülmektedir. Uzun çubuksu tanelerin kalınlığının yaklaşık olarak 230-110 nm civarı olduğu gözlenebilmektedir. Y_2O_3 ilaveli sistemde XRD analizlerinde belirlenen Si_3N_4 ve $\text{Y}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$ fazlarına ait Si, N, O ve Y elementleri EDS analizinde görülerek bu fazların oluştuğunu teyit etmektedir.

6. %5 Li_2O ve %5 Y_2O_3 içeren sistem ise 1450 ve 1475°C'lerde 3'er saat KTİN işlemine tabi tutulmuştur. Sonuçta 1475°C'de 3 saatlik işlem sonrası Si_3N_4 eldesi ile birlikte bazı ara fazlar (LiYO_2 ve $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) oluşmuştur. Li_2O ve Y_2O_3 katkılı sistemde de yapı çubuksu uzamış tanelerle katmerli eş eksenli tanelerden oluşmaktadır. Yapının EDS analizinde, XRD analizlerinden belirlenen fazlara ait Si, N, O ve Y elementleri görülmektedir.

7. Optimum şartlarda elde edilen ürünlerin toz özelliklerinin tespiti için spesifik yüzey alanı ve tane boyut dağılımı analizleri yapılmıştır.

8. Si_3N_4 'e başarılı bir şekilde dönüştüğü düşünülen ürünlerin sinterlenebilirlik testleri gerçekleştirilmiştir. Soğuk izostatik presle ve şerit döküm yöntemiyle şekillendirilen numuneler sinterlenebilirliklerinin ve yoğunluklarının tespiti için farklı sürelerde ve sıcaklıklarda sinterleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Numunelerin CIP ve şerit döküm yöntemi ile şekillendirilip sinterlenmesi sonrasında en yüksek yoğunluk değerleri sırasıyla; SM_{50} kodlu numunenin $2,80\text{-}2,66 \text{ g.cm}^{-3}$, SY_{75} kodlu numunenin $2,55\text{-}3,20 \text{ g.cm}^{-3}$, SLY_{75} kodlu numunenin $2,71\text{-}2,94 \text{ g.cm}^{-3}$, TSM kodlu numunenin $2,84\text{-}2,97 \text{ g.cm}^{-3}$, TSY kodlu numunenin $2,90\text{-}2,79 \text{ g.cm}^{-3}$ ve TSLY kodlu numunenin $2,87\text{-}2,86 \text{ g.cm}^{-3}$ olarak belirlenmiştir.

9. SM_{50} kodlu numunenin şekillendirme sonrasında belirlenen optimum sinterlenme şartları 1650°C -30 dk'dır. TSM kodlu numunenin optimum şartları ise 1650°C -1 saat olarak belirlenmiştir. Her iki grup numunede de sinterlenme sonrası XRD analizlerinde forsterit fazına rastlanmıştır.

10. SY_{75} kodlu numunenin CIP ile şekillendirilip sinterlenmesi sonucunda optimum sinter şartları 1700°C 'de 2 saat olarak, şerit döküm ile şekillendirilmesi sonucunda ise 1700°C 'de 30 dk olarak belirlenmiştir. TSY kodlu numunenin her iki şekillendirme yönteminde de optimum sinterleme şartları 1650°C 'de 1 saat olarak tespit edilmiştir.

11. SLY_{75} kodlu numunenin şekillendirme sonrası belirlenen optimum sinterleme şartları 1650°C -30 dk'dır. TSLY kodlu numunenin optimum sinter şartları ise 1650°C -2 saat olarak belirlenmiştir.

12. SM_{50} kodlu numunenin sinterlenmesi sonucunda CIP ile şekillendirilende % 68 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazı, şerit döküm ile şekillendirilende % 87 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazı içerdiği, SY_{75} kodlu numunenin sinterlenmesi sonucunda CIP ile şekillendirilende % 28 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazı, şerit döküm ile şekillendirilende % 59 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazı içerdiği, SLY_{75} kodlu numunenin sinterlenmesi sonucunda CIP ile şekillendirilende % 35 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazı, şerit döküm ile şekillendirilende % 67 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazı içerdiği hesaplanmıştır.

13. Ticari tozlardan üretilen katkılı numunelerin sinterleme sonrası hesaplanan % β fazı miktarları ise şöyledir; TSM kodlu numunede CIP 37, şerit döküm 33, TSY kodlu numunede CIP 39, şerit döküm 29 ve TSLY kodlu numunede ise CIP 83 ve şerit döküm için ise 100'dür.

5.2. Öneriler

1. SiO₂'ye yapılan ilavelerin (MgO, Y₂O₃ ve Li₂O) miktarları artırılabilir, farklı katkılar (Al₂O₃, CaO, CeO₂,...) ilave edilebilir veya ilave edilen katkıların ikili ve üçlü kombinasyonlarının KTİN prosesinde Si₃N₄ üretimi üzerine etkileri incelenebilir.

2. Toz hazırlama aşamasında karıştırma işlemleri farklı ortamlarda (yaş karıştırma, yüksek enerjili bilyalı karıştırma,...) yapılabilir ve bunların KTİN prosesi ve sinter sonrası Si₃N₄ yapılar üzerine etkileri incelenebilir.

3. Bu çalışma kapsamında üretilen ürünlerin şekillendirilmesinde CIP ve şerit döküm yöntemleri tercih edilmiş ve farklı sonuçlar elde edilmiştir. Dolayısıyla farklı şekillendirme yöntemleri kullanılarak nihai ürünün yoğunluğu üzerine etkileri incelenebilir.

4. Bu çalışmada ucuz ve basit bir yöntem olan basınçsız sinterleme yöntemi tercih edilmiştir. Yapılacak başka çalışmalarda sinterleme işlemleri için HP, HIP veya GPS gibi farklı sinterleme yöntemleri kullanılarak ürünlerin yoğunluk davranışları incelenebilir.

5. Sinterleme sonrası elde edilen ürünlere mekanik testler (sertlik, kırılma tokluğu, ...) uygulanarak üretilen malzemelerin kullanım alanları belirlenebilir.

6. Yapılan çalışmalarda indirgeyici ve/veya nitrürleyici olarak farklı karbon (metan gazı gibi) ve/veya azot kaynakları (amonyak gibi) kullanılabilir.

