

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KUARTZ MİNERALİNDEN KARBOTERMAL
İNDİRGEME VE NİTRÜLEME YÖNTEMİ İLE Si₃N₄
ÜRETİMİ VE SİNERLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Teknik Öğretmen Gencer GENÇ

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. ADEM DEMİR

Mayıs 2007

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KUARTZ MİNERALİNDEN KARBOTERMAL
İNDİRGEME VE NİTRÜLEME YÖNTEMİ İLE Si₃N₄
ÜRETİMİ VE SİNERLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Teknik Öğretmen Gencer GENÇ

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Bu tez 04 / 06 /2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Adem DEMİR

Jüri Başkanı

Doç. Dr. Ahmet TÜRK

Üye

**Yrd. Doç. Dr. Ahmet
ATASOY**

Üye

TEŞEKKÜR

Öncelikle yetiştirilmem esnasında emeklerini, her türlü maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Anneme, Babama ve her zaman yanımda olan Kardeşime sonsuz teőekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarımı tamamlamamda her türlü yardımını esirgemedен gösteren değerli danışmanım Sayın Doç.Dr. Adem DEMİR'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübeleri ile bana çok yardımcı olan Sayın Yrd.Doç.Dr. Zafer TATLI, Yrd.Doç.Dr Ali Osman Kurt ve Arş.Gör. Fatih ÇALIŞKAN'a teőekkürü bir borç bilirim.

Bugünkü bilgi ve beceri düzeyine ulaşmamda emekleri olan ilk, orta, lise ve üniversite öğretmenlerime ve tez aşamasında iken çektiğim her türlü sıkıntıda her zaman yanımda olan ve bu çalışmanın tamamlanmasında çok büyük katkıları olan değerli arkadaşlarım Merve BAŞ, Deniz BECERİK ve Harun KORG'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
SERAMİKLER	3
2.1 Giriş	3
2.2. Geleneksel Seramikler.....	4
2.3. İleri Teknoloji Seramikleri.....	4
2.3.1. Oksit seramikler	7
2.3.1.1. Alümina (Al_2O_3)	7
2.3.1.2. Zirkonyum oksit (ZrO_2)	9
2.3.1.3. Magnezya (MgO)	9
2.3.1.4. Zirkon (ZrO_2SiO_2)	10
2.3.1.5. Yitriya (Y_2O_3)	10
2.3.2. Oksit olmayan seramikler	11
2.3.2.1. Karbürler	11
2.3.2.2. Borürler	12
2.3.2.3. Sülfürler	12

2.3.2.4 Nitrürler	12
2.4. Seramik Hammaddeleri	15
2.4.1. Özlü seramik hammaddeleri (Killer)	15
2.4.1.1. Killerin kullanım alanları ve teknolojileri	21
2.4.2. Özsüz seramik hammaddeleri	22
2.4.2.1. Kuartz	22
2.4.2.2. Feldspat	25
2.4.2.3. Kireç taşı ve dolomit	26
2.4.2.4. Magnezit	28
BÖLÜM 3.	
Si ₃ N ₄ BAZLI SERAMİKLER.....	30
3.1. Silisyum Nitrür (Si ₃ N ₄)	30
3.1.1 Silisyum nitrür'ün yapısı	31
3.1.2. Silisyum nitrür'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri	34
3.1.3 Silisyum nitrür'ün kullanım alanları	34
3.1.3.1 Alfa silisyum nitrür (α - Si ₃ N ₄)	36
3.1.3.2 Beta silisyum nitrür (β - Si ₃ N ₄)	36
3.2. SiAlON Seramikleri	38
3.2.1. α -SiAlON	41
3.2.2 β -SiAlON	43
BÖLÜM 4.	
Si ₃ N ₄ SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ	47
4.1. Si ₃ N ₄ Tozlarının Eldesi	47
4.1.1 Metalik silisyum tozunun nitrülenmesi	48
4.1.2. Karbotermal indirgeme – nitrüleme (KTİN)	49
4.1.2.1. C/SiO ₂ karışım oranı	50
4.1.2.2. Deney sıcaklığı	50
4.1.2.3. Deney süresi	51
4.1.2.4. Azot akış hızının etkisi	51
4.1.2.5. Kullanılan hammaddelerin içerdiği safsızlıklar	51

4.2. Si ₃ N ₄ 'den Bulk Malzeme Üretimi	52
4.2.1. Nitrür seramiklerin sıvı-faz sinterlenmesi	52
4.2.2. Safsızlık miktarı	54
4.2.3. Yoğunlaştırıcı katkı elemanlarının etkisi	55
BÖLÜM 5.	57
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	57
5.1. Kullanılan Hammaddeler	57
5.1.1. Silika (SiO ₂)	57
5.1.2. Karbon karası	58
5.1.3. Nitrürleyici-azot	59
5.2. Kullanılan Fırın Düzeneği ve Yapılan İşlemler.....	60
5.3. İzostatik Presleme	62
5.4. Soğuk İzostatik Pres (CIP)	63
5.5. Sinterleme İşlemleri	64
5.6. Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri (SEM-EDS)	65
5.7. X-Işınları difraksiyon (XRD) analizi incelemeleri	66
BÖLÜM 6.	67
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	67
6.1. Giriş	67
6.2. Deneysel Parametreler.....	70
6.2.1. Kuartz mineralinden silisyum nitrür toz dönüşümü	70
6.2.2 Üretilen silisyum nitrür tozlarının sinterlenmesi	77
BÖLÜM 7.	87
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	87
7.1 Sonuçlar	87
7.2 Öneriler	87
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ	92

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

KTİN	: Karbotermal
α - Si ₃ N ₄	: Alfa Silisyum Nitrür
β - Si ₃ N ₄	: Beta Silisyum Nitrür
MgO	: Magnezyum Oksit
EDS	: Enerji Dispersiv X-ışını analizi
SiO ₂	: Kuartz
CIP	: Soğuk İzostatik Pres
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SiC	: Silisyum Karbür
MPa	: Megapascal

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	[SiO ₄] ⁴⁻ Dörtgeni	18
Şekil 2.2.	Şematik Kaolinit Yapısı	18
Şekil 2.3.	Nakrit, Kaolinitin ve Dikit Şematik Yapısı	19
Şekil 2.4.	Montmorillonitin üç tabakalı yapısı.....	20
Şekil 3.1.	Si ₃ N ₄ 'ün Kristal Yapısı.....	32
Şekil 3.2.	Si-N Tabakaları a) α-Si ₃ N ₄ b) β-Si ₃ N ₄	33
Şekil 3.3.	Si ₃ N ₄ 'ün polimorflarının serbest enerji durumu.....	37
Şekil 3.4.	(a) Silikatlarda ve Nitrür Yapılarda Dörtlü Birim Yapı (b) β-Si ₃ N ₄ Kristal Yapısı	37
Şekil 3.5.	Si-Al-O-N sisteminin eşkenar dörtgenle gösterimi.....	40
Şekil 3.6.	1700°C 'de Si ₃ N ₄ -SiO ₂ -AlN-Al ₂ O ₃ faz diyagramı	40
Şekil 3.7.	C eksenine dik α-SiAlON yapısının görünümü	41
Şekil 3.8.	Janecke prizmasını kullanarak (a) M-Si-Al-O-N sistemi.....	42
Şekil 3.9.	Janecke prizmasını kullanarak (b) bu sistem üzerindeki P noktasının bulunduğu düzlem	43
Şekil 3.10.	C eksenine dik β-sialon yapısının görünümü.....	45
Şekil 4.1.	Metal oksit katkı elemanı ile Si ₃ N ₄ 'ün reaksiyonu	53
Şekil 4.2.	Si ₃ N ₄ için sıvı faz sinterlemede ergiyik-çökme modeli	54
Şekil 5.1.	Stokiometrik orana göre karıştırılmış kuartz mineralleri ile Karbon karası	59
Şekil 5.2.	Si ₃ N ₄ tozu üretimi ve sinterlenmesi deneysel çalışma akış şeması	60
Şekil 5.3.	Deneysel çalışmada kullanılan yatay tüp fırın.	62
Şekil 5.4.	Deneysel çalışmada kullanılan yatay tüp fırının şematik görüntüsü.....	62
Şekil 5.5.	KTİN reaksiyonuna tabi tutulmuş Si ₃ N ₄ tozlarının preslenmesinde kullanılan izostatik pres.....	63
Şekil 5.6.	Çalışmalarda kullanılan soğuk izostatik pres (CIP).....	64

Şekil 5.7.	Sinterleme çalışmalarında kullanılan yüksek sıcaklık fırını.....	65
Şekil.5.8.	SEM ve EDS analizlerinde kullanılan Jeol Jsm-6060LV marka taramalı elektron mikroskobu.....	66
Şekil 6.1.	(a) 12 dakikalık öğütme işlemi sonrasındaki kuartz minerali, (b) öğütme işlemine uğramamış kuartz minerali.....	69
Şekil 6.2.	KTİN reaksiyonu sonrasında elde edilen süngerimsi Si_3N_4	69
Şekil 6.3.	Kuartz tozlarını karbonlu ve karbonsuz öğütmenin KTİN sonucu Si_3N_4 dönüşümüne etkisi.....	71
Şekil 6.4.	Deneylerde kullanılan kuartz tozunun firmadan geldiği gibi alınan XRD sonuçları.....	71
Şekil 6.5.	Ege kimya firmasından temin edilen kuartz tozunun XRD sonuçları.....	72
Şekil 6.6.	Farklı öğütme süreleri uygulanan kuartz tozunun KTİN prosesi sonrasındaki XRD analizi sonuçları.....	73
Şekil 6.7.	12 dakikalık öğütme işlemine tabi tutulmuş kuartz tozunun 1400 ve 1350°C lerde KTİN uygulandıktan sonraki XRD analiz sonuçları.....	74
Şekil 6.8.	12 dakikalık öğütme işlemine tabi tutulmuş kuartz Tozunun 1350°C de KTİN uygulandıktan sonra yüzeyinde oluşan beyaz tabakanın XRD analiz sonuçları.....	75
Şekil 6.9.	1450°C de KTİN uygulanmış numunelerin XRD analiz sonuçları (a) Kale Maden firmasından temin edilip 12 dakika öğütülmüş kuartz (b) Ege Kimya firmasından temin edilip öğütmeden kullanılan kuartz.....	76
Şekil 6.10.	Karbotermal indirgeme ve nitrürleme sonucu üretilmiş Si_3N_4 tozlarının SEM görüntüleri (a) X1000 (b) X5000.....	79
Şekil 6.11.	1750°C katkısız olarak sinterlenen Si_3N_4 seramiklerinin kırık yüzeyleri (a) X2000 (b) X500 (c) yüzeyinden alınan XRD analiz sonuçları.....	79

Şekil 6.12.	%2 Al ₂ O ₃ , %3MgO, %7Y ₂ O ₃ katılmış ve 1750°C sinterlenmiş Si ₃ N ₄ seramiklerinin kırık yüzey SEM görüntüleri a) sıvı faz oluşumu X2000 b) sıvı faz yetersiz X2000 c) yüzeyden alınan XRD sonuçları.....	80
Şekil 6.13.	(a) 1750°C de 30 dakika süre ile sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri X5000 (b) 1750°C de 60 dakika süre ile sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri X5000 (c) “b” numaralı numune yüzeyinden alınmış XRD sonuçları.....	81
Şekil 6.14.	1750°C de powder packing yöntemi ile sinterlenen numunelerin SEM incelemeleri (a) X500 (b) X6000.....	82
Şekil 6.15.	(a) 1550°C de katkısız olarak sinterlenmiş Si ₃ N ₄ seramiğinin SEM görüntüleri X2000 (b) 1750°C de katkısız olarak sinterlenmiş Si ₃ N ₄ seramiğinin SEM görüntüleri X2000 (c) “a” numaralı numune yüzeyinden alınmış XRD sonuçları.....	83
Şekil 6.16.	(a) KTİN işlemi sonrasında yüzeyde oluşan beyaz tabakanın SEM ile inceleme sonuçları (b) 2 numaralı bölgeden alınan EDS analiz sonuçları.....	84
Şekil 6.17.	1750°C de 1 saat katkısız olarak sinterlenmiş numunede 1 numaralı bölgeden alınmış EDS analizi sonuçları.....	85
Şekil 6.18.	1750 °C de %2Al ₂ O ₃ , %3MgO, %7Y ₂ O ₃ katkı ilaveleri ile sinterlenmiş numune yüzeyinden alınmış EDS sonuçları.....	86

TABLolar LİSTESİ

Tablo2.1	Bazı ileri teknoloji seramiklerinin özellikleri.....	6
Tablo 2.2	Değişik safsızlıklar içeren farklı Al ₂ O ₃ kompozisyonları.....	8
Tablo 2.3	Diğer ileri teknoloji seramikleri.....	11
Tablo 2.4	Kil minerallerinin sınıflandırılması.....	16
Tablo 2.5	Feldspat Minerallerinin Çeşitli özellikleri.....	25
Tablo 2.6	Magnezit ve brusitin bazı kimyasal, fiziksel ve teknolojik özellikleri.....	28
Tablo 3.1	a ve β -Si ₃ N ₄ yapılarının kristalografik özellikleri.....	33
Tablo 3.2	Silisyum nitrür kristalinin tipik özellikleri.....	35
Tablo 3.3.	α ve β -SiAlON seramiklerinin genel karşılaştırılması.....	39
Tablo 3.4	β -SiAlON' un özellikleri.....	46
Tablo 4.1	Sentezleme ile değişik Si ₃ N ₄ üretim yöntemleri.....	48
Tablo 5.1	Kale Maden A.Ş. firmasından temin edilen kuartz mineralinin kimyasal analiz sonuçları.....	58
Tablo 5.2	Kuartz'ın kimyasal ve mineral analiz sonuçlarında bulunan oksijen miktarı.....	58
Tablo 5.3	Deneylerde kullanılan azot (N ₂) gazının kimyasal özellikleri.....	59
Tablo 6.1	Sinterleme çalışmalarında uygulanan deney parametreleri ve sonuçları.....	78

ÖZET

Anahtar kelimeler: Kuartz, Silisyum nitrür, Toz metalurjisi, Karbotermal İndirgeme, Nitrürleme, Sinterleme

Silisyum nitrür (Si_3N_4), yüksek mukavemet, sertlik, aşınma direnci, yorulma ömrü, 1800°C 'ye kadar gösterdiği kararlılık, düşük ısıl genleşme katsayısından dolayı mükemmel ısıl şok direnci gibi üstün özellikleri olan bir bileşiktir. Son 30 yıl içinde bu malzeme üzerine yapılan çalışmalar artan bir hızla yoğunlaşırken ortaya çıkan en önemli problem toz haldeki Si_3N_4 malzemeden yüksek yoğunlukta parça üretiminin oldukça zor olmasıdır. Oysa söz konusu üstün özellikler önemli ölçüde üretilen parçanın yoğunluğuna bağlıdır. Si_3N_4 kovalent bağ yapısına sahip olduğu için sinterleme esnasında tozların birbirine difüze olmaları oldukça zordur. Bu nedenle Si_3N_4 'den yüksek yoğunlukta parça üretimi için sıcak presleme, sıcak izostatik presleme veya Si_3N_4 'e belirli oranlarda MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 ve CeO gibi metaloksitler katılması gerekmektedir [1].

Bu çalışmada kuartz mineralinden karbo termal indirgeme ve nitrürleme yöntemi kullanılarak silisyum nitrür tozu üretimi için işlem değişkenleri optimize edilmiş, kuartz tozunun öğütülmesinin karbo termal indirgeme ve nitrürleme işlemi sonrasında α -silisyum nitrür tozu dönüşümüne etkisi incelenmiş, üretilen silisyum nitrür tozlarını belirli katkı elemanları ile belirli oranlarda karıştırarak, bu katkı elemanlarının silisyum nitrür'ün yoğunlaşmasına etkileri incelenmiştir.

SINTERING OF Si_3N_4 POWDER SYNTHESISED FROM QUARTZ MINERAL VIA CARBOTHERMAL REDUCING AND NITRIDATION PROCESS AND SINTERING

SUMMARY

Keywords: Quartz, silicon nitride, powder metallurgy, carbothermal reduction-nitridation, sintering

Silicon nitride have high strength, hardness, wear resistance, fatigue life, thermal stability up to 1800°C, because of low thermal expansion coefficient, excellent thermal shock resistance. In the last 30 years, this material have had a great interest. However, the main problem is production of bulk material, has high density, from silicon nitride powder. Properties of silicon nitride ceramic mentioned above are related to density of produced part. Due to the fact that Si_3N_4 has covalent bond, during sintering proses, diffusing each other of Si_3N_4 powders is difficult. Thus, hot pressing, hot isostatic pressing or pressureless sintering with various oxide additives (MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 and CeO) as sintering aids are needed for sintering of Si_3N_4 powders.

The object of this study is Si_3N_4 powder production from quartz mineral via carbothermal reducing and nitridation proces (CRN). After powders produced by CRN proces were grinded, effect of grinding on α - Si_3N_4 transformation was investigated. Additives as sintering aids were added to Si_3N_4 powders produced and densificaton behavior of these mixtures were investigated.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yüksek ergime noktası ve düşük öz yayınım özellikleri silisyum atomlarını zor üretilebilir malzemeler yapar. Bu yüzden Si_3N_4 üretimi için alternatif üretim yollarına ihtiyaç duyulmaktadır. Si_3N_4 tozu üretmek için genellikle birkaç teknik kullanılır: Metalik silisyum tozunun nitrülenmesi, gaz fazı reaksiyonu, SiO_2 'nin azot atmosferinde karbotermal nitrülenmesi ve Silisyum nitrürün çökmesi ve termal ayrışma [2].

Toz halde üretilen Si_3N_4 malzemeler α - ve β Si_3N_4 olmak üzere iki farklı polimorfik yapıda kristallenmekte ve her iki yapıda hegzagonal kristal kafes yapısına sahiptir [3].

Silisyum nitrür seramikleri geniş oranda araştırılmış bir seramik malzeme grubudur. Özellikle içten yanmalı motorların iç kısımlarının seramik malzemelerden yapılmasıyla ve silisyum nitrür seramiklerinin bu amaca uygun olması, bu seramikler üzerinde birçok araştırmanın yapılmasına neden olmuştur. Silisyum nitrür seramiklerinin yüksek sertlik, aşınma ve korozyon dirençleri onları kesici uç, öğütme bilyesi ve kaynak ağızlıkları gibi parçaların yapımında kullanılmaya yönelmiştir. Si_3N_4 seramiklerinin kullanımında yüksek sıcaklık oksidasyon dirençlerinin düşük olması dezavantaj oluşturmaktadır. Buna rağmen sağladığı hafiflik ve yüksek sıcaklık dayanımından dolayı motor parçalarının yapımında ilgi odağı olmuştur. Saf Si_3N_4 seramiklerinin katı faz sinterlenmesi oldukça güç olmasına rağmen, sıvı faz sinterlenmesi ile çok büyük gelişmeler elde edilmiştir. Sinterleme sırasında birçok katkı maddesi sinterlemeyi kolaylaştırmak için (MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 ve BeSiN_2) kullanılmaktadır [4].

Bu çalışmanın amacı; Ülkemizde temini oldukça kolay olan kuartz mineralinden, yüksek mukavemet, sertlik, yüksek aşınma direnci, iyi yorulma ömrü, yüksek sıcaklıklarda kararlılık, düşük ısıl genleşme katsayısı, mükemmel ısıl şok direnci gibi özellikler gösteren Si_3N_4 tozları üretmektir. Bu üretim gerçekleştirilirken uygulanması oldukça ucuz olan Karbotermal indirgeme ve nitrürleme yöntemi tercih edilmiştir. Aynı zamanda da Si_3N_4 tozlarına belirli oranlarda katkı maddeleri eklenerek, katkı maddelerinin $1600^{\circ}C$ ile $1750^{\circ}C$ arasındaki sıcaklıklarda sinterleme deneylerindeki yoğunlaşmaya etkilerini inceleyerek minimum deney parametlerinin belirlenmesine yardımcı olmaktadır.

BÖLÜM 2. SERAMİKLER

2.1 Giriş

İnsanoğlunun, tarih öncesi çağlardan beri seramik ürettiği bilinmektedir. Ancak, yaşadığımız yüzyılın son yarısında meydana gelen bilimsel gelişmeler, insanların seramiği yeniden keşfetmesi anlamına gelmektedir. Geleneksel seramik üretimi ve kullanımı ile birlikte son yıllarda teknolojik seramik, ince seramik gibi isimlerle ifade edilen ve teknolojik önemi olan seramikler üzerine önemli çalışmalar yapılmıştır.

Seramikler genel olarak “geleneksel seramikler” ve “ileri teknoloji seramikleri” olarak iki grupta incelenirler. Geleneksel seramikler ile teknolojik seramikleri birbirinden farklı kılan sahip oldukları özellikleridir. Her iki seramik grubu da temel olarak toz metalürjisi tekniği ile üretilirken, kullanılan hammadde, şekillendirme ve sinterleme gibi temel üretim aşamalarındaki farklılıklar üretilen özelliklerini tayin etmektedir. Geleneksel seramikler doğal hammaddelerden üretilirken, teknolojik seramiklerin hammaddesi sentezleme yöntemiyle yapay olarak hazırlanmaktadır. Bunun nedeni yapay hammaddelerin istenmeyen maddelerden arındırılmış olarak çok saf halde ve istenen fiziksel özelliklerde üretilibilmeleridir.

İleri teknoloji seramikleri arı bileşikler olup oksitler, nitrürler, sülfürler, silisitler, borürler ve karbürlerden oluşurlar. Bunların sahip oldukları iyonik ve kovalent bağların oranı bileşimlerdeki elemanların elektronegatiflik dereceleri arasındaki farka bağlıdır. Seramikleri meydana getiren atomlar arasındaki bağın iyonik ve kovalent olması elastik modüllerinin ve sertliklerinin metallere göre çok yüksek olmasını sağlar [5].

2.2 Geleneksel Seramikler

Seramik; Fransızca *c ramique*, ve Yunanca *keramos* kelimelerinden türetilmiŐ olup su ile karıştırılarak hamur haline getirilen killerin (*kerameikos*) yüksek sıcaklıklarda piŐirilerek çanak ve çömleğin üretilme sanatı olarak bilinir. Bağlayıcıları imento, kireç veya kil olan yapılar geleneksel seramikler olarak bilinir ve pişmiş hamurun (*terra cotta*) yapısına göre gözenekli seramikler ve gözeneksiz (geçirimsiz) seramikler olarak iki gruba ayrılırlar. Geleneksel seramiklerin temel yapı malzemesi; plastikleŐtirici ve  zleŐtirici ögelere sahip kildir. Kilin yapı taŐlarından biri olan kaolin beyaz seramik, ince fayans ve porselenlerde kullanılır [6].

Seramiklerin ısıya ve k tu hava koşullarına karşı gösterdikleri dayanıklılık çeşitli uygarlıklar tarafından gözlemlenmiŐ ve ilk kez YenitaŐ Döneminde Tuna bölgelerinde Őeritli kabartma, bezekli ve perdahlı (sırlı ve bezekli çömleklere sıvı halinde ince bir metal tabaka sürülerek elde edilen seramik; Palafitta ve Cortailod seramiği) olarak yapımına başlanmıştır. Seramiği su geçirmez hale getirmek üzere kili saydam ya da ıŐık geçirmez bir tabakayla kaplama fikri Antikçağda doĐmuŐtur. Fayansın ortaya çıkmasına yol açan beyaz ya da ıŐık geçirmeyen kalaylı sır Ortadoğuda kullanılmaya baŐlandı. İlk kez inde üretilen porselen Avrupa'daki (Aue) kaolin yataklarının bulunmasının ardından 1709 tarihinde Saksonyada (Meissen)  retildi. Anadolu'da seramik yapımına Yeni taş döneminde (Çatalhöyük, Hacılar, Beycesultan, Demircihöyük v.b.) baŐlanılmıŐtır [7].

Kil, kaolen ve feldspat gibi minerallerin yüksek sıcaklıkta piŐirilmesi ile elde edilirler. BileŐimlerinde değişik türde silikatlar, alüminatlar ve bunların yanında bir miktar metal oksitleri bulunur. Cam, tuğla, kiremit, aŐındırma tozları, porselen refrakterler ve beton gibi uzun yıllardır kullanılan malzemeler bu gruba girer [8].

2.3 İleri Teknoloji Seramikleri

Seramik malzemeler içerisinde üretim ve tüketim bakımından geleneksel seramikler önemli bir yer tutmakla beraber, son çeyrek asırda yeni seramikler veya teknolojik seramikler adı altında geliŐtirilen yeni bir seramik malzeme gurubu ön plana

çıkıştır. Bu seramikleri önemli kılan ve bu alandaki araştırmalara hız kazandıran en önemli sebep bu malzemelerin mühendislik açıdan sahip oldukları üstün özelliklerdir. Bu seramik gurubuna ince seramikler, ileri teknoloji seramikleri dışında yüksek performanslı seramikler, mühendislik seramikleri, süper seramikler, ultra seramikler ve hiper seramikler gibi isimlerde verilmektedir.

Teknolojik seramikler, geleneksel seramiklerden başlıca, ham madde, üretim yöntemleri ve sahip olduğu özellikler bakımından önemli farklılıklar göstermektedirler. Geleneksel seramikler doğal hammaddelerden üretilirken, teknolojik seramiklerin hammaddesi, sentezleme yoluyla yapay olarak hazırlanmaktadır. Bunun nedeni, yapay hammaddelerin istenmeyen safsızlıklardan arındırılmış olarak çok saf halde ve istenilen fiziksel özelliklerde üretilmeleridir. Yapay hammaddelerin üretiminde çoğu kez ileri teknoloji yöntemleri kullanılmaktadır. Teknolojik seramikleri geleneksel seramiklerden ayıran diğer bir özellik de, bu seramiklerin pudra halinde çok ince tozlardan üretilmeleridir. Günümüzde üretilen teknolojik seramiklerde, 1 mikronun altında tozlar kullanılmakta ve böylece tamamen yoğun seramik blok parçalar üretilmektedir. Bu nedenle teknolojik seramiklerin mekanik özellikleri geleneksel seramiklerden çok daha üstündür.

İleri Teknoloji seramiklerinin ergime sıcaklıkları çoğunlukla 2000°C'nin üzerindedir. Özellikle yüksek sıcaklığa ve aşınmaya dayanıklılık istenilen yerlerde kullanılırlar. İleri teknoloji seramikleri yüksek mukavemet, rijitlik ve sertlik aşınmaya, kimyasal etkilere ve yüksek sıcaklığa dayanıklılık, boyutlarda kararlılık gibi üstün özellikleri nedeni ile uçak ve uzay endüstrisinde son yıllarda büyük ölçüde kullanılmaktadırlar. Bazı ileri teknoloji seramikleri yarı iletkenlik, dielektrik, piezoelektrik, manyetik ve süper iletkenlik özelliklerine sahip olduklarından elektronik endüstrisinde çok değişik amaçlarla kullanılmaktadırlar.

İleri teknoloji seramikleri genellikle çok sert ve kırılığandırılar. Basma mukavemetleri çok yüksek olmakla beraber çekme mukavemetleri düşüktür. Kırılığın olduklarından İç yapı kusurları, çentikler, çizikler ve mikro çatlaklar gerilme yığılmasına neden olur, dolayısıyla çekme etkisinde kolay kırılırlar. Seramiklerin basma

mukavemetleri, çekme mukavemetlerinin yaklaşık 8 katıdır. Isıl işleme yüzeylerinde basınç gerilmeleri oluşturularak çekmeye karşı mukavemetleri artırılabilir. Seramiklerin kaymaya karşı dirençleri çok yüksektir, plastik şekil değiştirmeksizin kırılırlar [8].

Teknolojik seramikleri önemli kılan üstün özelliklerden bazıları ;

- Yüksek sıcaklıkta dayanımları,
- Kimyasal kararlılığın yüksek oluşu,
- Sertliklerin yüksek oluşu,
- Metallerle göre daha hafiflik,
- Hammadde kaynaklarının tabiatta bol miktarda bulunması,
- Aşınmaya karşı dayanıklı olmaları,

Bu üstün özelliklerin yanı sıra teknolojik seramiklerinde birtakım dezavantajları mevcuttur. Bunların en önemlisi kırılma olmalarıdır. Kırılma olmalarının nedeni yapılarında meydana gelen gözenek ve katlanmalarından dolayıdır [5].

Tablo 2.1 Bazı İleri Teknoloji Seramiklerinin Özellikleri [8]

Tipi	Atomal Bağ	Örnekler	Özellikler
Oksitler	İyonik	Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ MgO ZrO ₂ (PSZ) LiAl ₂ SiO ₆	Sert aşındırıcı Sürünme özellikleri iyi Çok sert
Karbürler	Az iyonik Yeralan bileşikler	ZrC TiC VC NbC	Elastiklik modül yüksek
	Kovalent	B ₄ C SiC WC	Yüksek sıcaklıkta kararlı Sürünme kötü Kesici takımlarda aşındırıcılarda ve kalıplar da kullanılır.
Nitrürler	Kovalent	BN Si ₃ N ₄ AlN SiAlON TiN	Düşük yoğunluk Yüksek sıcaklıkta kararlı Çok sert Sürünme direnci iyi Kesici takımlarda, gaz türbinlerinde, nozul ve potalarda kullanılır.
Bortürler	Kovalent	LaB ₆ ZrB ₂	Çok iyi iletken Sürünme özellikleri iyi Elektronmikroskopunda filamen olarak kullanılır.

Tablo 2.1 de bazı ileri teknoloji seramiklerinin atomsal bağ yapıları ile bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri görülmektedir. Genel olarak çok sert malzemeler olarak gözüken ileri teknoloji malzemeleri, karbürlerin kovalent bağ yapılı olanları hariç diğerlerinin de sürünme özellikleri oldukça iyi olduğu belirlenmektedir.

2.3.1 Oksit Seramikler

İleri teknoloji seramiklerinin önemli bir bölümünü oksit seramikleri teşkil etmektedir. Oksit seramiklerinden bazıları kendileri has üstün özellikleri sebebiyle kullanım açısından diğer oksit seramikler arasından sıyrılmaktadır. Seramik oksitler, yüksek sıcaklıklarda kullanılmaya müsait metal veya metaloid elementlerin oksijenle yaptıkları bileşiklerdir. Birçok seramik oksitler iyonik bağlı olup, iyonik bağlı malzemelerin genel karakteristiklerine sahiptir.

Bu özellikler, saydamlık, elektrik ve ısı iletimine direnç, diamanyetizma ve kimyasal kararlılıktır. Bu özelliklerin yanı sıra oksit seramikler yüksek elastik modül ve sertlik, gevreklik, refrakterlik, düşük termal genleşme ve korozyona karşı direnç göstermektedir. Oksitler, başlıca tek ve karmaşık olarak iki grupta toplanabilir. Tek oksitler, sadece bir metal veya metaloid element içerirler. Buna karşın karmaşık oksitler, iki veya daha fazla metal veya metaloid içermektedir. Karmaşık oksitler ya katı eriyikler olarak tek faz halinde ya da iki veya daha fazla fazın mevcut bulunduğu oksit karışımları içerir [6].

2.3.1.1 Alümina (Al_2O_3)

Alüminanın bilimsel keşfi geçen yüzyıla dayanmaktadır. Ticari üretimi ve kullanımı ise 1920'lerin sonu ile 1930'ların başlarına rastlar. Alüminanın ilk ticari kullanım alanı, buji ve laboratuvar malzemeleridir. Üretimdeki imkanlarının gelişmesi ve araştırmalardan elde edilen bilgi birikimi sonucu günümüzde alüminanın üretimi ve kullanımı önemli ölçüde artmıştır. Bugün alümina özellikle yüksek sıcaklıklarda çalışan tüp fırınlarında geniş çapta kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra kesici takım, yatak malzemesi, tekstil endüstrisinde iplik kılavuzu olarak, ayrıca elektronik endüstrisinde, zırh yapımında, tıpta implant ve protezlerde kullanılmaktadır.

Ergime sıcaklığı, 2015°C olan alüminyum oksit normal sıcaklıklarda kimyasal maddelere ve mekanik yüklere karşı en dayanıklı refrakter malzemelerden biridir. Alümina suda ve iyi kalsine edilmişse hem mineral asitlerde hem de bazlarda çözünmez. Alümina HF' e karşı da dayanıklıdır. Sodyum karbonat, kostik soda ve sodyum peroksit saf alümina potalarda çok az tahribatla eritilebilir. 1700-1800°C gibi yüksek sıcaklıklarda, flor gazı dışında bütün gazlara karşı direnç gösterir. Alümina, oksitleyici ve redükleyici atmosferde 1900°C' ye kadar kullanılabilir.

Doğal alümina feldspat ve killerde olduğu gibi genellikle silikatlarla birlikte bulunur. Alümina aynı zamanda, boksit, diaspor, kriyolit, sillimanit, kyanit, nefelit ve diğer birçok mineralin bileşiminde yer almaktadır.

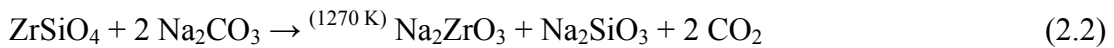
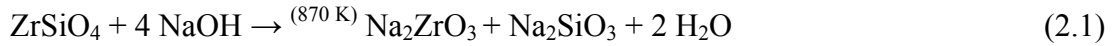
Saf alümina, düşük sıcaklıkta birkaç formda bulunur. Fakat bütün bu formlar, zamana, kristal boyuta ve atmosfere bağlı olarak 750-1200 °C arasında α -alüminaya dönüşür. Alüminanın α -fazına dönüşümü tersinir değildir. Ergimiş alümina % 99.8 Al_2O_3 ihtiva eder. Saflık yükseldikçe sıcak mukavemet, elektrik ve aşınma direncinde artış kaydedilir. Diğer taraftan saf alümina tamamen saydam olarak bazı cihazlarda kullanılmaktadır [8]. Değişik safsızlıklar içeren farklı Al_2O_3 kompozisyonları tablo 2.2 de gösterilmektedir.

Tablo 2.2 Değişik safsızlıklar içeren farklı Al_2O_3 kompozisyonları [6].

Alümina içeriği (%)	99,0	99.6	99.8	>99.95	99.99
Yüzey Alanı (m^2/g)	6	0.3-0.7	0.7	7-10	6
Kristal Boyutu (μm)	1	6	4.5	>0.5	>0.5
Sodyum Oksit (ağ.-%)	0.3	0.25	>0.1 ³	0.0075 ³	0.0005 ³
Silika (ağ.-%)	0.02	0.03	0.03	0.02	0.0060
Magnetit (ağ.-%)	0.03	0.03	0.03	0.01	0.0020
α -alümina (%)	>80	>80	>95		

2.3.1.2 Zirkonyum oksit (ZrO₂)

Yüksek refrakter özelliği sergileyen diğer bir seramikte zirkonya'dır (ZrO₂). Ergime derecesi (2950°K). Büyük oranlarda hacimsel değişimle tetragonal yapıdan monoklinik yapıya dönüşüm 1370 K'de gerçekleşir. Bu özelliğinden dolayı saf ZrO₂ yüksek yoğunluklarda ve çatlak oluşumsuz olarak sinterlenebilir mümkün olmamaktadır. Bu nedenle zirkonya seramik tozları bazı katkı maddeleri (CaO, MgO, Y₂O₃, CeO) kullanmak suretiyle sinterlenebilir. Zirkonya tozu üretiminde zirkon (Zirkon kumu diye de bilinir-Zr₂SiO₄) veya beddeleyit (*baddeleyite*) (ZrO₂) minerali kullanılmaktadır. Yöntemde zirkon (Zr₂SiO₄) NaOH veya Na₂CO₃ kullanarak aşağıda verilen yöntemlerden biri ile sodyum zirkonat'a dönüştürülür [9].



Na₂SiO₃'nın su ile uzaklaştırılmasından sonra Na₂ZrO₃, HCl asit kullanılarak ZrOCl₂'e dönüştürülür. Bu su içerisinde çözünür ve sinterleme de kullanılan yukarıda belirtilen maddelerle klorür içerisinde karıştırılır ve hidroliz yoluyla Zr(OH)₄ ve daha sonra kalsinasyon ile ZrO₂'te dönüştürülür. Mikron altı boyutta tozlar üretilebilir. Zirkonya tozları ile seramikler arasında en yüksek mekaniksel mukavemet değerine sahip parçalar üretilebilir [6].

2.3.1.3 Magnezya (MgO)

Al₂O₃'ya nazaran daha yüksek ergime derecesine sahiptir. MgO'in ergime noktası 2800 °C olup refrakter oksitlerin içerisinde en bol bulunanlardandır. Alüminadan daha pahalıdır ve ısıl genleşmesi çok yüksektir. Oksitleyici atmosferde alüminadan daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir. Yüksek sıcaklıkta elektrik izolatörü olarak ve bazik eriyiklerde pota malzemesi olarak kullanılır. Isıl genleşme katsayısının yüksek olmasından dolayı magnezyum oksitin sıcaklık değişimlerine karşı dayanımı düşüktür. Magnezya yüksek sıcaklıklarda kolayca indirgenebilir ve 2300-2400 °C sıcaklıklarda buharlaşır. İndirgeyici atmosferde yüksek buhar basıncı nedeniyle vakum altında 1600-1700 °C'nin üzerinde kullanılamaz.

Magnezya çok iyi kalsine edilmediği zaman suda ve mineral asitlerinde yavaşça çözünür. Yüksek sıcaklıklarda yoğun magnezyanın mineral asitlerine asit gazlara ve rutubete karşı direnci yüksektir. Magnezyanın aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda nötr tuzlara karşı da direnci yüksektir. 1800 °C'ye kadar karbonla temas halinde kararlıdır fakat 2000 °C'de karbon ve karbürler ile hızla reaksiyona girmektedir.

Magnezyanın en önemli mineralleri magnezit, talk, aspest, dolomit ve spineldir. Doğada periklas halinde az miktarda da bulunmaktadır. Ergimiş MgO % 96-97 saflıktadır. Ayrıca ticari olarak % 99'dan daha saf magnezya, piyasada bulunabilmektedir.

2.3.1.4 Zirkon (ZrO_2SiO_2)

Zirkon'un ergime noktası 2420 °C olup alüminyum gibi bazı ergimiş metallere karşı ıslatma direnci yüksektir. Asidik kimyasal maddelere, curufa ve cama karşı da direnci yüksektir. Zirkonun genleşmesi çok düşük olduğu için ısıl şok direnci fazladır. ıslatma ile kristal yapısı değişmez fakat, 1730 °C'nin üzerinde parçalanır. Bu parçalanma zirkonun bu sıcaklıktaki termal şok direncini olumsuz yönde etkiler. Zirkon suda minarel asitlerinde ve alkalilerde çözülmez, sıcak sülfürik aside karşı direnci çok iyidir. Zirkon'a asitlerin, ergimiş asit camların ve bazik cürufların yaptığı tahribat önemsizdir fakat bazik camların etkisi fazladır. ıslatma direnci alüminyum, platin, nikel ve paslanmaz çeliğin ergitilmesinde, geniş çapta kullanılmaktadır [8].