7. Çalışmalar statik ve yüklemeli tip fırınlarda gerçekleştirilmiştir. Bundan sonraki çalışmalar için sürekli beslemeli ve dinamik sistemler tasarlanarak KTİN prosesinin etkinliği daha da arttırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] ROSENFLANZ, A., “Silicon Nitride and Sialon Ceramics”, Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 4: pp. 453-459, 1999
- [2] ÖZDEMİR, Ö., ZEYTİN, S., İPEK, M., “Kesici Takım Malzemeleri”, <http://www.mmo.org.tr>, siteye son giriş: 31.07.2009
- [3] ZHU, X., ZHOU, Y., HIRAO, K., “Effects of Processing Method and Additive Composition on Microstructure and Thermal Conductivity of Si₃N₄ Ceramics”, Journal of the European Ceramic Society, vol 26, pp. 711-718, 2006
- [4] RICHESON, D., W., “Modern Ceramic Engineering”, Third Edition, 2006
- [5] HOFFMANN, M., J., PETZOW, G., “Tailored Microstructures of Silicon Nitride Ceramics”, Pure & Appl. Chem., vol. 56, pp. 1807-1814, 1994
- [6] CARRASQUERO, E., BELLOSI, A., STAIA, M., H., “ Characterization and Wear Behaviour of Modified Silicon Nitride”, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, vol. 23, pp. 391-397, 2005
- [7] ÇALIŞKAN, F., “Çanakkale Kaolen Kil Mineralinin Teknoloji Seramiğine Dönüşüm Potansiyelinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, SAÜ, 2005
- [8] The A to Z Journal of Materials Online: “Sintered Silicon Nitride”, <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=260>, Siteye son giriş: 01.08.2009
- [9] KROKE, E., SCHWARZ, M., “ Novel Group 14 Nitrides”, Coordination Chemistry Reviews, vol. 248, pp. 493-532, 2004
- [10] SHUBA, R., “ Relationship Between Chemistry, Microstructure and Mechanical Properties of α -SiAlON”, Materials Science, Pennsylvania University, Ph.D Thesis, 2005
- [11] CARTER, C., B., NORTON, M., G., “Ceramic Materials Science and Engineering”, Springer, pp. 113, 2007
- [12] REIDEL, R., “Handbook of Ceramic Hard Materials”, Wiley-VCH, 2004

- [13] HIRATA, T., AKIYAMA, K., MORIMOTO, T., “Synthesis of β -Si₃N₄ Particles from α -Si₃N₄ Particles”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 20, pp. 1191-1195, 2000
- [14] BECHER, P., F., PAINTER, G., S., SHIBATA, N., SATET, R., L., HOFFMANN, M., J., PENNYCOOK, S., J., “Influence of Additives on Anisotropic Grain Growth in Silicon Nitride Ceramics”, Materials Science and Engineering A, vol. 422, pp. 85-91, 2006
- [15] MATOVIC, B., “Low Temperature Sintering Additives for Silicon Nitride”, Max-Planck Institut für Metallforschung, Ph.D Thesis, Stuttgart, 2003
- [16] KURT, T., “Diyatomitten Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme Yoluyla Silisyum Nitrür Seramik Toz Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, 2002
- [17] MACKENZIE, K., J., D., SHEPPARD, C., M., OKADA, K., KAMESHIMA, Y., “Nitridation of Silicon Powder Studied by XRD, Si MAS NMR and Surface Analysis Techniques”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 19, pp. 2731-2737, 1999
- [18] RAKSHIT, J., DAS, P., K., “ Optimization of Time-Temperature Schedule for Nitridation of Silicon Compact on the Basis of Silicon and Nitrogen Reaction Kinetics”, Bulletin Materials Science, vol. 23 (4), pp. 249-253, 2000
- [19] DRESSLER, W., RIEDEL, R., “ Progress in Silicon Based Non-Oxide Structural Ceramics”, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, vol. 15, pp. 13-47, 1997
- [20] KINIKOĞLU, S., “İleri Teknoloji Seramik Malzemeleri”, Yıldız Teknik Üniversitesi, pp. 25-29, 1993
- [21] KUŞKONMAZ, N., “ Pirinç Kabuğundan Silisyum Nitrür Tozunun Sentezi”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1993
- [22] YANG, J., F., SHAN, S., Y., JANSSEN, R., SCHNEIDER, G., OHJI, T., KANZAKI, S., “Synthesis of Fibrous β -Si₃N₄ Structured Porous Ceramics Using Carbothermal Nitridation of Silica”, Acta Materialia, vol. 53, pp. 2981-2990, 2005
- [23] ALCALA, M., D., CRIADO, J., M., REAL, C., “Influence of The Experimental Conditions and The Grinding of The Starting Materials on The Structure of Silicon Nitride Synthesised by Carbothermal Reduction”, Solid State Ionics, vol. 141, pp. 657-661, 2001

- [24] ORTEGA, A., ALCALA, M., D., REAL, C., “Carbothermal Synthesis of Silicon Nitride (Si_3N_4): Kinetics and Diffusion Mechanism”, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 195, pp. 224-231, 2008
- [25] RAHMAN, I., A., “Preparation of Si_3N_4 by Carbothermal Reduction of Digested Rice Husk”, *Ceramics International*, vol 20, pp. 195-199, 1994
- [26] KURT, A., O., “Effects of Precursors on the Synthesis of Si_3N_4 Powders Formed by Carbothermal Reduction-Nitridation of Sepiolite”, PhD. Thesis, Institute of Materials Science and Technology, University of Manchester, 1998
- [27] KUŞKONMAZ, N., TOY, Ç., ADDEMİR, O., TEKİN, A., “ Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme ile Si_3N_4 Seramik Toz Sentezini Etkileyen Parametreler”, 7. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Ankara, cilt 1, pp. 587-599, 1993
- [28] ARIK, H., “Synthesis of Si_3N_4 by the Carbo-Thermal Reduction and Nitridation of Diatomite”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, pp. 2005-2014, 2003
- [29] KADİR, S., ARIK, H., “Sepiyolitten Si_3N_4 'e Dönüşüm Mekanizmaları”, *Tr. J. of Engineering and Environmental Science*, vol. 23, pp. 287-298, 1999
- [30] KURT, A., O., DAVIES, T., J., “ Synthesis of Si_3N_4 Using Sepiolite and Various Sources of Carbon”, *Journal of Materials Science*, vol 36, pp. 5895-5901, 2001
- [31] GÜREL, S., B., ZAMAN, A., ABİ, C., B., EMRULLAHOĞLU, Ö., F., “Antalya Ferrokrom Tesisi Baca Tozundan Silikon Nitrür Üretimi”, VI. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi, Bildiriler Kitabı, Sakarya, pp. 277-282, 2006
- [32] PENG, H., “Spark Plasma Sintering of Si_3N_4 Based Ceramics -Sintering mechanism-Tailoring microstructure-Evaluating properties”, Department of Inorganic Chemistry, Ph.D Thesis, Stockholm University, 2004
- [33] KUŞHAN, Ş., R., “ Si_3N_4 Başlangıç Tozlarının α - SiAlON Seramiklerinin Mikroyapısına Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eylül 2000
- [34] LEHNER, W., KLEEBE, H., J., ZIEGLER, G., “ Variation of Sintering Parameters at an Early Stage of Densification Affecting β - Si_3N_4 Microstructure”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, pp. 201-208, 2006