2.3.1.5 Yitriya (Y_2O_3)

Yitriyanın ergime noktası 2410°C olup havada oldukça kararlıdır ve kolayca redüklenmez. Karbon dioksiti absorbe eder ve asitlerde çözünür. Yitriya, Nerst lambalarında flaman olarak, torya ve zirkonya ile alaşım halinde az miktarda kullanılmaktadır. Zirkonyaya ilave edildiğinde yapısını kübik yapıda kararlı kılar. Başlıca yitriya mineralleri, gadolinit, xenotim ve fergusonit'tir. Bunlardan gadolinit ($FeO.2BeO.Y_2O_3.2SiO_2$), en önemli mineral olup Teksas civarında bolca bulunmaktadır. Yitriya, fluorit yapısına benzer olarak kübik yapıdadır. Yitriyanın

fevkalade refrakter olması ve birçok atmosferde kimyasal olarak kararlı olması sebebiyle, tüp, kayıkçık ve pota olarak özel amaçlar için kullanılmaktadır [6].

2.3.2 Oksit olmayan seramikler

İleri teknoloji seramiklerin önemli bir bölümünü de, karbür (SiC, TiC, ZrC, HfC, B₄C v.b.), nitrür (Si₃N₄, AlN, TiN, ZrN, BN v.b.), sülfür (MoS₂, CdS, ZnS v.b.), silisit (Mo₂Si, TaSi₂, WSi₂ v.b.), borür (TiB₂, LaB₆, ZrB₂ v.b.) ve Fosfür (BP) tipi oksit olmayan seramikler teşkil etmektedir. Tablo 2.3 de diğer ileri teknoloji seramiklerinden bazılarının sınıflandırması gösterilmektedir.

Tablo 2.3 Diğer ileri teknoloji seramikleri [6].

Karbürler	Nitrikler	Sülfürler	Silisitler	Borikler	Diğerleri
SiC	Si ₃ N ₄	MoS ₂	Mo ₂ Si	TiB ₂	Fosfürler
TiC	AlN	CdS	TaSi ₂	LaB ₆	BP
ZrC	TiN	ZnS	WSi ₂	ZrB ₂	
HfC	ZrN	v.b.	v.b.	v.b.	
B ₄ C	BN				
v.b.	v.b.				

2.3.2.1 Karbürler

Elementlerin çoğu, nispeten yüksek sıcaklıklarda, karbonla birleşerek M_xC_y şeklinde bileşik oluşturarak karbür ismini alırlar. Karbürler, en yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemeler olarak bilinmektedir ve sertlikleri de oldukça yüksektir. Bu özelliklerinden dolayı karbürler önemli mühendislik malzemeleri haline gelmişlerdir. Oksidasyon direncinin zayıflığı, özellikle nemli atmosferde, karbürlerin kullanım alanını sınırlandırmaktadır (SiC hariç). Karbürleri genel olarak tuz benzeri, metal benzeri, elmas benzeri ve metalik olmayan elementlerin karbürleri olmak üzere dört gruba ayırmak mümkündür.

Tuz benzeri karbür oluşturan metalik elementler periyodik tablonun I-A, II-A, III-A, III-B, I-B ve II-B grup elementleri ile lantanitler ve aktinitlerden meydana gelmektedir, Ga, In, Tl ve B bu gruba dahil değildir. Çünkü Ga, In, Tl karbür

oluşturmaz ve bor ise B_4C şeklinde elmas benzeri karbür oluşturmaktadır. Elmas benzeri karbürler yalnızca B_4C ve SiC dir. Bu iki karbür son derece serttir ve bunların sertliğini aşan sadece elmadır. Bazen elmas benzeri karbürler içine B_2C de ilave edilmektedir. CO , CS_2 ve CCl_4 gibi metalik olmayan elementlerin karbürleri kovalent bağa sahiptir [6].

2.3.2.2 Borürler

Metal borürler boşlukta, çok yüksek sıcaklıkta elementlerin doğrudan birleşmesi yada bir karbon borür (B_4C) ve karbon karışımının bir metal oksitle tepkimesinden elde edilir. B_4C şu anda uygulama alanı bulan bir malzemedir. Başlıca avantajı mükemmel yüksek sertliği ve düşük yoğunluğudur ($2,5g/cm^3$). Bununla birlikte, B_4C 'ün üretimi etkili yoğunlaşma için yüksek sıcaklık ($>2000^\circ C$) gerektiğinden dolayı zordur. Bu sebepten çoğu durumda sıcak presleme gibi basınçla yoğunlaştırılır. Borürler sert, kaynama noktaları yüksek, iyi birer iletkenlerdir. Özellikleri bakımından metallerin ara durum nitrür ve karbürlerine benzer [6].

2.3.2.3 Sülfürler

Sülfürler, cevher mineralleri içinde sayı bakımından önemli bir mineral sınıfıdır. Bu sınıfta selenür, tellür, arsenür ve antimonürler bulunur. Bazı sülfürler magmatik kayalarda bulunur. Fakat çoğunlukla hidrotermal filonlarda ve indirgen bir ortamda çökelmiş olan sedimanter kayalarda bulunur. Yerkabuğunda az olmalarına rağmen, sülfürler önemli bir mineral sınıfıdır. Çünkü demirsiz metallerin elde edilmesinde en önemli kaynağı oluştururlar. Sülfürün bileşenleri arasında genellikle iyonik bağ bulunmaktadır. Bir kısmında ise metalik bağ hakimdir. Genellikle opaktır (ışığı geçirmez), parlaklıkları metaliktir ve yoğunlukları yüksektir. Isı ve elektrik iletkenlikleri iyidir [6].

2.3.2.4 Nitrürler

Oksit olmayan teknolojik seramikler içerisinde önemli bir yere sahip olan inorganik nitrür seramikler genel olarak iyonik nitrürler, kovalen nitrürler ve arayer nitrürler

olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Periyodik tablodaki birinci ve ikinci grup elementler tarafından oluşturulan iyonik nitrürler düşük ergime sıcaklığına sahiptir ve teknolojik seramik olarak herhangi bir öneme sahip değildirler.

Periyodik tabloda üçüncü ve dördüncü grup elementlerce oluşturulan kovalen nitrürler Paulins'in elektronegatiflik prensipleriyle ölçülenin % 60 daha üstünde iyi bir kovalen karaktere sahiptir. TiN, VN, ve diğer arayer nitrürlerde azot (N₂) kafes yapıda ara boşluklara yerleşmiştir. Metal bağ yapısını muhafaza ettiğinden bu gibi nitrürler metalik özellik gösterirler. Pek çok nitrürün genel kimyası ve termodinamik özellikleri çok iyi bilinmemekte ve önemli bir araştırma alanı olarak görülmektedir. Seramik olarak nitrürlerin en önemli olanları Si, Al, B ve Ti bileşikleridir. Nitrürlere ilave olarak silisyum ve alüminyumun oksinitrür bileşikleri önemlidir. Nitrürler karbürlere göre daha fazla, oksitlere göre daha az kararlıdır. Bu nedenle N₂ veya O₂ atmosferinde karbürün bir nitrüre veya okside dönüşümü doğaldır. Nitrürlerin en kararlı olanları Al, Ce, Th, (3.A Grubu) Ti, Zr ve Hf (4.B Grubu) olarak sıralanır. B ve Si nitrürleri ise AlN'den daha az kararlıdır. Nitrürlerin kararlılığında bu grup elementlerin sağına ve soluna gidildiğinde düşüş görülmektedir [1].

Bor nitrür (BN): Bor nitrür, düşük reaktifliği ve birçok uygulaması olan inorganik bir malzemedir. En sert insan yapısı malzemelerden bir tanesidir. Isıl, elektriksel, mekanik ve fiziksel özellikler gibi çok geniş bir malzeme nitelikleri dizisine sahip olması nedeniyle, bir çok uygulaması vardır. Farklı uygulamalar ile kullanılmasını sağlayacak şekilde bu niteliklerin çok çeşitli kombinasyonlarını içerir. Malzeme mühendisleri, çok çeşitli elektronik ve elektrik uygulamalarında yararlı olan, mükemmel bir ısıl şok özelliğine ilave olarak elektriksel yalıtkanlığın, yüksek ısıl iletkenliğin alışılmadık beraberliğini bor nitrürde bulmuşlardır [5].

Bor nitrür tozlarının üretim yöntemleri ;

- Bor nitrür tozlarının endüstriyel üretimi



- Bor nitrür tozlarının plazma prosesi ile üretilmesi

- Bor nitrür tozlarının karbotermik redüksiyonu



Aluminyum nitür (AlN): Aluminyum nitür çok yüksek sıcaklıklarda çok yavaş düşme gösteren yüksek ısı iletkenlik ve yüksek elektrik direncinin bir kombine özelliğini verir. Bu özellikleri AlN malzemeleri yüksek güç elektronik modülleri için ana malzeme haline getirmiştir. Bu uygulamalarda BeO'in yerini almaktadır. Bununla birlikte oldukça fazla toksik etkisinin olması üretimi ve uygulamalardaki en büyük handikapıdır. AlN'ün sıvı alüminyum içindeki korozyon direnci de mükemmeldir.

Aluminyum nitür termodinamik olarak silisyum nitürden daha karardır. Fakat rutubetle reaksiyona girme eğilimi fazla olduğundan geniş bir uygulama alanı bulamamıştır. Aluminyum nitür ticari olarak genellikle aluminyumun doğrudan nitürlenmesi veya alüminanın (Al_2O_3) indirgenip daha sonra nitürlenmesi ile üretilmektedir.



Bütün kovalent bağ yapısına sahip seramikler gibi kendi içinde sinterleme yayınları çok zordur. AlN'e bazı oksitler katarak yapılan sinterleme ile tam yoğunlukta (3.2 g/cm^3) parçalar üretilebilir. AlN içerisindeki oksijen miktarı arttıkça malzemeni ısı iletkenliği düşmektedir [5].

Silisyum Nitür (Si_3N_4): Si_3N_4 'ün bir mühendislik seramiği olarak önemi ilk defa 1957 yılında ortaya konmuş olup, mekanik ve termomekanik özelliklerinden dolayı nitür seramikler içerisinde en fazla öneme sahip teknolojik seramik malzemedir. Üstün özelliklerinden ve bu özelliklerini yüksek sıcaklıklara kadar koruyabilmesinden dolayı Si_3N_4 seramik malzemelerin kullanım alanları her geçen gün daha da artmaktadır.

Silisyum nitür seramikleri yüksek sıcaklıklarda iyi mukavemet özellikleri olan malzemelerdir. Yüksek sıcaklıklarda süperalaşımından daha iyi mukavemete sahip

olması bu malzemeyi yüksek derecede gerilmelerin meydana geldiği türbin kanatları ve diğer hareketli parçalar için en önemli malzeme durumuna getirmiştir. Si_3N_4 seramikleri genel olarak;

1. Özel refrakter malzeme olarak kullanımı,
2. Yüksek performanslı mühendislik seramik malzemesi olarak kullanımı,
3. Elektrik ve elektronik alanındaki uygulamaları olmak üzere

üç farklı bölümde kullanım alanı bulmaktadırlar.

Mühendislik seramiği olarak kullanım alanları yoğun Si_3N_4 ve SiAlON malzeme olarak kesme takımlarında kesici uç olarak başarı ile kullanılmaktadır. Şu andaki en büyük kullanım alanı ise motor ve türbin parçalarının imaline yönelmiş durumdadır. Dizel motorlarda yoğun Si_3N_4 esaslı seramikler fazla aşınmaya maruz kalan klasik çelik parçaların yerini almaya başlamıştır. Motorda düşük ısı kaybı için silindir gömleği ve piston başlığı gibi alanlarda denenmeleri aktif olarak devam etmektedir. Yüksek performans gerektiren türbin kanatlarında düşük sürtünme katsayısından dolayı bilyalı rulmanlarda kullanılmaya başlanmıştır [1].

2.4 Seramik Hammaddeleri

2.4.1 Özlü seramik hammaddeleri (Killer)

Killer taşların ve maden kütlelerinin fiziksel nedenlerle en ileri aşamada parçalanmalarıyla oluşan 4μ veya daha küçük boyutlu taneciklerin bir araya gelmesiyle oluşan bir tortul kayaç türleridir. Ufak boyutlara ayrılan taş madenlerin büyük kısmı su veya diğer çözücüler tarafından kimyasal işlemlerden geçirildiğinde taneli yapılarını koruyamamakta ve giderek farklı bileşiklere dönüşmektedirler. Buna karşın, sadece küçülen ama taneli yapılarını koruyan bileşenler ise kili oluşturmaktadır. Bunlar: başta silisyum ve alüminyum olmak üzere, magnezyum, demir ve titanyum gibi dayanıklı elementleri içerirler. Ancak bu yapılar killeri değil, birbirleriyle veya çözülmüş haldeki sodyum, potasyum ve kalsiyum gibi alkali ve toprak alkalilerin iyonlarıyla birleşerek kil minerallerini meydana getirirler. Kil minerallerinin değişik şekil ve oranlarda biraraya gelmesiyle de killer oluşur. Kil mineralleri kimyasal olarak

sulu alüminyum silikatlar şeklinde tanımlanabilirler. Killerin basit formülleri $H_4Al_2Si_2O_9$ (kaolin) ve $HAISi_2O_6$ (montmorillonit) şeklinde yazılabilir. Ancak bunlar pratik olarak minerallerin davranışı hakkında hiçbir şey ifade etmezler. Gerçek bileşimleri asla bu kadar basit değildir. Bununla birlikte, bu formüller Si/Al oranının ve su miktarının değişimini ve genellikle magnezyum, demir, kalsiyum ve alkali metallerin bağlı miktarlarını gösterirler. Bileşim ile özellikler arasında doğrudan bir ilişki yoktur. Elementleri benzer oranda olan iki kil; iyon değişim kapasitesi, sorpsiyon ve plastisite yönünden büyük farklılıklar gösterebilirken, diğer taraftan çok farklı bileşimlerdeki killer çarpıcı şekilde benzer özellikler gösterebilirler [10].

Tablo 2.4. Kil minerallerinin sınıflandırılması [10].

Kil	İdeal bileşim $M_{int}(M_{okt})(M_{tetrah})O_1(OH)_m \cdot nH_2O$	Tabaka tipi
1:1 Kaolinit grubu (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0)		
Kaolinit	$(Al_2)(Si_2)O_5(OH)_4$	Dioktahedral
Halloysit	$(Al_2)(Si_2)O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$	Dioktahedral
1:1 Serpentin grubu (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0)		
Serpentin	$(Mg_5)(Si_4)O_{10}(OH)_8$	Trioktahedral
2:1 Pirofillit grubu (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0)		
Pirofillit	$(Al_2)(Si_2)O_{10}(OH)_2$	Dioktahedral
Talk	$(Mg_3)(Si_4)O_{10}(OH)_2$	Trioktahedral
2:1 Smektit grubu (birim formül başına yük yoğunluğu: (~0.2-0.6))		
Montmorillonit	$M_x(Al_{2-x}Mg_x)(Si_4)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Dioktahedral
Beidelit	$M_x(Al_2)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Dioktahedral
Nontronit	$M_x(Fe_2^{+3})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Dioktahedral
Saponit	$M_x(Mg_3)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Trioktahedral
Hektorit	$M_x(Mg_{3-x}Li_x)(Si_4)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Trioktahedral
2:1 Vermikülit grubu (birim formül başına yük yoğunluğu: (~0.6-0.9))		
Dioktahedral vermikülit	$M_x(Al_{2-y}Fe_4^{+3})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Dioktahedral
Trioktahedral vermikülit	$M_x(Mg_3)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Trioktahedral

Endüstride hammadde olarak kullanılan killer, lokal olarak değişen çeşitli isimler altında incelenilmektedir.

Kalıp Kili : Beyaz alevle yanar, plastikliği yüksektir ve döküme oldukça elverişlidir.

Tuğla Kili: Bunlar demirce zengin olduğundan kahverengi veya sarımsı renkli olabilmektedirler. Kum içerenleri olduğu gibi, saf olarak ta bulunurlar. Genellikle yüzeyde veya yüzeye yakın yerlerde depolanırlar. Kil içeren kayaçların bozunma (elüvyal) ya da (askı) yıkanma ürünleridir. Tuğla yapımı için en kullanışlı malzeme olup, biraz kum içermeleri, tuğlanın kalitesini yükselttiği için arzu edilir. Düşük oranda karbonat içeriği tuğla üretiminde olumsuz etki yapmaz.

Şişe ve Pota Kili : Kendilerinden içinde porselenin fırınlandığı potalar üretilen, ateşe dayanıklı killerdir.

Seramik endüstrisi için killerin erime ve kaynama noktaları ile yanma (alev) renkleri oldukça önemlidir. Bu endüstri dalı için kaolin gibi beyaz alevle yanan killer çok aranır. İşletilen kil yataklarının hemen hemen hepsi tatlı su ortamı oluşumlarıdır. Denizel kil oluşumlarında karbonat içeriği genellikle yüksek olup bu da kilin kalitesini düşürmektedir. Denizel killerin ortalama demir içeriğide yüksektir [11].

Kil mineralleri birkaç değişik şekilde sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırmalardan biri tablo 2.4. de gösterilmektedir.

Özlü seramik hammaddeleri 3 grupta incelenebilir;

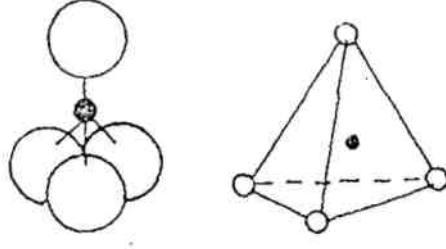
A-Kaolin Grubu

- a) Nakrit, dikkit, kaolinit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)
- b) Anoksit ($Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$)
- c) Hulloysit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$)
- d) Allofan ($Al_2O_3 \cdot m SiO_2 \cdot n H_2O$)

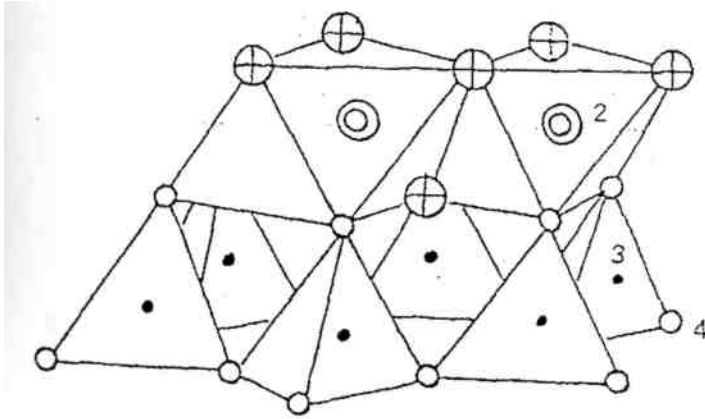
Kaolinit genellikle çoğu plastik seramik hammaddelerinin esas mineralidir. Su içeren bir alüminyum silikat olan kaolinit, mineralojik olarak $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ grubundan oluşur. Si_2O_5 grubu tipik olup, yaprak veya kat dokulu silikatların belirtisidir. Tüm silikatların esas yapıtaşı, ortada silisyum iyonunun bulunduğu dört oksijen iyonlu bir tetraeder (=dört yüzlü) yapıdır. Merkezdeki Si iyonu (+4 değ.) -2 değerli dört komşu oksijen iyonlarının birer negatif valansları ile birleşir. O iyonlarının arasına sığabilen Si iyonu, bozulmaz bir özellik gösteren $[SiO_4]^{4-}$ dörtgen prizmayı oluşturur (Şekil 2.1).

Kat dokulu silikatlarda bu $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dörtgen prizması sekizgen prizmalı dokulu ağda birleşir.

Kaolinitin mineral yapısı Şekil 2.2 'de görüldüğü gibi iki tabakalı olup, bu tabakalar dörtgen ve sekizgen tabakalardır.



Şekil 2.1 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ Dörtgeni

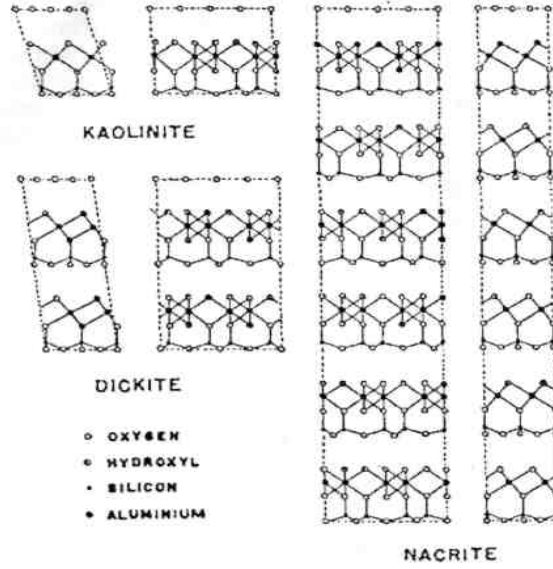


Şekil 2.2 Şematik Kaolinit Yapısı

Kaolinit yaprakçıkları tam elastik olmamakla birlikte, bükülebilir özellik gösterirler. Mors'a göre sertlikleri 2-3 dolayındadır. Boyları $1000-5000^{\circ}\text{A}$, kalınlıkları 200°A 'dür. ($1^{\circ}\text{A}=10^{-8}\text{ cm.}$)

Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}= 258$) ham olarak % 39.50 Al_2O_3 , % 46.55 SiO_2 % 13.95 H_2O içerir. Pişme sırasında H_2O uçarak % 13.95'lik ateş kaybını oluşturur. Pişme sonucu geri kalan madde ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2=222$) %45.90 Al_2O_3 , % 54.10 SiO_2 içerir. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşimi, kil cevheri minerali olarak adlandırılır. Dikit

mineralojik formülü $Al_2 [Si_2O_5] (OH)_4$. 211,0 olan bir alüminyum silikat olup, ateşe dayanıklı killerin bünyesinde bulunur. Kaolinite oranla fazla olan $2H_2O$, 50-100°C arasında kolayca atılır.



Şekil 2.3 Nakrit, Kaolinitin ve Dikit Şematik Yapısı

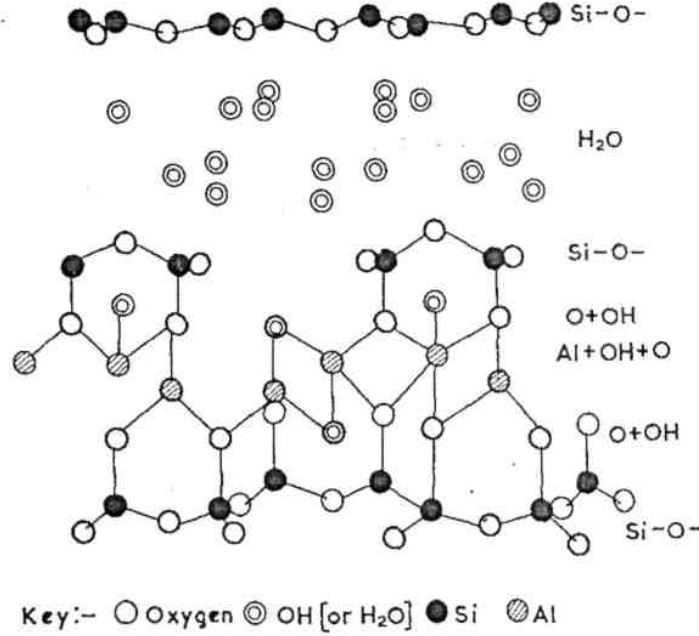
Sertliği 1-2 Mohs olan Dikit, diğer kil minerallerinin yaprak strüktürüne karşın çabuk ve boru görünüşlü yapıya sahiptir. Çubuk yapıli taneciklerin çapları 400-700°A arasındadır (Şekil 2.3).

b- Montmorillonit Grubu

- Pyrophyllit ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)
- Montmorillonit ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + nH_2O$)
- Beidellit ($Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$)
- Nontronit ($(Al, Fe)_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$)
- Saponit ($2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$)

Kuru haldeki Montmorillonit bünyesine su alarak ilk hacminin 16 katına kadar kristal iskeletini genişletebilir. Plastizitesi ve absorsiyon özelliği kaolinit, pyrophyllit ve talka oranla çok yüksektir. Yapısındaki Al, Fe ile yer değiştirdiği zaman Nontronit, Mg ile yer değiştirdiği zaman da hektorit, Saponit ile saukonit adları ile anılır. Montmorillonit 1, nontronit 2,5 Mohs sertliğe sahiptir. Kaolinitin

iki tabakalı mineral yapısına karşın, montmorillonit kil minerallerinin özelliği, üç tabakalı mineral yapısında oluşlarıdır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Montmorillonitin üç tabakalı yapısı

Montmorillonitin ideal formülü olarak $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O = 360$ kabul edilirse, bunun % 28.2 Al_2O_3 , % 66.8 SiO_2 ve % 5 H_2O bileşiminde olduğu saptanır. Pişmiş durumda bu oran, % 29.8 Al_2O_3 ve % 70.2 SiO_2 olarak belirlenir. Montmorillonit doğada hiçbir zaman saf olarak bulunmaz. Yüksek oranla Al_2O_3 ve MgO ile oluşan formuna beidellit ve yüksek oranda Fe_2O_3 içeren formunada montronit denir.

Genellikle bentonit formuna da sahip olan bu mineral emaye, sır ve çamurlarda plastiklik için kullanılır. Bentonitik yapıli kil mineralleri çok ince tanelidirler. %40 dolayında < 0.06 mikron taneciğe sahiptirler. Bu sayı kaolinlerde % 0.5-1.5 killerde % 5-20 arasındadır.

Elektron mikroskopla yapılabilen gözlemlerde, kaolinitin iyi oluşmuş kristallerine karşın, montmorillonitin kristallerinin çok küçük, ince belirsiz şekiller ve zengin yüzeyler şeklinde olduğu izlenir.

Montmorillonitlerin sulandırılması güç olup, diğer kil minerallerinin de kolaylık sulanmasına engel olurlar. Çok kuvvetli tiksotropi özelliği gösterirler.

c- İllit veya Glimmer Soylu Kil Mineralleri

Yüksek oranlı kil minerallerinin yer aldığı illitler, muskovit ($K_2O.3Al_2O_3.6SiO_2.2H_2O$) ve biotit ($K_2O.4MgO.2Al_2O_3.6SiO_2.H_2O$) olarak çok tanınan glimmerlerden oluşurlar. İllitler glimmerlere oranla daha az alkali olup, daha fazla suludurlar. Hidratize glimmer atıkları olarak adlandırılırlar.

İllitler montmorillonit grubunda olduğu gibi, dörtgen-sekizgen-dörtgen oluşan üç tabakalı kil minerallerinin sınıfına girerler.

Glimmerlerin oluşumlarındaki zamana ve uzaklığa göre, bunlardan oluşan illitler de çok veya az ince taneli olurlar. Tuğla kiremit hammaddelerinin içinde bol bulunurlar ve kalklı yataklarda da çıkarlar. Mohs sertlikleri 2-3 arasındadır.

İllit kristal suyunu montmorillonitte olduğu gibi düşük sıcaklıkta, 100°C dolayında kaybederler.

Glimmer soylu killerin en önemlilerinden biri olan vermikulit, yumuşak talk görünüşlü, bükülebilir yaprakçık dokusundan oluşan, bronz renkli bir kildir. En önemli özelliği, ani ısıtma sonucu, körük formu gibi patlayıp genişlemesidir. Bu özelliğinden dolayı yalıtım maddesi olarak kullanılır [12].

2.4.1.1 Killerin kullanım alanları ve teknolojileri

Bir kilin değeri kimyasal, mineorolojik ve teknolojik özelliklerinden anlaşılmaktadır. Killerin kimyasal bileşimi: Killerin analizinde Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , CaO ve MgO değerlerine bakılır. Al_2O_3 oranının %20-40 arasında olması istenir. Bu değer seramik killerinde düşük, refrakter killerde yüksektir. Fe_2O_3 oranı seramik killerinde %1'in, diğer killerde %3'ün altında olmalıdır. SiO_2 oranı yüksek ise serbest kuartzın varlığını gösterir. CaO ve MgO toplamı ile K_2O ve Na_2O toplamı ayrı ayrı yaklaşık %1 olmalıdır. Bunların yüksek olması ateş zayıyatını arttırır.

Dünya piyasasında, 1994 yılı itibariyle kurutulmuş yumrulu killer, yerinde yığın teslimi olarak 32-60\$/ton, yumrulu rafine kil nodülleri ise yine yığın teslimi olarak 65-90\$/ton üzerinde işlem görmüştür. 2000 yılı itibari ile dilimlenmiş ve hava ile kurutulmuş yumrulu killer yığın olarak teslim şartıyla 36-64 \$/ton, yumrulu rafine kil nodülleri yığın olarak teslim şartıyla 78-100\$/ton, havayla ayrılmış yumrulu toz killer ise torbalanmış teslim şartıyla 115-185\$/ton fiyatları uygulanmıştır [13].

1. Seramik Endüstrisi : Seramik endüstrisinin çeşitli dallarında kil mineralleri kullanılmaktadır. Seramik yapımında kullanılacak killerin eşit tane boyunda olacak şekilde öğütölmeleri gerekmektedir.
2. Yapı Malzemesi Olarak : Kil tuğlalarının, kanalizasyon ve su borularının yapımı, yer ve duvar kaplamada kullanılan fayansların hammaddesi olarak ve çeşitli kapların yapımında kullanılmaktadır.
3. Dökümcülük : Dökümcülükte kil, kum ile karıştırılarak metal kalıplarının yapılmasında kullanılır.
4. Renk Giderici ve Emici olarak.
5. Çeşitli Endüstri Daları : Kağıt, boya, plastik ve lastik endüstrilerinde dolgu maddesi olarak, tarım ilaçlarında, tekstil endüstrisinde, çeşitli şekillerde mürekkep, marley, yapıştırıcı üretiminde, tıpta ve eczacılıkta kullanılır [11].

2.4.2 Özsüz seramik hammaddeleri

Özsüz seramik hammaddelerini kısaca su ile çamurlaştırılıp kurutulduğunda dağılan türdeki yani şekillendirilmesi için ilave malzeme katılması gereken hammaddeler olarak tanımlayabiliriz. Bunlara örnek olarak; Kuartz, feldspat, magnezit, dolomit vb. sayılabilir [6].

2.4.2.1 Kuartz

Yeryüzünün bilinebilen kısmının % 25 ini oluşturur. Oksijenden sonra dünyada en çok rastlanan silisyumun bir bileşimidir. Kimyasal formülü SiO_2 olup, mol ağırlığı 60 g dir; Sertlik derecesi Mohs'a göre 7 dir. Doğada kristal olarak dağ kristali, kuartz

ve kristal kuartz kumu olarak, amorf olarak ise flint ve sileks taşları şeklinde bulunurlar. Kuartz kristali granit gibi ana kayaçların içinde bulunabildiği gibi, bazen de tek başına, tanecik yapısında olarak damarlar şeklinde diğer mineraller ile karışmış olarak bulunurlar [14].

SiO₂ veya diğer adı silis, kuartz halinde doğada bol miktarda bulunur. SiO₂ bileşiminde olan kuartzın içinde teorik %46.7 Si ve %53.3 O bulunur. En saf kuartz bile eser miktarda Li, Na, K, Al, Fe, Mn, Ti bulundurulur. Saf kuartz renksizdir. Mangan içerikli amatist adı verilen mineral pembe renkli bir kuartzdır. Doğada en çok gri, sarı ve beyaz renklerde bulunur. En çok rastlanan minerallerden biridir. Eridiği ortamlarda genleşme katsayısını düşürücü bir etki yapar. Tam olarak erimemesi durumunda, aksine genleşme katsayısını yükseltir. Erimemiş kuartzın genleşme katsayısı, erimişe göre 150 kat büyüktür. Kuruma ve pişme küçülmesini azaltır. Seramik yapılarda iskelet görevini yapar ve deformasyonu önler. Asitlere dayanıklılığı artırır. Kuartzın kristalin yapısı tetra hedral düzendedir. Tetrahedral düzenli dizilirse silis minerali oluşur.

Kuartz başta agat olmak üzere mil yatağı koruyucuları, saat taşları, hassas terazi yatakları ve havan yapımında kullanılmaktadır. Kuartz'a yeterli bir basınç uygulandığı zaman bir elektrik şarjı meydana getir. Bunu tersine kuartz bir elektrik alanında bırakılırsa mekanik olarak deforme olur. Buna piezo elektrik özelliği denir. Gaz basınçlarını belirleyen radarlarda, mikrofonlarda, televizyon parçalarında, saatlerde, telefon santrallerinde yaygın biçimde kristal kuartz tüketilmektedir. Seramik sanayinde kullanılan kuartzın ise %97-98 SiO₂, %0.25-0.50 Al₂O₃, en fazla % 0.25 Fe₂O₃, %0.5-1.0 Ca ve %0.5-1.0 MgO bileşimi istenir. Kuartz doğrudan veya silisyum karbür elde edilerek aşındırıcı ve parlaticı olarak da değerlendirilir [6].

Silisyum dioksitin oda sıcaklığında değişmez formu beta kuartztır. Beta kuartzın 573°C ye kadar ısıtılması ile, bu sıcaklıkta alfa kuartz oluşur. Bu reaksiyon geriye dönüşlü olup, bu sırada kuartz hacimce büyüme de gösterir. Isıtmanın yavaş sürdürülmesi ile alfa kuartz bu kez 870°C de alfa tridimite ve 1470°C de de alfa kristobalite dönüşür. Bu dönüşümler dizisi, 1713°C de erime ile son bulur. Silisyum dioksidin yüksek sıcaklıktaki formlarından olan tridimit ve kristobalit, soğuma

sırasında birden düşük sıcaklık formlarına dönüşürler. Bu formlardan olan beta tridimit 163°C de, gama tridimit 117°C' de ve beta kristobalit de 230°C de oluşur. Silisyum dioksitin dönüşümleri sonucu ortaya çıkan formlarının hepsi farklı özgül ağırlıklara sahiptirler [14].

Brezilya'daki Minas Geraes ve Giaz yataklarında üretilen kristal kuartz dünya üretiminin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Ayrıca Madagaskar, Amerika-Arkansas, Uganda, Avustralya ve Sovyetler Birliği'nde önemli yataklar vardır. Telsiz ve radar teknolojisinde kullanılan kristal kuartzlar günümüzde özellikle Japonya ve ABD de sentetik olarak üretilmektedir [11].

Kuartz, Türkiye'de genellikle fay zonlarında, çatlaklarda, filonlarda ve cevher yataklarında gang minerali olarak bulunur. Ankara, İzmir, Aydın, Muğla, Çanakkale, Bitlis, Kütahya illerinde genellikle filon biçiminde kuartz rezervleri bulunmaktadır. Türkiye'de 4-5 milyon ton mertebesinde jeolojik kuartz rezervi mevcuttur. Görünür rezerv ve kaliteye yönelik ayrıntılı etüdler yetersizdir. Fakat anket formlarından elde edilen bilgilere göre Kale Madencilik A.Ş. Çanakkale: Biga-Bayramiç-Ezine yörelerinde 800.000 ton görünür. Söğüt Madencilik A.Ş. Çine bölgesi 2500 ton görünür, Toprak Madencilik A.Ş. de 825.000 ton görünür kuartz rezervleri olduğunu ifade etmişlerdir. Bu üç şirketin toplam görünür kuartz rezervleri : 1 627 500 tondur.

Tüketim Alanları: Cam, seramik, deterjan, dolgu maddesi, filitre sanayilerinde en önemli girdidir. Cam sanayiinde kristal eşya ve züccaciye imalatında; Seramik Sanayiinde ise Sır ve frit yapımında, yer ve duvar karosunda izolatör, elektro-porselen, glazûr, sofrâ eşyası ile vitrifiye seramik yapımında kullanılmaktadır.

Üretim Yöntemi ve Teknoloji: Kuartz kristalleri üretimi elle toplanarak yapılmaktadır. Filon Kuartzlar açık işletme yöntemiyle üretilmektedir. Bazı ocaklarda üretimden önce dekapaj işlemi uygulanabilmektedir. Açık ocakta üretim, havalı martoperfaratörlerle delinen delikler patlayıcı madde doldurularak patlatılarak gerçekleştirilmektedir. Elde edilen iri parçalar patlayıcı madde ile patlatılarak veya hidrolik kırıcılarla kırılarak boyutları küçültülmektedir. Kırılmış Kuartzlar gerekirse su ile yıkanabilmektedir. Kırıcılardan geçirildikten sonra değirmenlerle istenilen ebada öğütülmektedirler. Değirmenler genellikle bilyalı değirmendir. Boyut

kontrolü elek ve siklonlarla yapılmaktadır. Diğer taraftan Fe_2O_3 içeriği flotasyon yoluyla istenilen seviyeye indirilmektedir [15].

2.4.2.2 Feldspat

Genel tanımlaması, içinde belli sayıda alkali bulunduran alumina silikat olarak yapılabilir. Feldspat bir eruptif (magmatik) kayaç olup, genellikle kuartz ile ve sık sık da glimmer ile karışmış olarak bulunur. Doğal feldspatlarda Na, K, Ca, Li, Ba, Cs gibi oksitler farklı oranlarda yer alırlar.

Tablo 2.5 Feldspat Minerallerinin Çeşitli özellikleri [14].

Kimyasal ve Mineralojik Adı	Kimyasal Formülü ve Bileşimi	Özgül Ağırlığı	Sertliği
K-Feldspat/Orthoklas	$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ 16.9, 18.3,64.8	2.56	6
Na-Feldspat/Albit	$Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ 11.8, 19.4,68.8	2.61	6.0-6.5
Ca-Feldspat/anorthit	$NaO.Al_2O_3.2SiO_2$ 20.1,36.6,43.3	2.70	6.0-6.5
K,Na-Feldspat/Plagioklase	$(Na,K)_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ değişken $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$		
Ga.Na-Feldspat/Oligoklase	+ $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ değişken	2.62	6-7
Ba-Feldspat/Celsian	$BaO.Al_2O_3.2SiO_2$ 40.9,27.1,32.0	3.37	6
K,Ba-Feldspat/Hyalophan	+ $BaO.Al_2O_3.2SiO_2$ değişken	2.84	6.0-6.5
Cs-Feldspat/Pollucit	$CS_2O.2Al_2O_3.4SiO_2$ Değişken	2.90	6.5
Li-Feldspat/Spodumen	$Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$ 8.0, 27.4, 64.6	2.64	5.0-6.0

Lityum feldspat dışında tüm feldspatlar üç boyutlu bir Si-Al doku iskeletine sahiptirler. Feldspatlarda yer alan Bazik oksit: $Al_2O_3.SiO_2$ oranı, bazik oksit alkali ise 1:1:6 oranındadır. Toprak alkalili feldspatlarda ise bu oran 1:1:2 şeklindedir [14]. Tablo 2.5 de feldspat mineralinin çeşitli özellikler tablo halinde gösterilmektedir.

Potasyum, sodyum ve kalsiyum alümina silikat bileşimli bir mineral grubuna “feldspat” denilmektedir. Bu minerallerin yapılarını birkaç metal oksitten oluşan

kompleks silikatler oluşturur. Yeryüzünde en çok bulunan kristal mineralidir. Taşıdıkları alkali oksitlere göre isimlendirilirler. Feldspatın en çok rastlanan cinsi ortoklas veya potasyum feldspat olup, formülü $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ 'dir.

Bunun dışında albit veya sodyum feldspat, $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$, celsian veya baryum feldspat, $BaO.Al_2O_3.6SiO_2$, pegmatit veya sodyum-potasyum feldspat'lar bulunur. Uzun zaman doğa koşullarında kalan feldspat, karbonik asitli sularla temas ettiğinde ayrışarak, potasyum karbonat, kaolen, silise dönüşür [13].