- [35] ARIK, H., “Sepiyolitten Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme Yoluyla Silisyum Nitrür (Si_3N_4) Seramik Toz Üretimi Parametrelerinin Araştırılması”, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Eğitimi Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi, , Mayıs 1996
- [36] BJORKLUND, H., FALK, K., L., RUNDGREN, K., WASEN, J., “ β - Si_3N_4 Grain Growth, Part I: Effect of Metal Oxide Sintering Additives”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 17, pp. 1285-1299, 1997
- [37] GÜNAY, V., “ Si_3N_4 Seramiklerin Sinterlenmesi”, 7. Uluslar arası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Ankara, cilt 1, pp. 717-722, 1993
- [38] WASANAPIARNPONG, T., WADA, S., IMAI, M, YANO, T., “ Effect of Post Sintering Heat Treatment on Thermal and Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramics Sintered with Different Additives”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 26, pp. 3467-3475, 2006
- [39] MATOVIC, B., RIXECKER, G., ALDINGER, F., “Pressureless Sintering of Silicon Nitride with Lithia and Yttria”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 24, pp. 3395-3398, 2004
- [40] ZHU, X., SAKKA, Y., ZHOU, Y., HIRAO, K., “Proceeing and Properties of Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride with Y_2O_3 - MgSiN_2 : Effects of Si Powder and Li_2O Addition”, Acta Materialia, vol. 55, pp. 5581-5591, 2007
- [41] LING, G., YANG, H., “Pressureless Sintering of Silicon Nitride with Magnesia and Yttria”, Materials Chemistry and Physics, vol. 90, pp. 31-34, 2005
- [42] YANG, H., YANG, G., YUAN, R., “Pressureless Sintering of Silicon Nitride with Magnesia and Ceria”, Materials Research Bulletin, vol. 33, pp. 1467-1473, 1998
- [43] HAITAO, Y., GUOTAO, Y., RUNZHANG, Y., “Vitrification and Devitrification of MgO During Sintering of Si_3N_4 - MgO - CeO_2 Ceramics”, Materials Chemistry and Physics, vol.57, pp. 178-181, 1998
- [44] YANG, H., GAO, L., SHAO, G., XU, R., HUANG, P., “Grain Boundry Glassy Phase and Abnormal Grain Growth of Silicon Nitride Ceramics”, Ceramics International, vol. 27, pp. 603-605, 2001
- [45] YANG, H., YANG, G., YUAN, R., “ Densification and α/β Phase Transformation of Si_3N_4 Containing MgO and CeO_2 During Sintering”, Materials Chemistry and Physics, vol 55, pp. 164-166, 1998
- [46] GOPAL, M., DE JONGHE, L., C., THOMAS, G., “Silicon Nitride: From Sintering to Joining”, Acta Materialia, vol 46, pp. 2401-2405, 1998

- [47] GOPAL, M., DE JONGHE, L., C., THOMAS, G., “ Silicon Nitride Joining Using Rare-Earth Reaction Sintering”, Scripta Materialia, vol 36, pp. 455-460, 1997
- [48] JORDACHE, M., K., DU, H., “Oxidation Behavior of Silicon Nitride Sintered with Lu₂O₃ Additive”, J. Material Science, vol. 41, pp. 7040-7044, 2006
- [49] SATET, R., L., HOFFMAN, M., J., CANNON, R., M., “Experimental Evidence of the Impact of Rare-Earth Elements on Particle Growth and Mechanical Behaviour of Silicon Nitride”, Materials Science and Engineering A, vol. 422, pp. 66-76, 2006
- [50] MAALMI, M., VARMA, A., STRIEDER, W., “ Reaction Bonded Silicon Nitride Synthesis: Experiments and Model”, Chemical Engineering Science, vol. 53, pp. 679-689, 1998
- [51] The A to Z Journal of Materials Online: “Silicon Nitride – Reaction Bonded Silicon Nitride (RBSN)”,
<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=77>, Siteye Son Giriş: 01.08.2009
- [52] LEE, B., T., KIM, H., D., “ Effect of Sintering Additives on the Nitridation Behaviour of Reaction Bonded Silicon Nitride”, Materials Science and Engineering A, vol 364, pp. 126-131, 2004
- [53] The A to Z Journal of Materials Online: “Non-Oxide Advanced Ceramics Widen Their Application”,
<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=691>, Siteye Son Giriş: 01.08.2009
- [54] The A to Z Journal of Materials Online: “Silicon Nitride”,
<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=53>, Siteye Son Giriş: 01.08.2009
- [55] BAĞCI, C., “ Sepiyolitten Silisyum Nitrür (Si₃N₄) Tipi Teknolojik Seramik Malzeme Üretimi ve Karakterizasyonu”, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Temmuz 2007
- [56] BISWAS, S., K., RILEY, F., L., “Gas Pressure Sintering of Silicon Nitride – Current Status”, Materials Chemistry and Physics, vol. 67, pp. 175-179, 2001
- [57] LEE, E., W., RAINFORTH, M., W., “ Ceramics Microstructures Property Control by Processing”, 1994

- [58] BERNAL, M., H., B., MATOVIC, B., “ Dense and Near Net Shape Fabrication of Si₃N₄ Ceramics”, Materials Science and Engineering A, vol. 500, pp. 130-149, 2009
- [59] BHANDHUBANYONG, P., AKHADEJDAMRONG, T., “Forming of Silicon Nitride by the HIP Process” Journal of Materials Processing Technology, vol. 63, pp. 277-280, 1997
- [60] WACHTMAN, J., B., “ Mechanical Properties of Ceramics”, pp. 367-368, 1996
- [61] VUCKOVIC, A., BOSKOVIC, S., MATOVIC, B., LLAJIC, M., KRSTIC, V., “ Effect of β -Si₃N₄ Seeds on Densification and Fracture Toughness of Silicon Nitride”, Ceramics International, vol. 32, pp. 303-307, 2006
- [62] DAI, J., LI, J., CHEN, Y., YANG, L., “ Effect of Residual Phases in β -Si₃N₄ Seed on the Mechanical Properties of Self-Reinforced Si₃N₄ Ceramics”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 23, pp. 1543-1547, 2003
- [63] LIU, X., J., HUANG, Z., Y., GE, Q., M., SUN, X., W., HUANG, L., P., “Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Nitride Ceramics Prepared by Pressureless Sintering with MgO–Al₂O₃–SiO₂ as Sintering Additive”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 25, pp. 3353-3359, 2005
- [64] WILCOX, W., R., “Preparation and Properties of Solid State Materials”, vol. 7, pp. 176-178
- [65] VUCKOVIC, A., BOSKOVIC, S., ZIVKOVIC, L., “Synthesis of -in situ-Reinforced Silicon Nitride Composites”, J. Serb. Chem. Soc., vol. 69, pp. 59-67, 2004
- [66] HONG, Z., YOSHIDA, H., L., IKUHARA, Y., SAKUMA, T., NISHIMURA, T., MITOMO, M., “The Effect of Additives on Sintering Behavior and Strength Retention in Silicon Nitride with RE-Disilicate”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 22, pp. 527-534, 2002
- [67] GUO, G.,F., LI, J., KONG, X., Y., LIN, H., LIANG, L., HE, M., YANG, L., WU, J., CUI, B., “ Direct Mesurement of Residual Stresses and Their Effects on the Microstructure and Mechanical Properties of Heat –Treated Si₃N₄ Ceramics II: with CeO₂ as a Single Additive”, Acta Materialia, vol. 55, pp. 3245-3251, 2007
- [68] XIE, R., HUANG, L., FU, X., CHEN, Y., “ Effects of Adhesive Composition on Bond Strength of Joined Silicon Nitride Ceramics”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 18, pp. 907-905, 1998

- [69] SUN, Y., MENG, Q., JIA, D., GUAN, C., “ Effect of Hexagonal BN on the Microstructure and Mechanical Properties of Si₃N₄ Ceramics”, Journal of Materials Processing Technology, vol. 187, pp.134-138, 2007
- [70] DUAN, R., G., ROEBBEN, G., VLEUGELS, J., Van der BIEST, O., “Effect of TiX (X = C, N, O) Additives on Microstructure and Properties of Silicon Nitride Based Ceramics”, Scripta Materialia, vol. 53, pp. 669-673, 2005
- [71] LEE, S., K., LEE, K., S., LAWN, B., R., “ Effect of Starting Powder on Damage Resistance of Silicon Nitride”, Journal Am. Ceram. Soc., vol. 81, pp. 2061-2070, 1998
- [72] OKADA, A., “Automotive and Industrial Applications of Structural Ceramics in Japan”, Journal of European Ceramic Society, vol 28, pp. 1097-1104, 2008
- [73] WOETTING, G., LEIMER, G., LINDNER, H., A., GUGEL, E., “Silicon Nitride Materials and Components for Industrial Application”, Industrial Ceramics, vol 15, pp. 191-195, 1995
- [74] DAUSKARDT, R. H. Research Group, “Silicon Nitride Ceramics”, Department of Materials Science and Engineering, Stanford University, http://dauskardt.stanford.edu/ajay_bhatnagar/Si3N4.html, siteye son giriş: 05.08.2009
- [75] The Designer’s Guide to Manufacturing web sitesi, <http://www.designinsite.dk>, Siteye son giriş: 05.08.2009
- [76] RICHERSON, D., W., FREITAG, D., W., “ Ceramics Industry”, Oak Ridge National Laboratory, Materials Science & Technology Division, <http://www.ms.ornl.gov>, Siteye son giriş: 06.08.2009
- [77] KUŞHAN, Ş., R., “SiAlON Seramiklerinde Isıl İletkenliğin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim dalı, Anadolu Üniversitesi, 2006
- [78] ROSENFLANZ, A., CHEN, I., W., “Kinetics of Phase Transformations in SiAlON Ceramics: II. Reaction Paths”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 19, pp. 2337-2348, 1999
- [79] MACKENZIE, K., J., D., TEMUJIN, J., SMITH, M., E., OKADA, K., KAMESIMA, Y., “Mechanochemical Processing of Sialon Compositions”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 23, pp. 1069-1082, 2003
- [80] IZHEVSKIY, V., A., GENOVA, L., A., BRESSIANI, J., C., ALDINGER, F., “Progress in SiAlON Ceramics”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 20, pp. 2275-2295, 2000

- [81] SUN, W., Y., TU, H., Y., WANG, P., L., YAN, D.,S., “Nitrogen-Rich Liquid Phase Regions in the Ln-Si-Al-O-N (Ln = Nd, Sm, Gd, Dy, Er and Yb) Systems”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 17, pp. 789-796, 1997
- [82] ROSENFLANZ, A., Z., “ α -SiAlON: Phase Stability, Phase Transformations and Microstructural Evolution”, Ph.D Thesis, Materials Science and Engineering, The University of Michigan, 1997
- [83] ÇALIŞ, N., “Fonksiyonel Aşamalı SiAlON Seramikleri”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim dalı, Anadolu Üniversitesi , 2004
- [84] LIN, M., T., JIANG, D., Y., LI, L., LU, Z., L., LAI, T., R., SHI, J., L., “The Effect of Creep Deformation of a β -Sialon on Vickers Hardness,Fracture Toughness and Weibull Modulus”, Materials Science and Engineering A, vol. 351, pp. 9-14, 2003
- [85] MANDAL, H., “ SiAlON Ceramics Sintered with Additions of Yb₂O₃, Dy₂O₃ and Sm₂O₃ or as Mixtures with Y₂O₃”, 8. International Metallurgy and Materials Congress, İstanbul, volume II, pp. 845-850, 1995
- [86] MANDAL, H., THOMPSON, D., P., “ $\alpha \rightarrow \beta$ Sialon Transformation in Calcium-containing α -SiAlON Ceramics”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 19, pp. 543-552, 1999
- [87] KURAMA, S., HERRMANN, M., MANDAL, H., “The Effect of Processing Conditions, Amount of Additives and Composition on the Microstructures and Mechanical Properties of α -Sialon Ceramics”, Journal of the European Ceramic Society; vol. 22: pp. 109-119, 2002
- [88] BANDYOPADHYAY, S., PETZOW, G., “Formation of Multiphase SiAlON Ceramic”, Materials Chemistry and Physics, vol. 61, pp. 9-13, 1999
- [89] KUŞHAN, Ş., R., MANDAL, H., “ Farklı Çekirdekleşme Sıcaklıklarının α -SiAlON Seramiklerinin Mikroyapısına Etkisinin İncelenmesi”, V. Uluslar arası Katılımlı Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, İstanbul, pp. 302-306, 2001
- [90] KURAMA, S., HERRMAN, M., MANDAL, H., “ Katkı Maddesi Miktarının ve Proses Koşullarının İğnemsiz α -SiAlON Oluşumuna Etkisi”, V. Uluslar arası Katılımlı Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, İstanbul, pp. 266-271, 2001
- [91] CEYLAN, A., “Şerit Döküm Yöntemi Kullanılarak Fonksiyonel Aşamalı SiAlON Seramiklerinin Üretimi”, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim dalı, Anadolu Üniversitesi, 2006

- [92] HIROSAKI, N., KOCER, C., OGATA, S., TATSUMI, K., “Ab Initio Characterization of the Mechanical and Electronic Properties of β -SiAlON ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$; $z = 0-5$)”, The American Physical Society, vol. 71, 2005
- [93] WU, F., LAI, T., ZHUANG, H., WANG, P., FU, X., “ α/β Sialon Ceramics and its Fatigue Life”, Materials Letters, vol. 39, pp. 197-199, 1999
- [94] FALK, L., K., L., SHEN, Z., J., EKSRTOM, T., “Microstructural Stability of Duplex α - β -Sialon Ceramics”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 17, pp. 1099-1112, 1997
- [95] MANDAL, H., KARA, F., TURAN, S., KARA, A., ÇETİNKAYA, A., “Yeni Geliştirilen SiAlON Seramiklerinin Kesici Takım Ucu Olarak Kullanımı”, V. Uluslar arası Katılımlı Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, İstanbul, pp. 307-311, 2001
- [96] REIS, P., FILHO, V., DAVIM, J., P., XU, X., FERREIRA, J., M., F., “Wear Behavior on Advanced Structural Ceramics: α -Sialon Matrix Reinforced with β -Sialon Fibers”, Materials and Design, vol. 26, pp. 417-423, 2005
- [97] <http://www accuratus.com/sialon.html>, Siteye son giriş: 07.08.2009
- [98] JANSEN, A., A., K., HINTZEN, H., T., METSELAAR, R., “The Influence of Gren Processing on the Sintering and Mechanical Properties of β -Sialon”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 21, pp. 2153-2160, 2001
- [99] PETTERSSON, P., SHEN, Z., JHNSSON, M., NYGREN, M., “Thermal Shock Properties of β -Sialon Ceramics”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 22, pp. 1357-1365, 2002
- [100] XU, L., H., LIAN, F., ZHANG, H., BI, Y., B., CHENG, K., QIAN, Y., B., “Optimal Design and Preparation of Beta-Sialon Multiphase Materials from Natural Clay”, Materials & Design, vol. 27, pp. 595-600, 2006
- [101] ASHKIN, D., “Nitridation Behaviour of Silicon with Clay and Oxide Additions: Rate and Phase Development”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 17, pp. 1613-1624, 1997
- [102] MACKENZIE, K., J., D., VAN BARNECELD, D., “Carbothermal Synthesis of β -Sialon From Mechanochemically Activated Precursors”, Journal of the European Ceramic Society, 2006; vol. 26: pp. 209-215