Feldspat cam hammaddesi olarak kullanıldığında, erimiş cam kütlesi içinde alüminyum alkalilerle bir araya gelmesi sonucu cama kolay işlenebilirlik özelliği verir. Cama kimyasal duyarlılık kazandırır ve saydamlığını uzun süre korumasını sağlar. Seramik endüstrisinde kullanılan feldspat, burada erime noktasını düşürücü özelliği nedeni ile yardımcı olmaktadır. Seramik endüstrisinde kullanılacak feldspat düşük demir oksit içeriğine (mümkünse % 0.1in altında) sahip olmalıdır. Flotasyon demirin uzaklaştırılması için en iyi ve en ekonomik yöntemdir. Düşük kuartz ve kil içeriği zararlı olmadığı gibi bazen de arzu edilir. Titan hiç istenmez. Feldspat üretimi için her zaman pegmatitlerin bulunması gerekmez. Demir ve Kuartz içeriği düşük volkanik kayalarda bu amaçla kullanılabilir. Amerika'da bu amaçla % 45-46 albit, % 13-25 nefelin, % 7-22 mikropertit, % 8-13 mikroklin ve % 0.3-3.3 muskovitten oluşan nefelinsiyenitler kullanılmaktadır. Feldspatın kalitesini belirleyen en önemli faktör kimyasal bileşimidir [11].

2.4.2.3 Kireç taşı ve dolomit

Dolomit, kireçtaşlarından CaO'un yerini kısmen veya tamamen MgO'un alması ile oluşur. Bu yüzden bileşimi açısından kireçtaşları ile ilişkili olup yanarda ve düşeyde daima kireçtaşları ile geçişlidir. Bünyedeki kalsit ve dolomit oranlarına göre bazı araştırmacılar tarafından aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

% 10 dan az kalsit, % 90 dan fazla dolomit	Dolomit
% 50-10 kalsit, % 50-90 dolomit	Kalkerli Dolomit

% 90-50 kalsit, % 10-50 dolomit	Dolomitik Kireçtaşı
% 95-90 kalsit, % 5-10 dolomit	Mg. lu Kireçtaşı
% 95 den fazla kalsit, % 5 den az dolomit	Kireçtaşı

Görüldüğü gibi kireçtaşı ve dolomit olarak kayaç türü ayırımı yapılmasında ve geçiş kayalarının tesbitinde kayacın içerdiği kalsit ve dolomit minerallerinin miktarı asıl rolü üstlenmektedir.

Dolomitin özgül ağırlığı, MgO oranına bağlı olarak 2.71 ile 2.87, sertliği ise Mohr skalasına göre 3,5-4 arasındadır. Ticari saflıktaki dolomitin ergime noktası 1924-2495°C arasında değişmektedir. İhtiva ettiği organik malzeme miktarı arttıkça koyulaşmakla beraber genellikle pembe, kirli beyaz, beyaz-gri, siyah ve kahve renklidir. Romboedrik sistemde kristallenen dolomit % 30.4 CaO, % 21.8 MgO ve % 47.8 CO₂ içerir. Empürite olarak silikat, feldspat ve opak mineraller içerebilir.

Üretim: Dolomit üretimi genelde basamaklı açık işletme yöntemi ile yapılmaktadır. Bu yöntemde; hazırlanan işletme projelerine uygun olarak basamaklar oluşturulmaktadır. Gerek basamakların oluşturulmasında gerek üretim esnasında patlayıcı, dozer, loder, kamyon gibi herhangi bir açık işletmede kullanılan ekipman kullanılmaktadır. Açık işletmelerde üretilen dolomit blokları kullanım amacına göre işletme civarında tesis edilen bir kırma eleme ve yıkama tesisinde ebadlandırılmaktadır.

Dolomit üretiminde her ne kadar açık işletme yöntemi yaygın ise de İsveç'te "Ernstrom" ve Finlandiya'daki "Lohja Corp" şirketleri kapalı işletme yöntemi ile dolomit üretmektedirler [16].

Kireçtaşı ve dolomit en yaygın kullanılan hammaddelerden biridir. Genel olarak kullanım alanları çimento sanayi, metalurji, kırma taş, tarım, kireç yapımı, cam sanayi, yapıtaşı, kâğıt sanayi, şeker sanayi, kimya sanayi, seramik ve tuğla yapımı, matbaacılık, meyve suları ve oto lastiği üretimi olarak sayılabilir. Ayrıca dolomit yüksek kaliteli refrakter yapımında ve asbestle birlikte yalıtım maddelerinin üretiminde kullanılmaktadır [13].

2.4.2.4 Magnezit

Manyezit bir magnezyum karbonat minerali olup ($MgCO_3$), teorik olarak % 47.8 MgO ve % 52.2 CO_2 içerir. Saf halde iken manyezitin sertliği 3.5 ile 4.5 arasında değişmektedir. Jel manyezitin özgül ağırlığı 2.95 g/cm^3 , kristalin manyezitin ise 3.05 g/cm^3 tür. Manyezit trigonal sistemde kristalleşir, ikiz oluşturmaz. Taneli, lifsi ve tıkHz dokulu olması olağandır. Soğuk asitlerde hiç çözünmez. Buna karşılık ısıtılmış asitlerde düşük çözünürlük gösterir. Dış görünümü ile kalsit ve dolomite benzer.

Kristalin manyezit, içindeki eser element oranına bağlı olarak beyazdan koyu kahverengiye kadar çeşitli renklere sahip olabilir. Beyaz, sarı, kahverengi, gri ve siyah olağan renklerdir. Jel manyezit, kristaline oranla genellikle daha saf ve eser element içerikleri açısından da daha fakirdir.

Magnezyum özgül ağırlığı 1.74 g/cm^3 olan bir elementtir. 651°C de erir ve 1110°C de kaynamaya başlar. Gümüş grisi renginde, parlak bir metal olup, normal şartlar altında hemen mat renkli, ince bir oksit tabakasıyla kaplanır. 500°C nin üzerinde parlak bir alevle yanarak MgO e dönüşür. Kolaylıkla şekil verilebilen ve tel haline getirilebilen bir metaldir. Refrakter hammaddelerin temel elementi olmasını, oksijene karşı olan yüksek afinitesi ve oksijenle birleşerek oluşturduğu magnezyum oksitin 3000°C sıcaklığa kadar ergimeyerek özelliklerini korumasına borçludur [11].

Tablo 2.6 Magnezit ve brusitin bazı kimyasal, fiziksel ve teknolojik özellikleri [13].

ÖZELLİK	MAGNEZİT	BRUSİT
Bileşim	$MgCO_3$	$Mg(OH)_2$
Bulunusu	Kristalin veya Kriptokristalin	-
Sertlik	3.5-5	2.5
Özgül Ağırlık	3	2.4
Renk	Beyaz, gri	Mavi, yeşil
Prosesler	Kristalin: $200 - 300^\circ\text{C}$ 'a, kriptokristalin olanlar $1450 - 1750^\circ\text{C}$ 'a kadar ısıtma,	Kalsinasyon
Aranan Şart	Kristalin olanlar en az % 43 MgO, % 4.5 CaO, kriptokristalin olanlar en az % 43 MgO ve % 2.5 CaO, en fazla % 2 SiO_2	
Kullanım Biçimi	Kristalin olanlar kostik, kriptokristalin olanlar kalsine	Kalsine

Magnezit ısıtıldığında 400°C'den itibaren MgO ve CO₂ bileşenlerine ayrılmaya başlar. Isıtılmaya devam edilirse 680°C sıcaklıkta bozunma tamamlanarak periklaza (MgO) dönüşür. Kalsine magnezitin hemen hemen hepsi refrakter sanayinde tüketilmektedir. Demir çelik sektöründe yüksek fırın duvarları yapımı ve kaplamasında kullanılır. Kostik magnezitin en önemli kullanım alanı magnezyum oksiklorit ve oksisülfat çimentolarının yapımıdır [6]. Magnezitin sahip olduğu diğer özellikler tablo 2.6. da gösterilmektedir.

BÖLÜM 3. Si₃N₄ Bazlı Seramikler

3.1 Silisyum Nitrür (Si₃N₄)

Si₃N₄ adından ilk defa 1857 yılında Devile ve Wohler bahsetmiştir. Fakat seramik malzeme olarak geliştirilmesi 1960'lerden sonra olmuştur. Silisyum Nitrür tozları ileri teknoloji seramik hammaddelerinden birisidir. En önemli özelliği yüksek sıcaklıklardaki oksidasyona direnci, düşük yoğunluğa sahip olması, yüksek sıcaklıkta sertlik ve mukavemetini korumasıdır. Bu yüzden motorlarda, yüksek sıcaklık korozyonunun görüldüğü ortamlarda, yüksek sıcaklıklarda çalışan türbin elemanlarının ve rulmanların üretiminde ve de tornalamada takım ucu olarak kullanım alanları bulunmaktadır. 1970-1990 yılları arasında ortalama dünya üretimi 500 ton/yıl olan Si₃N₄ tozunun başlıca üreticileri A.B.D., Japonya, Almanya, İsviçre, İngiltere ve Kanada'dır [17].

Toz halinde üretilen Si₃N₄ malzemeler α ve β -Si₃N₄ olmak üzere iki farklı polimorfik yapıda kristalleşmektedir ve her iki yapıda hegzagonal kristal kafes yapısına sahiptir. Uzun yıllar α -Si₃N₄, β -Si₃N₄'ün bir silisyum oksinitrürü olarak kabul edildi. Ancak daha sonra α -Si₃N₄'ün gerçek bir polimorf olduğu ve β -Si₃N₄ arasındaki 30 kJ /mol kadar bir entalpi farkı tespit edildi. α -Si₃N₄ yapısal olarak β -Si₃N₄'e çok benzemektedir. β -Si₃N₄ yapıya göre α -Si₃N₄ yapıda her 30 N atomundan birinin yerini oksijen atomu almış durumdadır. Kristal kafes yapı aynı olmasına rağmen bu durum kafes yapının bazı parametrelerinde küçük değişimlere neden olmaktadır

α -Si₃N₄'e göre β -Si₃N₄ daha kararlı yapıda olduğunda yaklaşık 1400 °C üzerindeki sıcaklıklarda sürekli olarak α -Si₃N₄'den β -Si₃N₄'e bir dönüş vardır ve bu dönüşüm tersinir değildir. Si₃N₄'ün birim yapısı Si₃N₄'dörtlüsünden oluşmaktadır .Bu yapıda kendi içinde üç boyutlu bir ağ oluşmaktadır. Yapı içerisindeki her azot atomu üç ayrı silisyum atomu ile bağlanmaktadır.

Her iki yapıda da yoğunluklar birbirine yakın olup (3.20 gr/cm^3), $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'den $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e dönüşüm $1300\text{-}1450^\circ\text{C}$ aralığında olmaktadır. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ yapı $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ yapıya göre daha kararlı olduğundan uygun şartlarda $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'den $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e dönüşüm olurken tersi bir dönüşüm söz konusu değildir [18].

Leslie ve arkadaşlarının, silisyum nitrürün kristal yapısı üzerine yaptığı çalışma sonucunda ortorombik yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Ancak daha sonra Vassilou ve Wilde, Türkdoğan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar sonucunda silisyum nitrürün, yüksek ve düşük sıcaklıklarda iki ayrı formda olduğu tespit edilmiştir ancak doğru kristal yapısı Hardie ve Jack tarafından açıklanmıştır [9].

3.1.1 Silisyum nitrür'ün yapısı

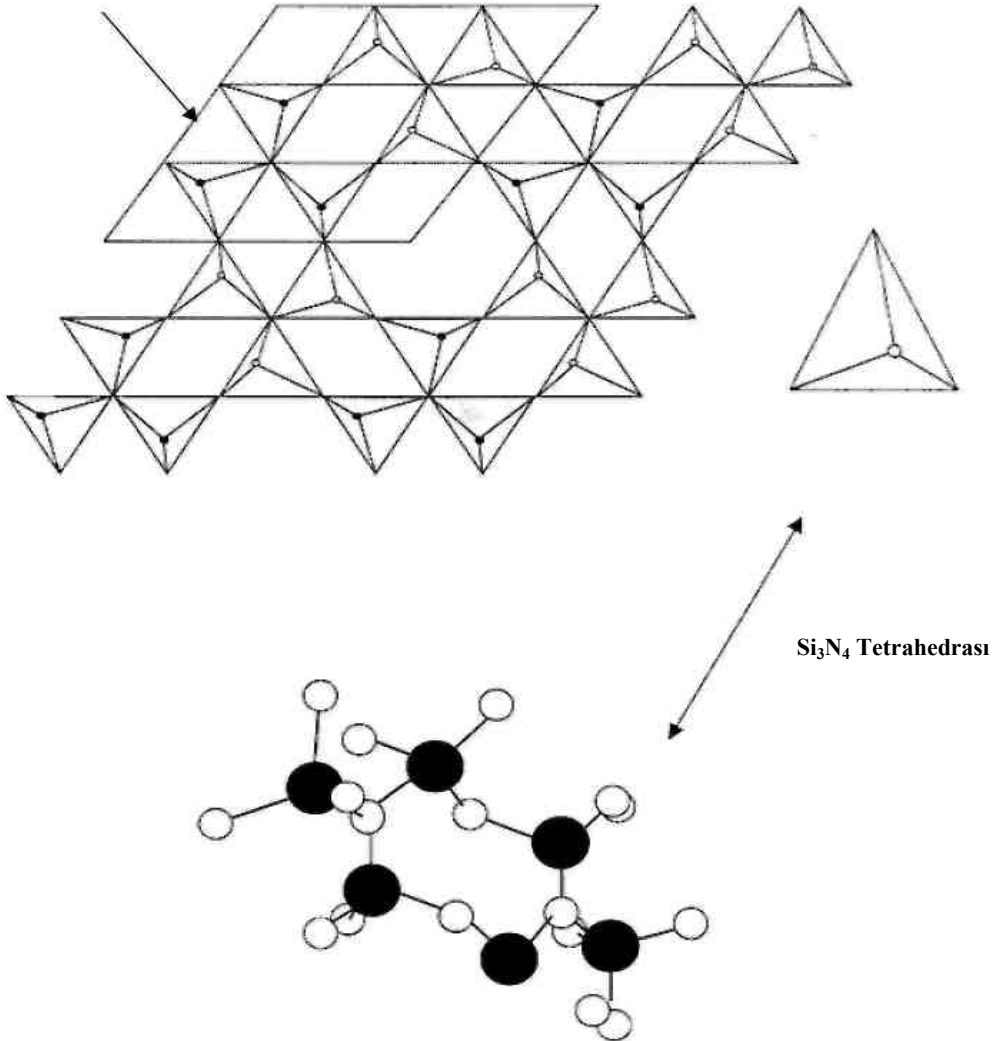
Silisyum nitrürün sinterlenmiş ve reaksiyon bağlı olmak üzere temelde iki formu mevcuttur. Ayrıca ince film şeklinde ve amorf formları da vardır. Her bir form kendine özgü üretim yöntemi, kompozisyon, yapı ve özellikler göstermektedir. Bu formlar temelde Si_3N_4 'ün fiziksel ve kimyasal özelliklerini taşımaktadırlar. Yer kabuğunun oluşumu sırasında atmosfer kimyasal olarak indirgeyici olduğundan büyük oranda silisyum ve diğer nitrürler bulunmakta idi. Si_3N_4 üzerinde yapılan ilk çalışmalar $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (nierit) oluşumunu ortaya koymuştur. Deville ve Wöhler 1859 yılında dünyanın oluşumu sırasında silisyum ve azotun reaksiyona girdiğini savunmuşlardır. 1896 yılında SiO_2 nin karbotermal indirgenmesi ile Si_3N_4 üretimi konusunda bir alman patenti ortaya konulmuştur. Weiss ve Engelhand 1910 yılında Si_3N_4 yapısında Si ve N 3:4 stokiometrik oranında oluştuğunu belirlemişlerdir. Başlangıçta SiO_2 'nin azot ile etkileşiminde SiN_2 , Si_2N_2 ve Si_3N_4 fazları gözlenmiştir. 1950'lerdeki x-ışınları analizlerinde, her ikisi de hegzagonal forma sahip α ve β şeklinde iki formu olduğu ortaya konmuştur. Genel olarak Si_3N_4 seramiklerinin yapısı Şekil 3.1'de verilmektedir. Buradan görüldüğü gibi yapı Si_3N_4 tetrahedralarından oluşmaktadır.

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazı fenasit (Be_2SiO_4) yapısı oluşturmaktadır. Burada Be, Si ile O ile N yer değiştirir. Bu yüzden oksit dışı bir seramiğin böyle bir oksit yapısında bulunması o

kadar tanımlanması zor olan bir olay değildir. Şekil 3.1 α ve β - Si_3N_4 'ün kristal yapısını göstermektedir. Buradan görüldüğü gibi c-ekseni boyunca β - Si_3N_4 için ABAB.... ve α - Si_3N_4 için ABCDABCD..... şeklinde atomlar sıralanırlar .

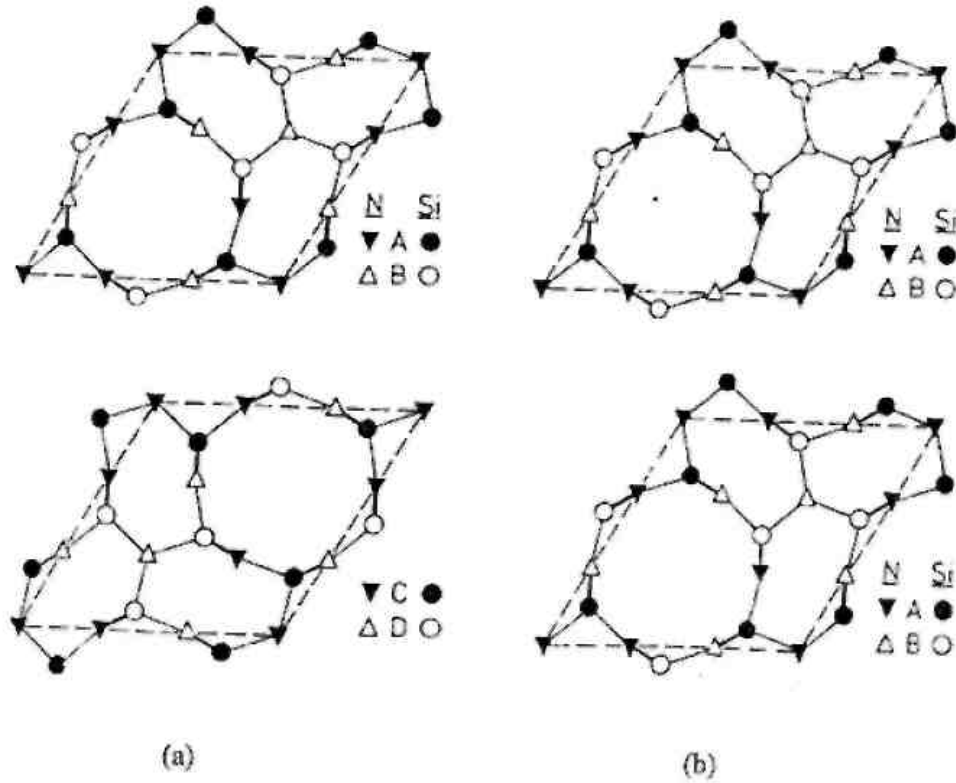
α - Si_3N_4 yapısında, her bir silisyum tetrahedralin merkezinde bulunur ve her azot trigonal içinde yer alır. Her üç silisyum ile düzlemsel koordinasyon oluşur ve böylece üç Si_3N_4 tetrahedrası ile bağlanır. Yapı ayrıca sekiz üyeli Si-N bağları ile bağlanmış plakalardan ve Si-N köprülerinden oluşur. β - Si_3N_4 birim hücresi Si_6N_8 ile $P6_3/m$ uzay grubundan oluştuğu belirlenmiştir, α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 'ün aynadaki ters görüntüsünü içerir. Ayrıca c-ekseni β - Si_3N_4 'ün iki katıdır. α - Si_3N_4 'ün birim hücresi $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$. (P_3, c) uzay grubu yapısından oluşur .