- [103] ZHANG, C., KOMEYA, K., TATAMI, J., MEGURO, T., CHENG, Y., B., "Synthesis of Mg- α SiAlON Powders from Talc and Halloysite Clay Minerals", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, pp. 1809-1814, 2000
- [104] VLASOVA, M., VINOKUROV, V., B., GRIGOR'EV, O., N., PANASYUK, A., D., BEGA, N., D., KAKAZEY, M., RODRIGUEZ, J., G., PATINO, G., D., PATINO, M., D., "Features of SiAlON Synthesis From Kaolin", *Materials Science and Engineering A*, vol. 366, pp. 325-331, 2004
- [105] Van Der HEIJDE, J., C., T., TERPSTRA, R., A., Van RUTTEN, J., W., T., METSELAAR, R., "Total Aqueous Processing of Carbothermally Produced β -Sialon", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 17, pp. 319-326, 1997
- [106] TATLI, Z., DEMİR, A., YILMAZ, R., ÇALIŞKAN, F., KURT, A., O., "Effects of Processing Parameters on the Production of β -SiAlON Powder from Kaolinite", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, pp. 743-747, 2007
- [107] LI, F., J., WAKIHARA, T., TATAMI, J., KOMEYA, K., MEGURO, T., "Synthesis of β -SiAlON Powder by Carbothermal Reduction-Nitridation of Zeolites with Different Compositions", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, pp. 2535-2540, 2007
- [108] KREST'AN, J., SAJGALIK, P., PANEK, Z., "Carbothermal Reduction and Nitridation of Powder Pyrophyllite Raw Material", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, pp. 791-796, 2004
- [109] KARAKUŞ, N., KURT, A., O., TOPLAN, O., "From Earth Minerals to Nitrides", *Materials Science Forum*, vol. 554, pp. 151-156, 2007
- [110] GILBERT, J., E., MOSSET, A., "Preparation of β -SiAlON from Fly Ashes", *Materials Research Bulletin*, vol. 33, pp. 117-123, 1998
- [111] GÜNAY, E., GÜNAY, V., "Mühendislik Malzemeleri olarak SiAlON'lar", *5. Denizli Malzeme Sempozyumu*, Denizli, pp. 295-306, 1993
- [112] YANG, J., OLIVEIRA, F., J., SILVA, R., F., FERREIRA, J., M., F., "Pressureless Sinterability of Slip Cast Silicon Nitride Bodies Prepared from Coprecipitation-Coated Powders", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, pp. 433-439, 1999
- [113] GUTIERREZ, C., A., MORENO, R., "Tape Casting of Non-aqueous Silicon Nitride Slips", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, pp. 1527-1537, 2000

- [114] BITTERLICH, B., HEINRICH, J., G., “Aqueous Tape Casting of Silicon Nitride”, Journal of the European Ceramic Society, vol 22, pp. 2427-2434, 2002
- [115] INAGAKI, Y., SHIGEGAKI, Y., ANDO, M., OHJI, T., “ Synthesis and Evaluation of Anisotropic Porous Silicon Nitride”, Journal of the European Ceramic Society, vol 24, pp. 197-200, 2004
- [116] ZENG, Y., P., YANG, J., F., KONDO, N., HIRAO, K., OHJI, T., KITA, H., KANZAKI, S., “ Tape Cast Silicon Nitride for High Temperature Application”, Journal of Materials Online:<http://www.azom.com>, Siteye son giriş: 03.08.2009
- [117] GERMAN, R., M., Çeviri Editörleri: SARITAŞ, S., TÜRKER, M., DURLU, N., “ Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri”, 242-243, 2007
- [118] EVCİN, A., “Toz Üretim Teknikleri”, Ders Notları, Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, 2007
- [119] ODTÜ Merkezi Laboratuvar AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezi, <http://www.centrallab.metu.edu.tr/rd/trk/anasayfa/cihazlar/pik/index.php>, Siteye son giriş: 21.05.2008
- [120] GÜNER, Y., “Seramik”, İstanbul Gençlik Kitapevi basımı, 1986
- [121] Materials Science and Engineering Department at the University of Arizona, <http://www.mse.arizona.edu/labs/dta.html>, Siteye son giriş: 24.07.2008
- [122] Türkiye Atom Enerjisi Kurumu internet sitesi: http://www.taek.gov.tr/sanaem/html/malzeme_birimi.html, Siteye son giriş: 26.07.2008
- [123] SKOOG, D., A., HOLLER, F., J., NIEMAN, T., A., Principles of Instrumental Analysis”, 1998
- [124] DEVI, S., U., SINGH, A., K., “ Estimation of the Phases of Silicon Carbide and Silicon Nitride by the X-Ray Diffraction Method”, Aorospace Laboratories Project Document MT 9312, India, 1993
- [125] UBGICZA, J., SZEPEVOLGYI, J., MOHAI, I., ZSOLDOS, L., UNGAR, T., “Particle Size Distribution and Dislocation Density Determined by High Resolution X-Ray Diffraction in Nanocrystalline Silicon Nitride Powders”, Materials Science and Engineering A, 2000; vol 280: pp. 263-269