Birim Hücre Tabanı



Şekil 3.1 Si_3N_4 'ün Kristal Yapısı [19]

β - Si_3N_4 Yapısında c-ekseninde 300 pm'lik bir boşluk çapı oluşur. α - Si_3N_4 yapısında c-kayma yüzeyinde 140 pm çapında tünellerle bağlanmış büyük arayer atom boşlukları oluşur. X-ışınları çalışmaları α -fazının bağ uzunluğunun β 'ya göre daha değişken olduğunu ortaya koymuştur [19].



Şekil 3.2 Si-N Tabakaları a) α - Si_3N_4 b) β - Si_3N_4 [19]

Tablo 3.1 α ve β - Si_3N_4 yapılarının kristallografik özellikleri [19].

Form	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	Yoğunluk (g/cm ³)
α - Si_3N_4	7.748	5,617	0.725	292	3.184
β - Si_3N_4	7.608	2.911	0.383	145.9	3.187

3.1.2 Silisyum nitrür'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Toz halinde üretilen Si_3N_4 malzemeler α ve β Si_3N_4 olmak üzere iki farklı poliformik yapıda kristallenmekte ve her iki yapıda da hegzogonal kristal kafes yapısına sahiptir. α ve β silisyum nitrürün c-ekseninin yönü boyunca olan kafes uzaklığında farklılık gösterirler. α - Si_3N_4 'ün c eksenindeki tekrar mesafesi β - Si_3N_4 'kinin yaklaşık iki katıdır (şekil 3.2). α silisyum nitrürün artan sıcaklıkla β silisyum nitrüre dönüşen, enerji zengini, yarı kararlı bir biçimdir. β yapısı α 'nın eriyik veya buharlaşmasıyla meydana gelir. Silisyum nitrür, silisyum ile azotun 1200 °C üzerinde doğrudan reaksiyonu ile üretilir. Nitrürleşme reaksiyonu şiddetli ekzotermik olup prosesin sıcaklığını kontrol etmede güçlük çıkarmaktadır. Tablo 3.1. de α ve β - Si_3N_4 yapılarının kristalografik özellikleri



Silisyum nitrür normal basınç altında ergimez. Fakat azot ile sıvı silisyuma parçalanır. Ayrışma hızı 1800 °C'nin üzerinde oldukça şiddetlidir. Bu nedenle saf silisyum nitrürün %100 densifikasyonu mümkün değildir. Bu konudaki gelişme ancak sinterleme katkı maddelerinin ilavesi ile sağlanır [6].

3.1.3 Silisyum nitrür'ün kullanım alanları

Si_3N_4 seramikleri, sahip oldukları yüksek sertlik, düşük yoğunluk, yüksek sıcaklıklarda mukavemetini koruması, aşınmaya ve yüksek sıcaklıklardaki oksidasyona ve korozyona olan direnci, düşük ısıl genleşme katsayısı nedeniyle ideal mühendislik malzemelerindedir. Bu yüzden birçok yerde kullanım alanı bulmaktadır.

Özellikle otomotiv sanayinde geniş uygulama alanı bulunmaktadır. Motorlarda, piston, silindir astarı, buji, ateşleyiciler, ön patlamalı yanma odaları, pervaneler, benzin enjektör bağlantısı ve vana olarak kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklardaki korozyon ve aşınma direnci sayesinde yatak bilyeleri, patlama memeleri, nozüller, kimyasal sıvı pompalama parçaları olarak kullanılmaktadır.

Metal işleme bileşenlerinde, tel çekme hadde makaraları, takım uçları, demir dışı ve kompozit malzemelerin işlenmesinde ve metal ergitme parçaları olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ısı kalkan plakaları ve ısı izoleli seramik tuğlalarda da kullanım alanı bulunmaktadır [19].

Silisyum nitrür seramiklerin uygulama alanları genel olarak üç bölüme ayrılmaktadır:

- Özel refrakter malzeme olarak kullanımı
- Yüksek performanslı seramik malzeme olarak kullanımı
- Elektrik ve elektronik alanındaki uygulamaları

Si_3N_4 esaslı seramikler demir esaslı olmayan metallerce kolayca ısıtılmazlar. Bu nedenle endüstride çok faydalı bir refrakter olarak alüminyum endüstrisinde, çeşitli tüplerin ve termocupl kılıflarının imalatında kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklardaki uygulamalar için demir metalurjisinde belirli alanlarda kullanılmaktadır [5]. Tablo 3.2. de silisyum nitrür kristalinin tipik özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 3.2. Silisyum nitrürün kristalinin tipik özellikleri [21]

Ayrışma Sıcaklığı	1900°C
Yoğunluk (gr/cm^3)	
Yoğun Si_3N_4	Teorik yoğunluğun %90-
Termal genleşme katsayısı (20–1500 °C)	2.9–3,6
Termal iletkenlik (W/mK)	
Yoğun Si_3N_4	15–50
Termal difüzyon katsayısı(cm/sn)	
Yoğun Si_3N_4	0.08–0.29
Spesifik ısı ($\text{J}/\text{kg}^\circ\text{C}$)	700
Elektriksel direnç (Ωcm)	10^{13}
Mikro sertlik (Vickers, MN/m^2)	1600–2200
Young modülü (GN/m^2)	
Yoğun Si_3N_4	300–330
Reaksiyon bağlı Si_3N_4	120–220

3.1.3.1. Alfa silisyum nitrür (α - Si_3N_4)

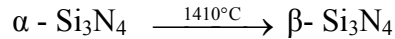
Genel formülü $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ şeklindedir, düşük sıcaklık polimorfu olan bu faz 1400°C 'ye kadar kararlı yapıdadır. Karakteristik (001) düzlemlili hegzagonal yapıya sahip, 3 boyutlu kovalen paylaşılmış ağ oluşturan Si_3N_4 tetrehedraları içerir. Si-N tabakaları ABCDABCD... şeklinde bir dizilim gösterirler. β - Si_3N_4 ise ABAB... şeklinde bir dizilim göstermektedir. Her iki polimorfta da AB tabakası aynı olmakla beraber, α - Si_3N_4 'deki ekstra CD tabakasının varlığı, bu tabakanın AB tabakası üzerinde c-kayma düzleminde hareketiyle ilgilidir. α - Si_3N_4 'deki daha uzun dizilim nedeniyle bu polimorf daha sert bir yapıya sahiptir.

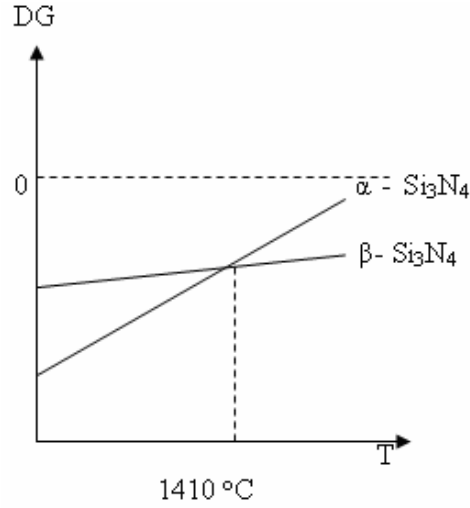
Her iki modifikasyon hegzogonal kristal yapıda olmasına rağmen, farklılık β - Si_3N_4 'ün SPH Latis'e sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla α - Si_3N_4 düşük sıcaklıklarda β - Si_3N_4 ise yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır [5].

3.1.3.2 Beta silisyum nitrür (β - Si_3N_4)

Genel formülü β - Si_3N_4 şeklindedir. 1400°C 'ye kadar kararlı olan α - Si_3N_4 , bu sıcaklığın üzerinde β - Si_3N_4 'e dönüşmektedir. β - Si_3N_4 tüm sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. α yapıdaki Si_3N_4 'den β - Si_3N_4 'ü elde etmek için α - Si_3N_4 'ü 1410°C 'nin üzerine ısıtırız. Bu arada unutulmaması gereken bir şey var ki oda α - Si_3N_4 'den β - Si_3N_4 'e dönüşümün tek yanlı yani geri dönüşümsüz olmasıdır [6].

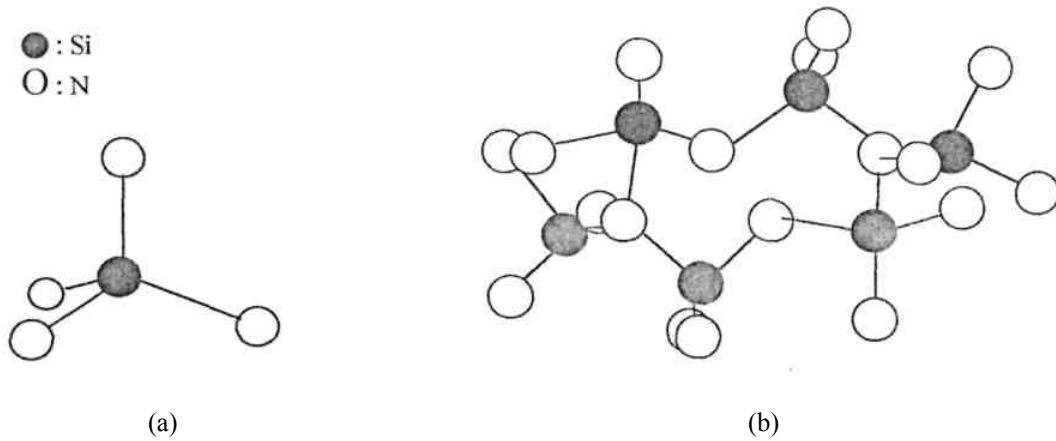
β - Si_3N_4 'ün üretimi;





Şekil 3.3 Si_3N_4 'ün polimorflarının serbest enerji durumu [6]

1410°C'den sonra $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'nin serbest enerjisi $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'den daha düşüktür (Şekil 3.3). Dolayısıyla daha kararlı olduğundan yüksek sıcaklık uygulamalarında $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ü tercih ederiz. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ oksijence zengin bir polimorf iken, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ oksijence zengin değildir. Si ve N atomlarını içeren tabakalar yukarıda da belirtildiği gibi, ABAB... şeklinde bir dizilim gösterirler. 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 (şekil 3.4) [6].



Şekil 3.4 (a) Silikatlarda ve Nitrür Yapılarda Dörtlü Birim Yapı (b) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Kristal Yapısı [1].

3.2 SiAlON Seramikleri

SiAlON silisyum, alüminyum, oksijen ve azotun baş harflerinden oluşmuştur. SiAlON birkaç yolla üretilebilir. Fakat tipik olarak Si_3N_4 , Al_2O_3 ve AlN'ün yüksek sıcaklıklarda reaksiyonuyla üretilir. SiAlON, orijinal bileşenlerinin değişik miktarlarıyla elde edilen bileşimlerin genel adıdır. SiAlON'un avantajları, düşük termal genleşme katsayısı ve iyi oksidasyon direncidir. Potansiyel uygulama alanları, silisyum nitrürüne benzerdir (otomotiv parçaları, makine takım parçaları gibi). Bununla birlikte, SiAlON'un kimyası karışıktır ve yeniden üretilebilirlik ticari olarak daha başarılı olmasının önündeki temel engeldir.

Gelişmiş seramik tozlarını elde etmek için doğal hammadde kullanma eğilimleriyle uyumlu olduklarından alümina silikat minerallerinin karbo-nitrürleme reaksiyonları (eşzamanlı nitrürleme ve karbonla redüksiyon) büyük bir teknolojik değere sahiptir. İyi karakterize edilmiş minerallerden elde edilen seramik tozları, seramik parçalarının üretiminde katkıların seviyesini kontrol etmek için önceden saflaştırılır. Alümina silikat minerallerinin karbo-nitrürleme reaksiyonları, reaksiyon koşullarına ek olarak hammaddelere de dayanan SiC-oksinitrür karışımlarıyla çok çeşitli azotlu ürünleri elde etmeye izin verir. Sonuç olarak, reaksiyon ürünlerini öngörmek için reaksiyon mekanizmasını bilmek önemlidir.

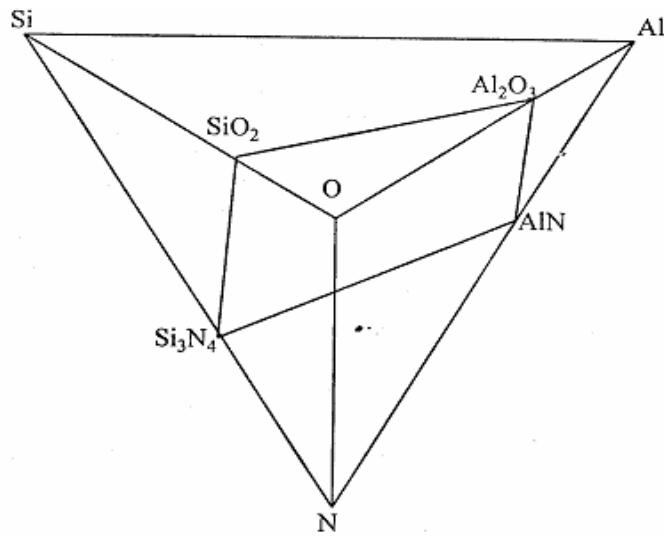
Büyük bilimsel ve teknolojik ilgi sonucu meydana gelen β -SiAlON'lar, O'-SiAlON'lar, çok tipli SiAlON'lar, vs. gibi fazlar bu sisteme aittir. β -SiAlON'lar, örneğin; metal işleme için kesme aletleri üretimi, ekstrüzyon makineleri (kalıplar, boru tesisatları, kılavuzlar) için matrisler ve diğer bileşenler, gaz türbinleri için motor bileşenleri gibi teknolojik uygulamalarda en önemli fazlardır. Silisyum nitrür ile SiAlON arasındaki ilişki bakırla pirinç arasındaki ilişkiye benzer. Saf bakır yumuşak ve mukavemeti düşürürken, %40 çinko ilavesiyle, bakır atomları yapıda herhangi bir değişim meydana getirmeksizin çinko atomlarıyla yer değiştirdiğinde, bakıra nazaran daha sert ve mukavemetli ve daha düşük sıcaklıkta ergiyen dolayısıyla daha kolay üretilebilen bir alaşım oluşur [19].

SiAlON malzemeleri, sahip oldukları üstün mekaniksel, kimyasal ve ısıl özellikler sebebiyle mühendislik uygulamaları için oldukça avantajlı malzemelerdir. Mühendislik uygulamalarında kullanılan iki tip SiAlON seramiği vardır. Birincisi, SiAlON familyasının ilk üyesi olarak β -Si₃N₄ yapısından elde edilen β -SiAlON'dur. β -Si₃N₄, Al₂O₃ ile etkileşime girdiğinde Si⁴⁺ iyonlarının bir kısmının yerini Al³⁺ iyonları, N³⁻ iyonlarının bir kısmının yerini de O²⁻ iyonları alır ve SiAlON katı çözeltisini oluşturur. [β -SiAlON; Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} (z≤4.0)]. β -SiAlON seramiklerinin mikro yapısını β -Si₃N₄ gibi aspekt oranı yüksek (iğnemsiz) taneler oluşturmaktadır. Bundan dolayı da kırılma tokluğu oldukça yüksektir (8 MPa^{1/2}).

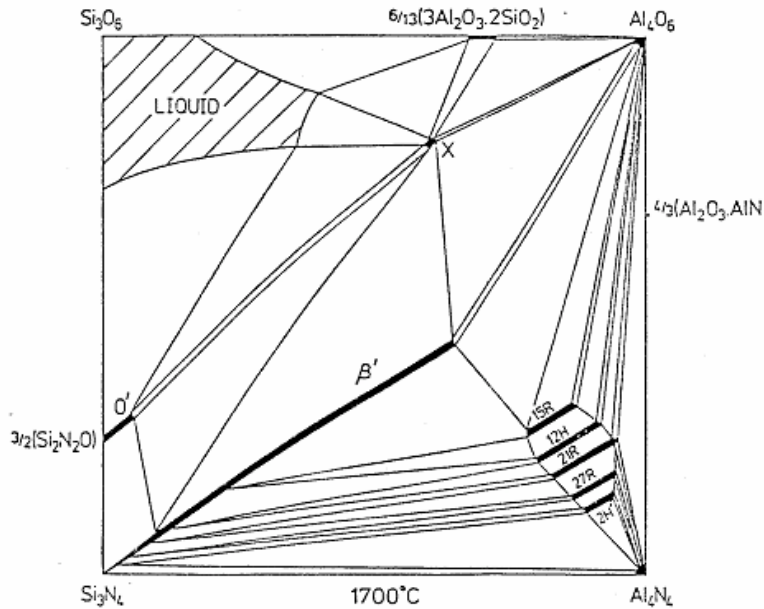
İkinci bir tip katı çözelti olan M-Si-Al-O-N, α -Si₃N₄ esaslı sistemde oluşur ve α -SiAlON olarak bilinir. Burada M; Li, Mg, Ca, Y, Ln (Yb ile Nd arasındaki tüm nadir elementler) gibi bir metal katyonunu temsil etmektedir. Farklı katyonlarla stabilize edilebilen α -SiAlON'ların kararlı olduğu faz bölgesi, yapıyı kararlı tutan katyonların yarı çaplarına bağlıdır ve iyon yarı çapı azaldıkça α -SiAlON'un kararlılık bölgesi genişlemektedir. Bundan dolayı da Yb³⁺ (0,86Å) katkılı α -bölgesi, aynı sıcaklıkta Nd³⁺ (0,99Å) katkılı α bölgesinden çok daha geniştir. Şekil 3.5 Si-Al-O-N sisteminin davranış diyagramı 1700°C'lik bir sıcaklıkta ikili salt bir sistem olarak gösterilmiştir. α ve β -SiAlON seramiklerinin genel karşılaştırılması Tablo 3.3 de verilmiştir [6].

Tablo 3.3 α ve β -SiAlON seramiklerinin genel karşılaştırılması [19]

	Avantajlar	Dezavantajlar
α -SiAlON	<ul style="list-style-type: none"> • Minimum tane sınır fazına sahip tek fazlı SiAlON üretimini sağlar. 	<ul style="list-style-type: none"> • Basıncsız sin terlemeyle zor sinterlenir. • Sahip olduğu eşeksizli mikro
β -SiAlON	<ul style="list-style-type: none"> • Ucuz ve kolay sinterlerne tekniği olan basıncsız sinterlenebilir 	<ul style="list-style-type: none"> • Daima camsı ya da kristalin tane sınır fazı mevcuttur. • Kısmen düşük sertlik



Şekil 3.5 Si-Al-O-N sisteminin eşkenar dörtgenle gösterimi [20]



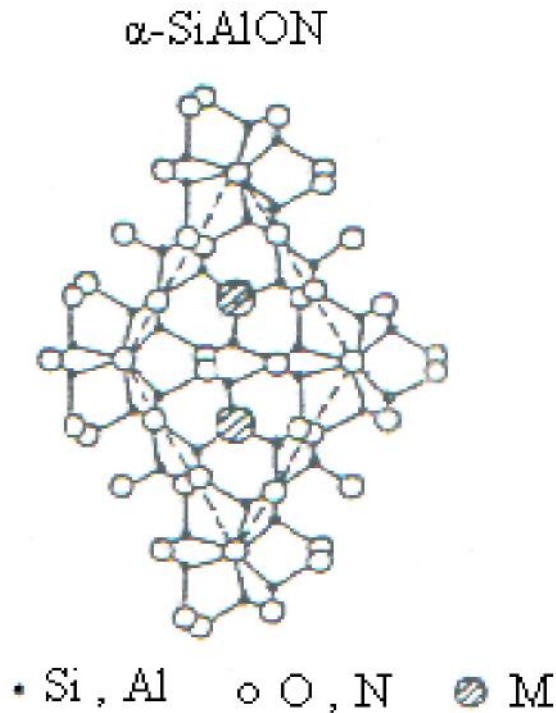
Şekil 3.6 1700°C 'de Si₃N₄-SiO₂-AlN-Al₂O₃ faz diyagramı [20]

Şekil 3.5'de gösterilen sistemde AlN köşesine yakın oluşan 6 faz vardır ki bu fazlar birbirlerine yapısal olarak çok benzer olup wurtzite tipi AlN bileşiğindeki atomik düzene dayanır. Bu fazlar $4 < m < 9$ olduğu yerde (Si, Al)_m (O, N)_{m+1} tipinin sabit metal\ametal oranının çizgileri boyunca bir katı çözelti dağılımı gösteren çoklu fazlar serisi sergiler. Yani bu fazların yapısı, metal (Al, Si) / ametal (O, N) oranına dayanır. Bunların homojenlik bölgesi M_xX_{m+1} ($4 < m < 10$) formülü ile ifade edilir ve çoğu uygun şekilde Ramsdell sembolleri tarafından sembolize edilir. 8H, 15R, 12H, 21R,

27R VE 2H δ (δ = düzensiz yapıdır) [20]. Şekil 3.6. da 1700°C 'deki Si₃N₄-SiO₂-AlN-Al₂O₃ faz diyagramı gösterilmektedir.