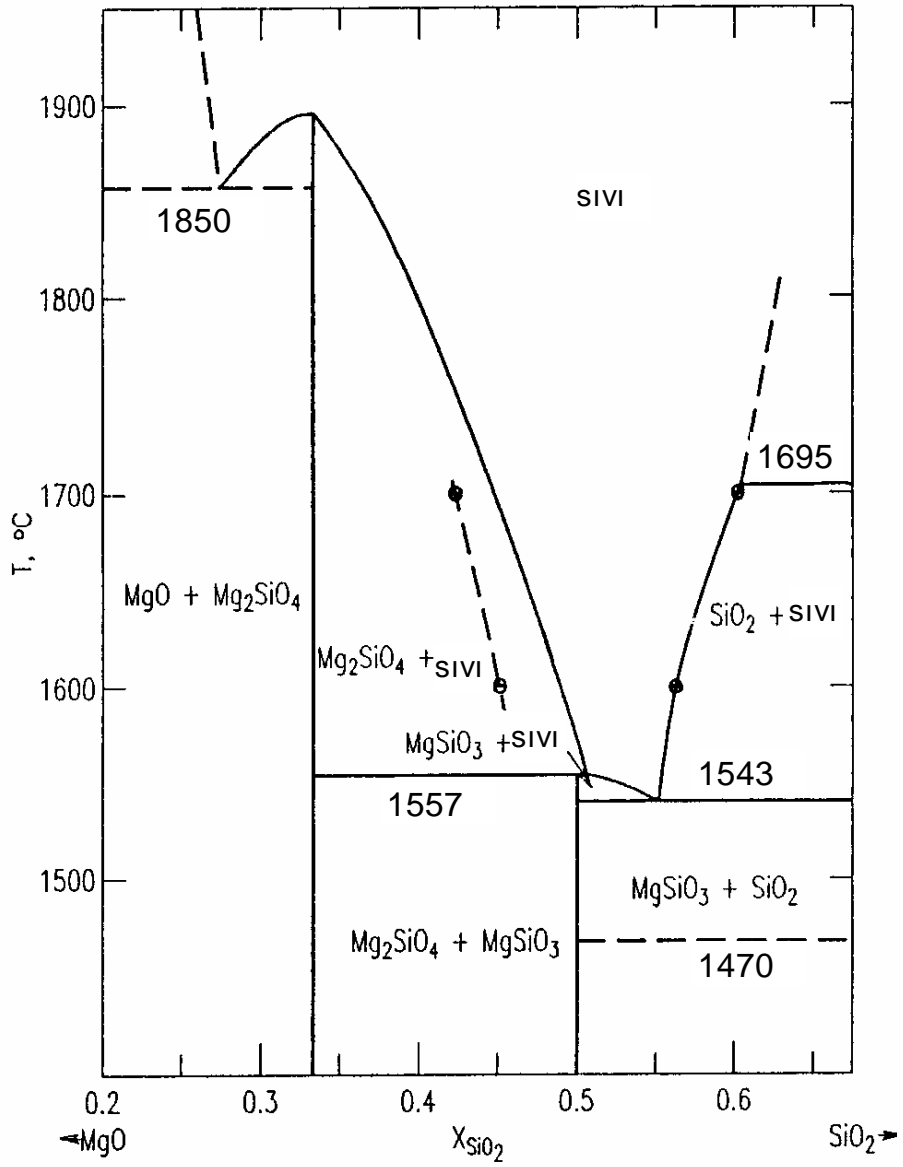
- [126] Photo Metrics Inc., The Materials Characterization Laboratory web sayfası, <http://www.photometrics.net/sem.html>, Siteye son giriş: 05.08.2009
- [127] Hyper Physics, Department of Physics and Astronomy, Georgia State University, <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/Hbase/pbuoy2.html#arc>, Siteye son giriş: 10.08.2009
- [128] ARIK, H., SARITAŞ, S., GÜNDÜZ, M., “Production of Si_3N_4 by Carbothermal Reduction and Nitridation of Sepiolite”, Journal of Materials Science, vol 34, pp. 835-842, 1999
- [129] LIU, X., J., SUN, X., W., ZHANG, J., J., PU, X., P., GE, Q., M., HUANG, L., P., “Fabrication of β -Sialon Powder From Kaolin”, Materials Research Bulletin, vol. 38, pp. 1939-1948, 2003
- [130] ZHENG, J., FORSLUND, B., “Carbothermal Preparation of β -SiAlON Powder at Elevated Nitrogen Pressures”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 19, pp. 175-185, 1999
- [131] HOUJOU, K., ANDO, K., CHU, M., C., LIU, S., P., SATO, S., “Effect of Sintering Additives on the Oxidation Behavior of Si_3N_4 Ceramics at 1300°C”, Journal of European Ceramic Society, vol 25, pp. 559-567, 2005
- [132] KISHI, K., UMEBAYASHI, S., TANI, E., SHOBU, K., ZHOU, Y., Room Temperature Strength of β -Sialon ($z=0,5$) Fabricated Using Fine Grain Size Alumina Powder”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 21, pp. 1269-1272, 2001
- [133] YANG, J., F., SHAN, S., Y., JANSSEN, R., SCHNEIDER, G., OHJI, T., KANZAKI, S., “Synthesis of Fibrous β - Si_3N_4 Structured Porous Ceramics Using Carbothermal Nitridation of Silica”, Acta Materialia, vol 53, pp. 2981-2990, 2005
- [134] LIOU, T., H., CHANG, F., W., “Kinetics of Carbothermal Reduction and Nitridation of Silicon Dioxide / Carbon Mixture”, Ind. Eng. Chem., vol 34, pp. 118-127, 1995
- [135] GENÇ, G., “Kuartz Mineralinden Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme Yöntemi İle Si_3N_4 Üretimi ve Sinterlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2007
- [136] LIU, C., C., “Microstructural Characterization of Gas-Pressure-Sintered α -Silicon Nitride Containing β -Phase Seeds”, Ceramics International, vol. 29, pp. 841-846, 2003

- [137] KOC, R. and KAZA, S., "Synthesis of α - Si_3N_4 from Carbon Coated Silica by Carbothermal Reduction and Nitridation", Journal of European Ceramic Society, vol 18, pp. 1471-1477, 1998
- [138] MESSIER, D., R., RILEY, F., L., BROOK, R., J., "The α/β Silicon Nitride Phase Transformation", Journal of Materials Science, vol 13, pp. 1199-1205, 1978
- [139] TONG, Q., WANG, J., LI, Z., ZHOU, Y., "Low-Temperature Synthesis/Densification and Properties of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ Prepared with Li_2O Additive", Journal of European Ceramic Society, vol 27, pp. 4767-4772, 2007
- [140] PERERA, D., S., MITCHELL, D., R., G., LEUNG, S., "High Aspect Ratio β - Si_3N_4 Grain Growth", Journal of European Ceramic Society, vol 20, pp. 789-794, 2000
- [141] ZHU, X., SAKKA, Y., "Textured Silicon Nitride: Processing and Anisotropic Properties", Science and Technology of Advanced Materials, vol 9, pp. 47, 2008
- [142] WOTTING, G., ZIEGLER, G., "Powder Characteristics and Sintering Behaviour of Si_3N_4 -Powders", Powder Metallurgy International, vol 18, pp. 25-32, 1986
- [143] ZHANG, J., YE, F., JIANG, D., IWASA, M., "Preparation of Bulk Si_3N_4 from Tape Casting and Lamination", Ceramics International, 2006, vol 32, pp. 277-282, 2006
- [144] SILAN, M., "Pressureless Sintering of Silicon Nitride with Yttrium Oxide and Aluminum Oxide as Sintering Additives", Master's Thesis, Metallurgical Engineering, Middle East Technical University, 1993
- [145] WEISS, J., "Silicon Nitride Ceramics: Composition, Fabrication Parameters and Properties", Ann. Rev. Mater Sci., vol 11, pp. 381-399, 1981
- [146] YAMADA, T., "Preparation and Evaluation of Sinterable Silicon Nitride Powder by Imide Decomposition Method", Am. Ceram. Soc., vol 72, pp. 99-106, 1995
- [147] HOFFMANN, M., J., "Relationship Between Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Nitride Ceramics", Pure&Appl. Chem., vol 67, pp. 939-946, 1995
- [148] BESSON, J., L., ROUXEL, T., GOURSAT, P., "Ductility and Creep Resistance of a Silicon Nitride Ceramic", Scripta Materialia, vol 39, pp. 1339-1343, 1998

- [149] TIEN, T.,Y., “Use of Phase Diagrams in the Study of Silicon Nitride Ceramics, Phase Diagrams in Advanced Ceramics”, Edited by: Allen M. Alper, Academic Press, 1995
- [150] Ed.: LENOE, E., M., KATZ, R., N., BURKE, J., J., “ Ceramics for High Performance Applications III”, Army Materials Technology Series, pp. 335-345, 1983
- [151] BELMONTE, M., de PABLOS, A., OSENDI, M., I, MIRANZO, P., “Effects of Seeding and Amounts of $Y_2O_3:Al_2O_3$ Additives on Grain Growth in Si_3N_4 Ceramics”, Materials Science and Engineering A, vol 475, pp. 185-189, 2008
- [152] TUYEN, D., V., PARK, Y., J., KIM, H., D., LEE, B., T., “Formation of Rod-Like Si_3N_4 Grains in Porous SRBSN Bodies Using $6Y_2O_3-2MgO$ Sintering Additives”, Ceramics International, vol 35, pp. 2305-2310, 2009
- [153] PARK, D., S., ROH, T., W., HAN, B., D., KIM, H., D., PARK, C., “Microstructural Development of Silicon Nitride with Aligned $\beta-Si_3N_4$ Whiskers”, Journal of the European Ceramic Society, vol 20, pp. 2673-2677, 2000
- [154] ROTH, R., S., “Phase Equilibria Diagrams”, ACERS, vol XI, 1995
- [155] LEVIN, E., M., ROBBINS, H., F., McMURDIE, H., F., “Phase Diagrams for Ceramists”, ACERS, vol II, 1969
- [156] ROTH, R., S., DENNIS, J., R., McMURDIE, H., F., “Phase Diagrams for Ceramists”, ACERS, vol VI, 1987

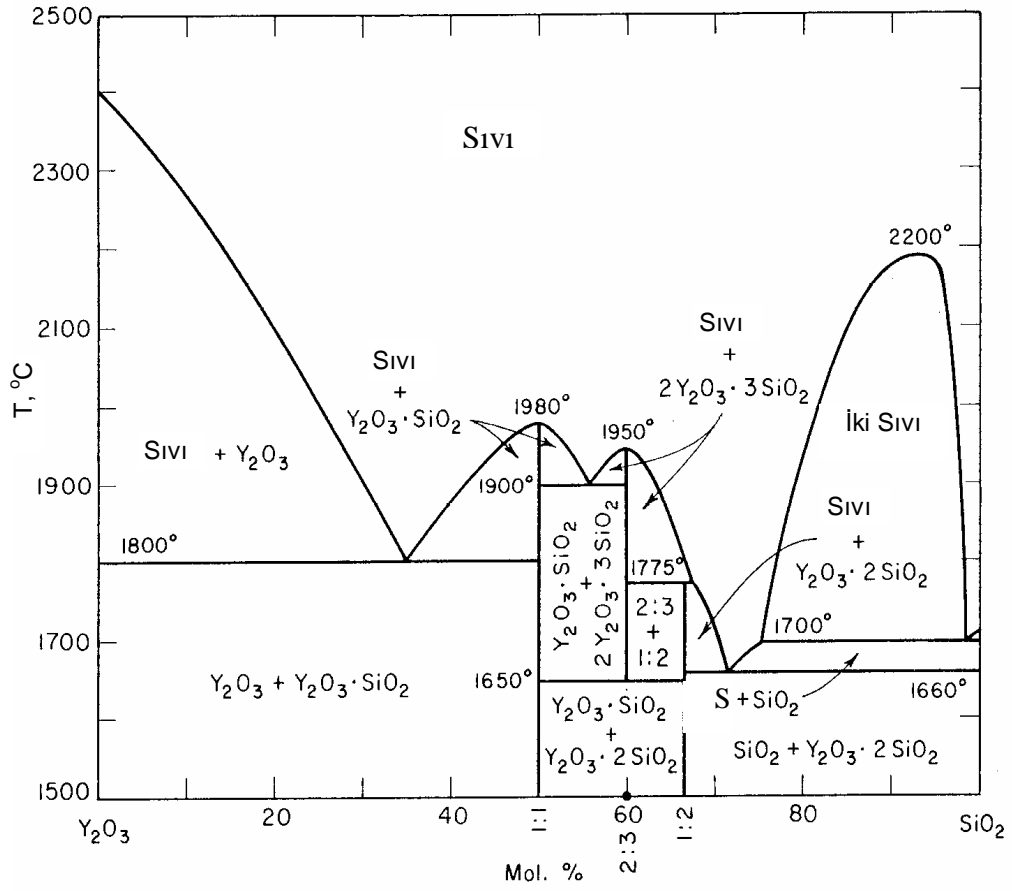
EKLER

EK A.

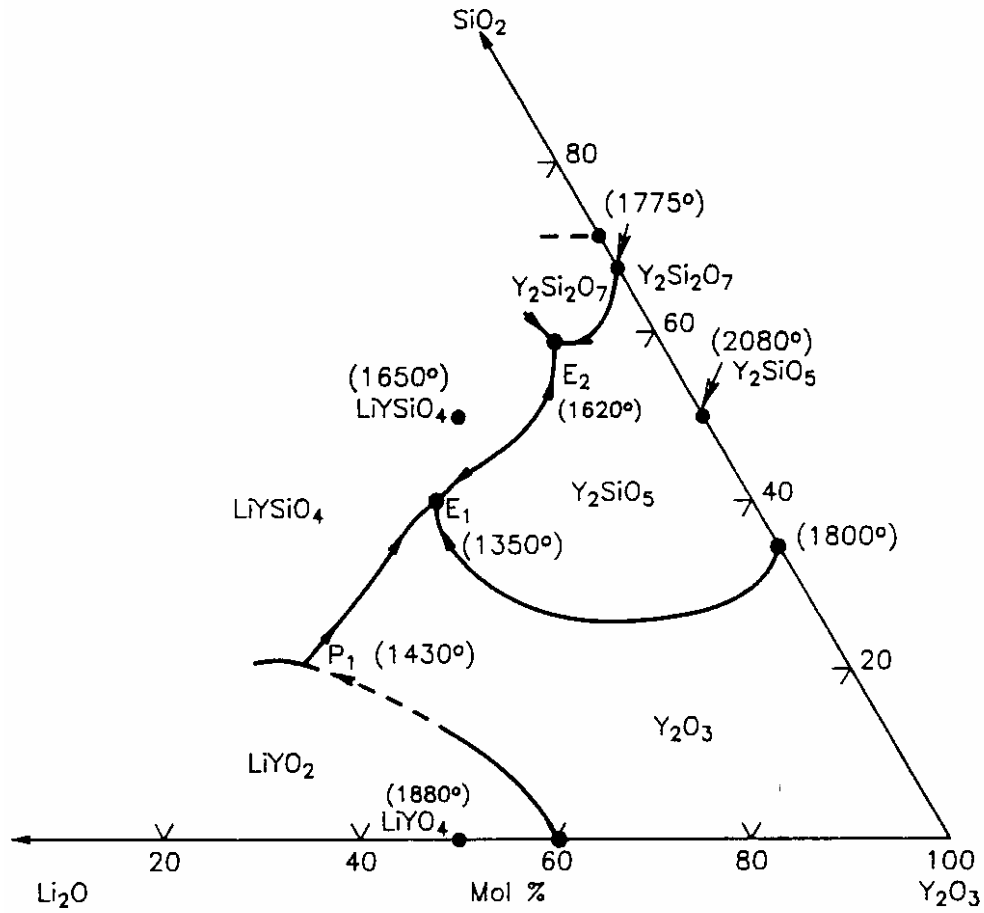


Şekil A1. MgO-SiO₂ faz diyagramı [154]

EK B.