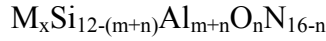
3.2.1 α -SiAlON

α -SiAlON, α -Si₃N₄ birim hücresi üzerine kurulu bir katı çözeltilidir. Genel gösterimi M-Si-Al-O-N şeklindedir. Burada M: Mg, Li, Ca, Y, ve Ce'dan Lu'ya kadar diğer bütün nadir toprak elementlerini kapsamaktadır. α -SiAlON'un birim hücresinde iki atomlar arası boşluk vardır, bu boşluklara ilave atomlar girebilmektedir. α -SiAlON'un oluşumunda iki türlü yer değiştirme mekanizması görülür. İlk yer değiştirme, β -SiAlON'a benzer olarak Si ve N atomları eşit miktarda Al ve O atomları ile yer değiştirmesidir. İkinci mekanizmada ise, pm(Si⁺⁴) iyonu ile pm(Al⁺³) iyonu yer değiştirir [5].



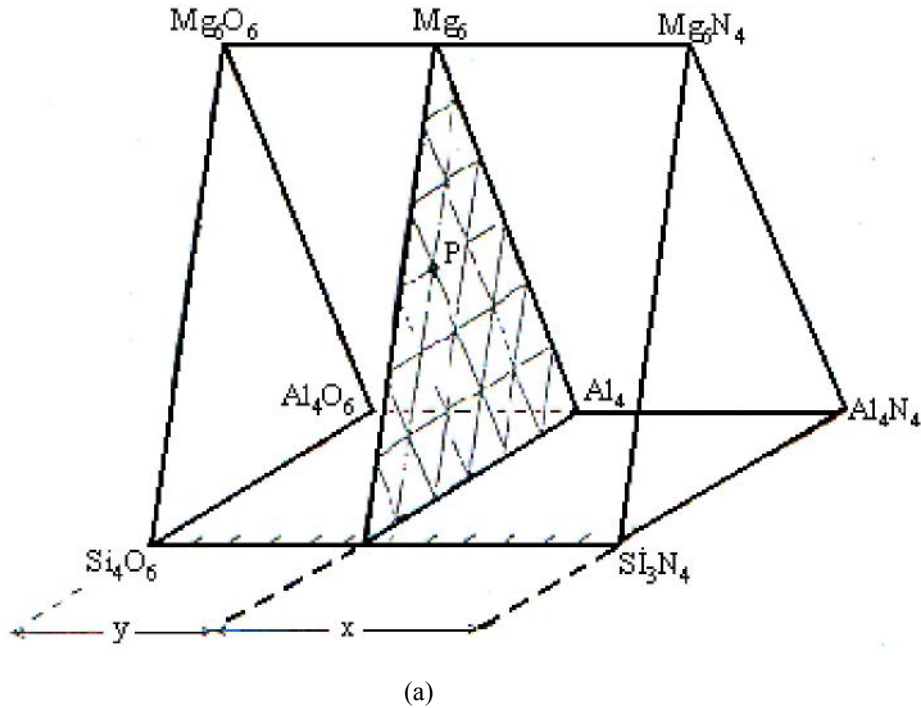
Şekil 3.7 C eksenine dik α sialon yapısının görünümü [5]

Bu kısmın yer değiştirmesi sonucunda oluşan yük dengesizliği yapıya giren ve formülde M ile gösterilen katyon ile korunur (şekil 3.7). α sialon'un genel formülü:

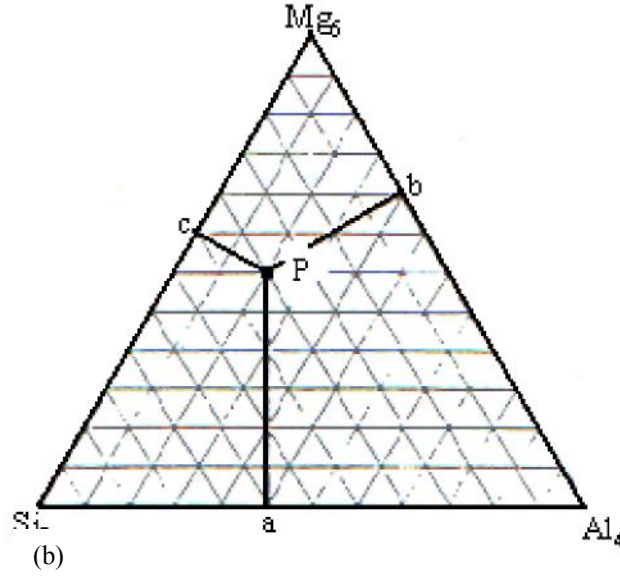


şeklinde. Burada x, yapıya ne kadar metal atomunun girdiğini m ve n değerleri ise Si_3N_4 yapısında meydana gelen yer değişiminin miktarını belirtir. X değeri m değerinin katyonun valansına bölünmesi ile elde edilir.

a-SiAlON'da sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaşır, ancak a-SiAlON'un basınçsız sinterlenmesi β -SiAlON'dan daha zordur, ve çoğu zaman sıcak presleme gerektirir. a-SiAlON'un oluşumu sırasında metal katyonları yapıya girdiğinden sıvı faz miktarında azalma görülür. Bu durum yoğunlaşmanın zorluğunun bir sebebidir. Ayrıca bu özellik yüksek sıcaklık mekanik özellikleri açısından önemlidir, ancak çok fazla oranda katyon ilavesinde yüksek sıcaklık özellikleri oluşan sıvı fazdan dolayı kötü yönde etkilenir.



Şekil 3.8 Janecke prizmasını kullanarak (a) M-Si-Al-O-N sistemi [21].



Şekil 3.9 Janecke prizmasını kullanarak (b) bu sistem üzerindeki P noktasının bulunduğu düzlem [21].

a-SiAlON geleneksel olarak eş eksenli tanelerden oluşur. Bu yapıdan dolayı çubuksu tanelerden oluşan β -SiAlON'a göre daha düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Öte yandan farklı boyuttaki atomlardan oluştuklarından ısı iletkenlikleri düşüktür. Bu sebepten ısı şok dayanımları β -SiAlON'lara göre daha kötüdür [22].

Si-Al-O-N sistemine üçüncü bir metal ilave edildiğinde, sistem M-Si-Al-O-N beşli sistemine dönüşür. Şekil 3.8. ve 3.9.'da gösterilen Janecke prizmasıyla ifade edilir. Üçüncü metal konsantrasyonu üçüncü boyut olarak dikey gerçekleştirilir. Prizmanın ön üçgen yüzü nitrürleri, arka yüzü ise oksitleri temsil eder. Şekil 3.8.'de gösterildiği gibi P noktasının ön yüze olan mesafesi $O/(O+N)$ ekivalentinde konsantrasyon oranını ifade eder. Yine şekil 3.8.'deki gibi, metal atom konsantrasyonları, ekivalent olarak her üç komponentli sistemde olduğu gibi genel yolla ifade edilir. Prizmadaki her nokta 12 pozitif, 12 negatif değerliğin kombinasyonunu gösterir ve prizmanın kenarı değerlik birimleri ile ölçülendirilir [21].

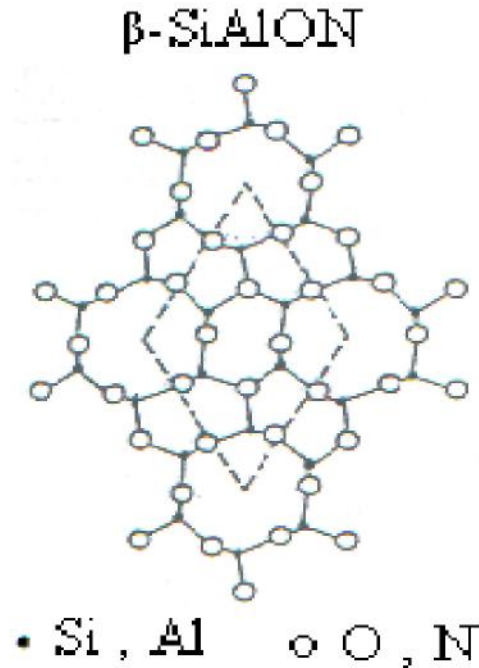
3.2.2 β -SiAlON

β -SiAlON'lar atomik düzlemlerinden dolayı silisyum nitrüre benzer mekanik ve fiziksel özelliklere sahiptir. Bunlar, yüksek mukavemet, düşük sürtünme katsayısı,

yüksek aşınma direnci, yüksek sertlik, yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet, düşük genleşme katsayısı, yüksek termal şok direnci, yüksek oksidasyon ve korozyon direnci gibi özelliklerdir. Örneğin $z=3$ olan β -SiAlON'lar da termal genleşme katsayısı $\alpha=2.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ olup, β - Si_3N_4 'kinden ($3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) daha düşüktür. β - Si_3N_4 'de silisyum, yapının değişimi olmaksızın alüminyumla yer değiştirilebilir. Aşağıdaki denklem gereğince oksijenle eşit bir miktarda nitrojenin yeri de değişebilir.



Bu yüzden $\text{Si}_{6-z} \text{Al}_z \text{O}_z \text{N}_{8-z}$ genel formülü tarafından gösterilen ve β -sialon olarak söz edilen bir katı çözelti serisi oluşması için β -silisyum nitrür, Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN sisteminde geniş homojen dağılım gösterir. Yani β - Si_3N_4 'lerde yapısal bir bozulma olmadan Si_3N_4 ile Al_2O_3 arasında bir yer alan katı eriyik meydana gelmiştir. Oluşan β -SiAlON 'un genel formülü silisyum nitrürün birim hücresi (Si_6N_8) esas alınarak $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ şeklinde oluşmuştur. β -SiAlON fazının bileşiminde z değeri 0 ile 4,2 arasında değişebilmektedir. Formüldeki z silisyum atomları ile yer değiştirebilen alüminyum atomlarının sayısını göstermektedir. Bu bileşik kimya terminolojisinde oksinitrür olarak kabul edilmesine rağmen genel olarak ticari kullanımda ve literatürde SiAlON olarak adlandırılmaktadır. β -SiAlON yapısındaki seramik malzeme genellikle Si_3N_4 , Al_2O_3 ve AlN veya Si_3N_4 , SiO_2 ve AlN tozların karışımından üretilmektedir (şekil 3.10.) [6].



Şekil 3.10. C eksenine dik β -sialon yapısının görünümü [5].

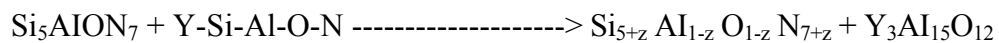
β -SiAlON'un buhar basıncı katı çözeltili olmasından dolayı, buhar basıncı saf çözeltilinkinden yani silisyum nitrürünkenden daha düşüktür. Böylece silisyum nitrüre oranla, yapılan ilavelerle birlikte (MgO, Y_2O_3), düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluştururlar. Oluşan bu sıvının miktarının kontrolü basınçsız sinterleme ile malzeme üretimini sağlar. Ayrıca düşük sıcaklıkta sinterleme tane büyümesine engel olur, böylece de küçük tane boyutuyla yüksek mukavemet sağlanır. Bununla birlikte düşük buhar basıncı yüksek sıcaklıkta buharlaşmayı ve ayrışmayı önlediğinden, β -SiAlON termodinamik olarak β - Si_3N_4 'den daha stabildir [21].

Sonuç olarak seramik parça basınçsız sinterleme ile sıcak preslemeye gerek kalmadan tam olarak yoğunlaştırılabilir. Yoğunlaşma sırasında seramik malzemenin tane sınırlarında camsı yapı (Y-Si-Al-O-N) oluşur. Tane sınırlarında oluşan bu cam yapının düşük sıcaklıklarda uygun miktarda sıvı oluşturur. Bu sıvı seramik parçanın uzun süre 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanımını engeller. Bunu engellemek için 1300-1400 °C arasında son bir ısıl işlem yapılır. Isıl işlem sırasında camsı yapı ana malzeme ile reaksiyona girer ve tane sınırlarında yitrium-aluminyum-garnet (YAG) ve hafif değişime uğramış β -sialon oluşur. Elde edilen

malzemede taneler arasında cam yapı olmadığından iyi bir sürünme özelliğine sahiptir. Sonuçta β -sialon + cam ve β -sialon + YAG olmak üzere iki ticari ürün elde edilir. Bunlardan YAG içeren malzeme mukavemet ve sürünme direncini 1400°C üzerine kadar muhafaza edebilir. Tablo 3.4. de β -SiAlON' un bazı özellikleri verilmektedir.

Tablo 3.4 β -SiAlON' un özellikleri [6]

Üç nokta eğme mukavemeti, (20°C)	945 MPa
Çekme mukavemeti, (20°C)	450 MPa
Basma mukavemeti, (20°C)	3500 MPa
Young modülü, (20°C)	300 GPa
Sertlik (20°C)	1800 HV 0.5
Kırılma tokluğu (K_{Ic})	7.7 MPa m ^{1/2}
Poisson oranı	0.23
Yoğunluk	3.25 gr/cm ³
Termal genişleme katsayısı	3.06x10 ⁻⁶ /°C
Termal iletkenlik (20°C)	22 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Elektrik direnci (20°C)	10 ¹⁰
Isıl şok direnci (soğutulmuş suda)	900 °C
Sürtünme katsayısı (SiAlON- 0.04 SiAlON)	



β -sialon

Cam

β -sialon

YAG

β -sialon, seramikler ekstrüzyon takımlarında, çekme kalıplarında, kaynak elemanlarında ve endüstriyel aşınma takımlarında kullanılmaktadırlar. En önemli kullanım alanlarından biri de talaşlı imalat sanayinde kesici uç olarak kullanılmasıdır [8].

BÖLÜM 4. SİLİSYUM NİTRÜR (Si_3N_4) SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ

4.1 Silisyum Nitrür Tozlarının Eldesi

Kovalent bağılı Si_3N_4 önemli seramik hammaddelerindendir. Bunun sonucu silisyum nitrür bağı malzemelerin birçok özellikleri de kovalent bağı getirdiği yüksek bağ enerjisi nedeniyle çok iyidir. Fakat ergime sıcaklığı yüksek olduğu için silisyum nitrür döküm teknikleriyle değil toz metalurjisi yöntemiyle üretilebilir. En ekonomik üretim yöntemini bulmak için sürekli çalışmalar yapılmaktadır. Bu yönde çalışmalar büyük hızla devam ederken silisyum nitrür üretiminde ortaya konan en önemli üretim yöntemleri Tablo 4.1 'de verilmektedir [23].

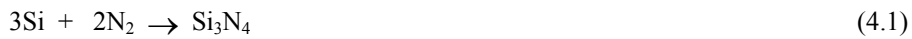
Katı hal reaksiyonu kinetik olarak çok yavaştır. Uzun reaksiyon zamanına ve yüksek reaksiyon sıcaklığına ihtiyaç vardır. Katı hal reaksiyonu sonucu kaba silisyum nitrür üretilir ve silisyum nitrürün öğütülmesi ve arıtılması gerekir. Yanma ile sentezleme yönteminde 700 atm 'in üzerinde bir azot basıncına ihtiyaç vardır. SiCl_4 ve NH_3 'ün buhar-faz reaksiyonunda ince film şeklinde silisyum nitrür üretilir. Fakat bu yöntem kütle halinde silisyum nitrür toz üretimi için uygun değildir. Silisyum dimidenin bozunumunda ise 1600°C üzerinde bir sıcaklığa ihtiyaç vardır. Elde edilen elyaf yapıdaki silisyum nitrürün işlenmesi de oldukça zordur [1].

Tablo 4.1 Sentezleme ile Değişik Si₃N₄ Üretim Yöntemleri [23]

İŞLEM	GENEL REAKSİYON
Metalik Silisyum Tozunun Nitrülenmesi	$3\text{Si} + 2\text{N}_2 \xrightarrow{1200-1500^\circ\text{C}} \text{Si}_3\text{N}_4$
SiO ₂ 'in Azot Ortamında Karbo-Termal İndirgenmesi ve Nitrülenmesi	$3\text{SiO}_2 + 6\text{C} + \text{N}_2 \xrightarrow{1200-1700^\circ\text{C}} \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$
Yanma ile Sentezleme	$3\text{Si} + \text{N}_2 \xrightarrow{700\text{atm}} \text{Si}_3\text{N}_4$
Buhar-Faz Reaksiyonu	$3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{1100-1350^\circ\text{C}} \text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{NH}_3$
Silisyum Dimide 'nin Çökmesi ve Bozunumu	$\text{SiCl}_4 + 6\text{NH}_3 \xrightarrow{-30 (+70^\circ\text{C})} \text{Si}(\text{NH})_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$ $3\text{Si}(\text{NH})_2 \xrightarrow{1600^\circ\text{C}} \text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{NH}_3$ $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{CO}_2 \text{ Lazer}} \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$
Lazerle Sentezleme	
Plazma ile Sentezleme	$3\text{Si}_3\text{H}_4 + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Plazma}} \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$ $3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Plazma}} \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$

4.1.1 Metalik silisyum tozunun nitrülenmesi

Çeşitli toz üreticileri tarafından en çok kullanılan yöntemdir. Tepkime formülünden görüldüğü gibi, N₂ veya NH₃ atmosferine ince silisyum tozu kontrollü koşullarda konur ve sıcaklık 1200°C'ye çıkartılır. 1400°C ile 1500°C arasında nitrüleme tamamlandıktan sonra öğütme ve gerekirse arıtma işlemleri uygulanır.

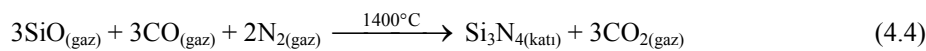
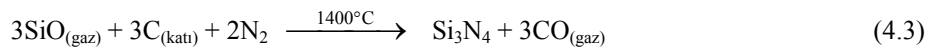
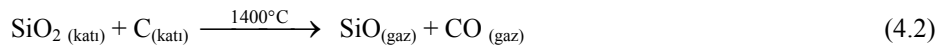


Bu tepkime şiddetli ısı verici olup, sinterleme için malzemelerde istenen α oranını yüksek tutmak zordur. Kritik nokta sıcaklık yükselmesinin tutulup nitrüleme

tepkimesinin ilerlemesinin sağlanmasıdır. Bu yöntemde, Si_3N_4 tozunun saflığını kontrol eden ana faktörler, silisyum saflığı ve tane iriliğidir. Silisyum nitrür tozunda kalan demir, alüminyum, kalsiyum gibi katışıklar sinter bünyenin özellikleri üzerinde önemli etkiler yaratır. Tozdaki oranına göre, başlangıç maddesi silisyum içindeki alüminyum olumsuz bir faktörken, demir olumlu bir faktör olarak etkilidir [1].