Şekil B1. Y_2O_3 - SiO_2 faz diyagramı [155]

EK C.

Şekil C1. Li₂O-Y₂O₃-SiO₂ faz diyagramı [156]Tablo C1. Li₂O-Y₂O₃-SiO₂ faz diyagramında meydana gelen bazı reaksiyonlar ve kompozisyonları [156]

Sembol	Reaksiyon	Sıcaklık (°C)	Fazlar	Li ₂ O (mol %)	Y ₂ O ₃ (mol %)	SiO ₂ (mol %)
P1	Peritektik	1430	LiYO ₂ , LiYSiO ₄	55,5	23,8	20,7
E1	Ötektik	1350	LiYSiO ₄ , Y ₂ SiO ₅ , Y ₂ O ₃	32,2	27,7	40,1
E2	Ötektik	1620	LiYSiO ₄ , Y ₂ SiO ₇ , Y ₂ SiO ₅	10,7	30,4	58,9

ÖZGEÇMİŞ

Nuray KARAKUŞ, 22.08.1979'da Adapazarı'nda doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini burada tamamladı. 1996 yılında Adapazarı Atatürk Lisesi'nden mezun oldu. 1996 yılında başladığı SAÜ Metalurji Mühendisliği bölümünü 2000 yılında bitirdi. 2001 yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde yüksek lisansa, 2004 yılında ise doktora başladı.

Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak 2001 yılında başladığı görevine halen devam etmekte olan Nuray KARAKUŞ evli ve 2 çocuk annesidir.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NITRIDE BASED CERAMIC POWDERS FROM LOCAL RAW MATERIALS

Nuray KARAKUŞ

SUMMARY

Key Words: Powder synthesis, Ceramic powders, Silicon nitride, CRN, Pressureless sintering

In this study, an easy and economic transformation of local and common raw materials, K-feldspar and SiO_2 , to silicon nitride (Si_3N_4) was investigated using carbothermal reduction and nitridation (CRN) method. In addition to this, it was aimed to synthesize Si_3N_4 , which incorporates sintering aids required for late stage of sintering processing.

The transformation of K-feldspar to silicon nitride or its derivatives was first to be investigated by CRN process. To do this, K-feldspar were carbothermally reduced and nitrided in different temperatures (between 1100°C – 1475°C). Powders were produced in atmosphere controlled furnace under nitrogen gas (1 lt. min^{-1}). Finally, α - Si_3N_4 and α - Si_3N_4 & β - SiAlON ceramic powders were obtained at 1400°C and 1475°C , respectively.

Subsequently, SiO_2 ceramic raw material having premix of 5wt.% MgO , 5wt.% Y_2O_3 and 5wt.% Li_2O – 5wt.% Y_2O_3 (each based on the final product) was mixed with carbon black before CRN process. Prepared mixtures were exposed to CRN for three hours at 1375°C , 1400°C , 1450°C , 1475°C for MgO additive and at 1450°C , 1475°C for Y_2O_3 and Y_2O_3 – Li_2O additives. In order to investigate the densification behaviour, these domestic ceramic powders (and those of commercial ones for comparison) were formed by CIP and tape casting techniques and then pressureless sintered at 1650 , 1700 and 1750°C for 0.5, 1 and 2 hours. Densities of the specimens were measured by Archimed's principle and XRD analyses were performed to identify the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation after sintering. Finally, the highest density value of $3,20 \text{ g.cm}^{-3}$ was obtained from Si_3N_4 admixed with 5% Y_2O_3 .

NİTRÜR ESASLI SERAMİK TOZLARIN YERLİ HAMMADDELERDEN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Nuray KARAKUŞ

ÖZET

Anahtar kelimeler: Toz üretimi, Seramik tozu, Silisyum nitür, KTİN, Basıncısız sinterleme

Bu çalışmada yaygın olarak bulunabilen yerli ve doğal hammaddelerden K-feldspat ve SiO₂'nin ileri teknoloji seramiklerinden silisyum nitüre (Si₃N₄) basit ve ekonomik bir şekilde karbotermal indirgeme ve nitürleme yöntemi (KTİN) kullanılarak dönüşümü incelenmiştir. Ayrıca üretilecek silisyum nitürün, sonraki aşama olan sinterleme işlemlerinde gerekli sinter katkılarını da içermesi hedeflenmiştir.

Yapılan çalışmalarda ilk olarak K-feldspat KTİN ile silisyum nitür veya türevi bir seramik malzemeye dönüşümü araştırılmıştır. Bu amaçla K-feldspata farklı sıcaklıklarda (1100°C- 1475°C) KTİN işlemi uygulanmıştır. Bu işlemler atmosfer kontrollü fırın içersinde 1lt/dk'lık azot gazı altında gerçekleştirilmiştir. Fazla karbon sistemden yakılarak uzaklaştırılmış ve tozlar XRD, SEM, EDS, tane boyut dağılımı ve BET gibi analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Sonuçta 1400°C'de α-Si₃N₄ ve 1475°C'de ise α-Si₃N₄ ve β-SiAlON'dan oluşan seramik tozlar elde edilmiştir.

Daha sonra hammadde olarak kullanılan SiO₂ tozuna nihai üründe %5 MgO, %5 Y₂O₃ ve %5 Li₂O – %5 Y₂O₃ olacak şekilde ilaveler yapılmış ve karbon karası ile birlikte karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar MgO katkısı için; 1375°C, 1400°C, 1450°C ve 1475°C'lerde, Y₂O₃ ve Y₂O₃ – Li₂O katkıları için ise; 1450°C ve 1475°C'lerde 3'er saat süre ile KTİN işlemine tabi tutulmuşlardır. KTİN ile üretilen seramik tozlar (ve karşılaştırma amaçlı ticari olanlar) yoğunlaşabilme davranışlarının incelenebilmesi için CIP ve şerit döküm teknikleriyle şekillendirilip 1650, 1700 ve 1750°C'lerde 0,5, 1 ve 2 saat sürelerde basıncısız olarak sinterlenmişlerdir. Sinterleme sonrası numunelerin yoğunlukları Archimed prensibine göre ölçülmüş ve numunelere α→β faz dönüşümlerinin incelenmesi için XRD analizleri uygulanmıştır. Sonuçta en yüksek yoğunluk değerine KTİN ile üretilen %5 Y₂O₃ katkılı Si₃N₄'de 3,20 g.cm⁻³ olarak ulaşılmıştır.