4.1.2 Karbotermal indirgeme ve nitrürleme (KTİN)

Karbo-termal redüksiyon yöntemiyle non-okisit seramiklerin üretimi, diğer toz üretim yöntemlerine nazaran tek bir reaksiyon kademesinde gerçekleşmesinden dolayı avantajlıdır. Bu yüzden karbotermal redüksiyon yöntemi en ekonomik toz üretimi yöntemidir. Ayrıca karbotermal redüksiyon yönteminde klor gazı ve HCl gibi çevreye zararlı atıklar oluşmadığından çevre koşulları göz önüne alındığında diğer toz hazırlama yöntemlerine nazaran da avantajlıdır. SiO_2 'den karbotermal indirgeme ve nitrürleme ile Si_3N_4 toz eldesi ilk olarak 1925 yılında uygulanmış ve özellikle 1970'li yıllardan sonra geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Aşağıda verilen reaksiyonlar meydana gelmektedir [6].



Karbo-termal indirgeme ve nitrürleme de sıcaklık, C/SiO₂ molar karışım oranı, deney süresi, nitrürleme ortamının basıncı ve ortamdaki geçen azot miktarı deney sonucunu etkileyen parametrelerdir. C/SiO₂ karışım oranı: Si₃N₄ oluşumu için gerekli olan C/SiO₂ stokiometrik molar oranı 2/1 olduğu bilinmektedir. Fakat karbon miktarının artması reaksiyonu hızlanmakta ve nitrür dönüşümünü artırmaktadır. Yaygın olarak C miktarının SiO₂ 'den normal stokiometrik orana göre 4 veya 5 kat daha fazla olmasıdır. Karbon miktarının artması 4 kat ve altında bir problem meydana getirmezken, stokiometrik molar oranın 5 kat veya bunun üzerine çıktığında SiC oluşumu gözlenmiştir.

Kullanılan hammaddelerin içerdiği safsızlıklar açısından bakıldığında nitrürleme işlemi için gerekli karışım tozlar hazırlanırken silika ve karbon karasının saflık derecesinin yüksek olması gerekmektedir. Fakat %100 saflıkta toz malzeme üretmek mümkün değildir. Tozlardaki safsızlıklar tozun kaynağından veya üretim aşamalarından kaynaklanmaktadır. Normal, şartlar altında 1400°C'de yapılan nitrürleme işleminde yaklaşık olarak %90 α -Si₃N₄ ve %10 β -Si₃N₄ oluşmaktadır. Fakat karışım tozun sahip olduğu özellikle oksit bileşikleri α - Si₃N₄ ve β -Si₃N₄ faz oranları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Nitrürleme işlemi sonucunda ilk önce α -Si₃N₄ oluşurken, Fe, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O ve V₂O₅ gibi kalıntı oksitlerin, oluşturdukları düşük ergimeli ötektik yapıların etkisi sonucunda α -Si₃N₄ yerine kolayca β - Si₃N₄ oluşumu gerçekleşir [21].

4.1.2.1 C/SiO₂ karışım oranı

Si₃N₄ oluşumu için gerekli olan C/SiO₂ stokiometrik molar oranı 2/1 olduğu bilinmektedir. Fakat karbon miktarının artması reaksiyonu hızlanmakta ve nitrür dönüşümünü artırmaktadır. Yaygın kanı C miktarının SiO₂ 'den normal stokiometrik orana göre 4 veya 5 kat daha fazla olmasıdır. Karbon miktarının artması 4 kat ve altında bir problem meydana getirmezken, stokiometrik molar oranın 5 kat veya bunun üzerine çıkıldığında SiC oluşumu gözlenmiştir [8].

4.1.2.2 Deney sıcaklığı

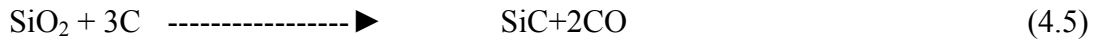
Si₃N₄ eldesi için yapılan çalışmalar genellikle 1200 °C ve 1450 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. Bütün çalışmalar bu sıcaklık aralığında yapılmıştır. Si-O₂-C-N₂ reaksiyon sisteminde Si₃N₄ fazının yanısıra gözlenen diğer bir kararlı faz ise SiC olup oluşması belirli bir kritik sıcaklık üzerinde ve düşük azot kısmi basınçlarında gerçekleşmeye başlar. Bu kritik sıcaklık C/SiO₂ oranı 3'den büyük olması durumunda 1450°C' dir [5].

4.1.2.3 Deney süresi

Karbotermal indirgeme ve nitrürleme ile Si_3N_4 eldesinde nitrürleme süresi önemli ölçüde deney sıcaklığına, karışı haldeki karbon karası ve silika kaynağı tozun kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Karbon karası ve silikanın tane boyu küçülüp yüzey alanı artarken nitrürlemede daha hızlı gerçekleşmektedir. Genellikle uygulanan deney süreleri 2, 4, 6, 8, 10 saat iken nadiren 16 ve 24 saat deney süreleri de uygulanmaktadır [1].

4.1.2.4 Azot akış hızının etkisi (Reaksiyon gazı kısmi basıncının etkisi)

Si_3N_4 oluşum reaksiyonunun istenen yönde ilerleyebilmesi için $P_{\text{CO}}^3 / P_{\text{N}}^2$ kısmi basınç oranının düşük tutulması gereklidir. Azot kısmi basıncının çok düşük olması halinde 4.5' nolu reaksiyon uyarınca SiC fazı oluşabilir.



1327°C de $P_{\text{CO}}=0,13$ atm $P_{\text{N}}^2=0,87$ atm şartlarında Si_3N_4 oluşurken 1527°C 'de aynı $P_{\text{CO}}- P_{\text{N}}^2$ şartlarında SiC'ün kararlılık bölgesine girildiği için reaksiyonun ürününün SiC olması beklenir. Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda Si_3N_4 üretimi için azot kısmi basıncını 1 atmosferin üzerine artırmak gereklidir [1].

4.1.2.5 Kullanılan hammaddelerin içerdiği safsızlıklar

Nitrürleme işlemi için gerekli karışım tozlar hazırlanırken silika ve karbon karasının saflık derecesinin yüksek olması gerekmektedir. Fakat %100 saflıkta toz malzeme üretmek mümkün değildir. Tozlardaki safsızlıklar tozun kaynağından veya üretim aşamalarından kaynaklanmaktadır. Normal şartlar altında 1400°C'de yapılan nitrürleme işleminde yaklaşık olarak %90 α - Si_3N_4 ve %10 β - Si_3N_4 oluşmaktadır. Fakat karışım tozun sahip olduğu özellikle oksit bileşikleri α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 faz oranları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Nitrürleme işlemi sonucunda ilk önce α - Si_3N_4 oluşurken, Fe, Fe_2O_3 , CaO, MgO, Na_2O ve V_2O_5 gibi kalıntı oksitlerin,

oluşturdukları düşük ergimeli ötektik yapıların etkisi sonucunda α - Si_3N_4 yerine kolayca β - Si_3N_4 oluşumu gerçekleşir [8].

4.2 Si_3N_4 'den Bulk Malzeme Üretimi

Yoğunlaşma üzerine yapılan çalışmalar Si_3N_4 'ün tam yoğunluğuna yakın yoğunlaşmasına aşağıda verilen yolları takip ederek, çoğu zamanda bunların bileşenleri kullanılarak ulaşılabileceği belirlenmiştir.

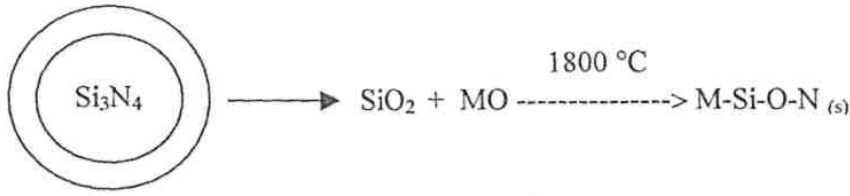
- 1- Süper ince tozlar kullanmak,
- 2-Harici basınç uygulamak,
- 3- Sinterleme sıcaklığını arttırmak,
- 4- Silisyum nitrürü yatak malzemesi kullanarak değişik silisyum bileşenlerinin kısmi basınç dengesini kurmak,
- 5- Özellikle sıvı faz oluşturmak için sinterleme katkı maddesi ilave etmek.

İlk dört uygulama ile yeterli yoğunluk artışı sağlanamazken uygun bir sıvı faz oluşturan katkı elemanları katarak Si_3N_4 'ün yoğunluğunu artırmak en iyi sonuç veren uygulamadır [8].

4.2.1 Nitrür seramiklerin sıvı-faz sinterlenmesi

Sıvı faz sinterlemesinde sıvı faz oluşumu için iki ana mekanizma vardır. Bunlardan birincisi farklı kimyasal bileşimlerde toz karışımı kullanmak olup, bu yöntem en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Sinterleme sırasında farklı bileşimdeki tozların etkileşimi ile sıvı faz oluşur. İkincisi ise sıvı fazın toz karışımında bulunan bileşenlerden bir tanesinin ergimesi veya ötektik faz oluşumu ile oluşmasıdır. Oluşan bu sıvı faz çözünme durumuna göre sinterleme sırasında alaşım oluşumu ile ortadan kalkabilir (geçici sıvı faz sinterlemesi veya reaktif sinterleme) veya sinterleme süresince iç yapıda sürekli olarak bulunabilir (sürekli sıvı faz sinterlemesi) [8].

Si_3N_4 'ün sıvı faz içerisinde sinterlenebilirliği ilk olarak Si_3N_4 'ün MgO ile sıcak preslenmesi esnasında tespit edilmiştir. Sıvı-faz sinterlemede MgO gibi uygun oksit yaklaşık % 4-8 oranında Si_3N_4 'e katılıp, ham olarak preslendikten sonra $1650\text{ }^\circ\text{C}$ üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtıldığı zaman, Si_3N_4 'e katılan oksit haldeki katkı elemanı Si_3N_4 taneleri yüzeyinde oluşan SiO_2 ile reaksiyona girmek sureti ile bir silikat sıvı oluşturmaktadır (Şekil 4.1). Sıvı içerisinde çözünen nitrür, bir oksinitrür sıvı oluşturmaktadır. Bu oksinitrür yapı azotça tam doyduğunda elyaf yapıda β - Si_3N_4 olarak çökelmektedir. Oluşan bu yapı seramik malzemelerin kırılma tokluğunu tayin etmektedir.



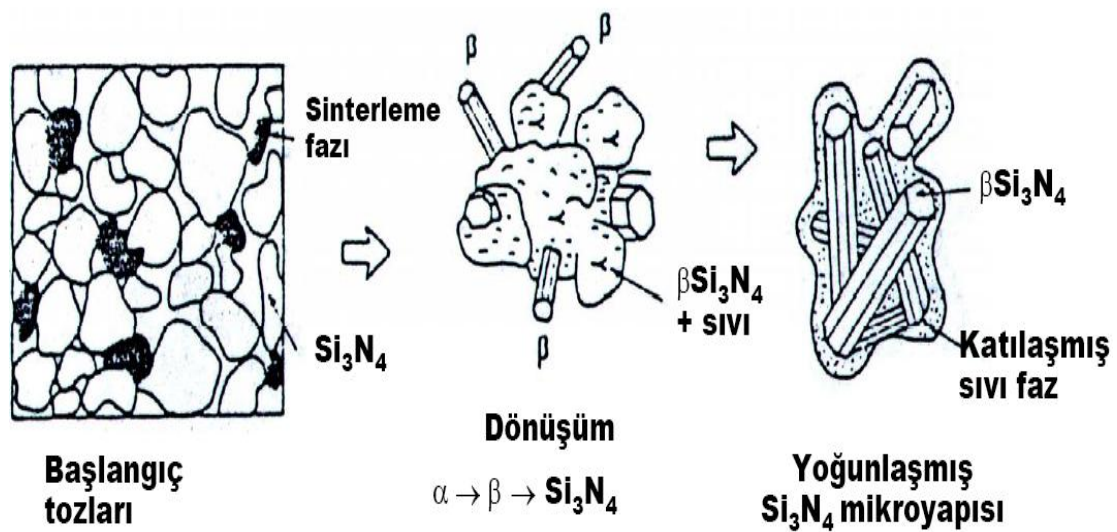
Şekil 4.1 Metal oksit katkı elemanı ile Si_3N_4 'ün reaksiyonu [24].

Seramik malzeme sinterleme sonrası sinterleme sıcaklığından oda sıcaklığına soğurken oksinitrürü silikat olarak bulunan sıvı faz, cam yapıya dönüşmekte ve tane sınırlarında yer almaktadır. Camlar yumuşama sıcaklığı gibi bir özelliğe sahiptir ve bu sıcaklık camın ergime sıcaklığının oldukça altındadır. Seramik malzemelerdeki sıcaklık karşısında bu yumuşama durumu malzemenin ısıl-mekanik özellikleri üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir.

Nitrür seramiklerin ısıl-mekanik özelliklerini iyileştirmek için sinterleme üzerinde yapılan çalışmalar, doğru sinterleme sıvısı (katkı maddesi) seçimi ve uygulanacak bir ısıl işlem ile camsı yapının yok edilerek kristalize edilmesine yönelmiştir. Katkı maddelerinin seçiminde temel kriter nitrür yapıyı çözebilmesi ve yüksek sıcaklıkta yüksek viskozite ve oksitlenme direncine sahip olmalıdır. Katkı elemanı olarak kullanılan oksitler MgO , Y_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , ve BeO_2 , nadiren toprak oksitler Li_2O , ve Al_2O_3 ile bileşik halde bulunur. En iyi ısıl-mekanik özelliklere Y_2O_3 ile daha

sonra da CeO_2 ve MgO ile ulaşabilmektedir. TiO_2 ve ZrO_2 ise Si_3N_4 ile reaksiyona girme bakımından uygun değildir.

Yüksek sıcaklıklardaki özellikleri iyileştirmek oksinitrür cam yapının SiO_2 'nin AlN ile reaksiyona girmesi sonucu Al_2O_3 ve Si_3N_4 oluşumu ile mümkündür. Ortaya çıkan Al_2O_3 diğer oksitlerle de reaksiyona girerek MgO , Al_2O_3 (spinel) veya $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ (Yttrium Aliminium Gamete) oluşturabilir. Her iki bileşikte ürünün yüksek sıcaklıklardaki mukavemet özelliklerini iyileştiren refrakterlerdir (şekil 4.2.)[24].



Şekil 4.2 Si_3N_4 için sıvı faz sinterlemede ergiyik-çökeltme modeli [24]

4.2.2 Safsızlık miktarı

Başlangıç malzemesinin saflığı toz üretimi için kullanılan malzemenin saflığına, üretim tekniğine ve daha sonra gelen işlemlere bağlıdır. Alkali ve nadir toprak metallere ve demir veya alüminyum bileşiklerine düşük viskozitede sıvı faz oluşumunu kolaylaştırırlar. Bu durum silisyum nitrürün yoğunlaşması üzerine olumlu etki yapmaktadır. Fakat üretilen seramik malzemenin yüksek sıcaklıklardaki özellikleri üzerine olumsuz etkisi vardır. Ayrıca mevcut olan safsızlıkları WC, SiC ve FeSi gibi kalıntılarda oluşturabilirler [5].

4.2.3 Yoğunlaştırıcı katkı elemanlarının etkisi

Sinterleme katkısının türü ve miktarı yoğunlaşma sıcaklığı ve oranını belirlemektedir. Aynı zamanda β -tanelerinin morfolojisini ve fazın karakteristiklerini belirler. Tane sınırı fazı seramik malzemenin yüksek sıcaklardaki özelliklerini kontrol eder. Aynı zamanda katkı-SiO₂ bileşiminin yumuşama sıcaklığı, sinterleme sıcaklığındaki sıvı fazın viskozitesi ve miktarı, azotun çözünebilirliği ve Si₃N₄'ün sıvı faz tarafından ıslatılabilirliği üzerine de etkilidir. Sıvı-faz sinterleme ile yoğunluğu yüksek Si₃N₄ seramik malzeme üretiminde kullanılabilen katkı elemanları üç gruba ayrılmaktadır.

1- Si₃N₄ ile katı eriyik oluşturmayan MgO, Y₂O₃, Al₂O₃, CeO₂, La₂O₃, Sc₂O₃, ZrO₂, Li₂O, SrO, MgAl₂O₄, ZrSiO₄ gibi oksit ve oksit karışımlar. Pek çok ticari malzemede MgO, Y₂O₃ veya (Y₂O₃+ Al₂O₃) karışımları kullanılmaktadır. Bu oksitler esas olarak toz yüzeyindeki SiO₂ ile reaksiyona girer ve soğuma sonunda amorf veya kısmen kristalize olmuş tane sınırı fazı olarak kalan sıvı-faz oluşturur.

2- Si₃N₄ ile katı eriyik oluşturan BeO, Al₂O₃ + AlN, AlN + Y₂O₃, BeSiN₂ gibi oksit veya oksit olmayan ya da bunların karışımı durumundaki katkı elemanları. Bu katkı elemanları kullanıldığında katkı elemanı ile Si₃N₄ toz yüzeyindeki SiO₂'in reaksiyonu ile bir sıvı faz oluşur. Si₃N₄ katı eriyiği çöker. Böylece sıvı fazın bileşimi derece derece değişir. Teorik olarak taneler arası amorf faz içermeyen bir malzemeye ulaşılabilir. Bu malzemeler genellikle Si₃N₄'ün katı eriyiği olarak bilinen SiAlON veya SiBeON olarak isimlendirilen malzemelerdir.

3- Üçüncü tür katkı maddeleri ise Mg₃N₂, Be₃N₂, ZrN, ZrC, Zr+AlN gibi oksit olmayan katkı maddeleridir. Bu tür katkılar düşük viskoziteli tane sınırı fazını önlemek ve yüksek sıcaklıklarda seramik malzemenin özelliklerini iyileştirmek için kullanılır.

Örneğin, MgO katkı maddesinin eklenmesiyle MgO-SiO₂ karışımının ötektik sıcaklığı 1450 °C olmasına rağmen bu sıcaklık mevcut olan safsızlıklar tarafından daha düşük sıcaklığa, 1400 °C'ye düşürülmektedir. Sıcaklıktaki artışla birlikte

oluşan sıvının viskozitesi de azalmaktadır. Y_2O_3 , ZrO_2 ve CeO_2 kullanıldığı durumlarda yoğunlaşma daha yüksek sıcaklıklarda başlamaktadır. Çünkü bu katkı maddelerinin oluşturduğu sıvılar yüksek viskozitelidir ve yoğunlaşma oranı daha düşüktür [8].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada Karbotermal indirgeme ve nitrürleme prosesi ile ileri teknoloji seramiklerinden olan Silisyum Nitrür'ün (Si_3N_4) üretimi için hammadde olarak Çanakkale Çan bölgesinden çıkarılan yüksek safiyette silika tozu (SiO_2) ile Ege Kimya firmasından temin edilen ince taneli silika tozu (SiO_2), indirgeyici olarak ise COBAT firmasından temin edilen yüksek saflıkta karbon karası ve nitrürleyici olarak ise yüksek safiyette azot gazı (N_2) kullanılmıştır. Sinterleme işlemlerinde, sıvı faz oluşumunu arttırmak için ve sinterleme sıcaklığını düşürmek için çeşitli firmalardan temin edilmiş MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 tozları kullanılmıştır.

5.1.1 Silika (SiO_2)

Karbotermal indirgeme prosesinde, Çanakkale ili Çan bölgesinden temin edilen Kale-Kuartz 772 kodlu toz formundaki yarı-işlem görmüş Kuartz kil minerali ile Ege Kimya firmasından temin edilen ince taneli silika mineralleri kullanılmıştır. Üretici firma verileri ile Kale-Kuartz 772 kodlu mineral -45 μm ile -65 μm elek altı tane boyutu aralığında yıkanmış ve elenmiş olarak, Ege Kimya firmasından temin edilen kuartz -15 μm ile -25 μm elek altı tane boyutu aralığında yıkanmış ve elenmiş olarak sunulmaktadır. Kullanılan hammaddenin kimyasal bileşimi Tablo 5.1'de verilmiştir. Kuartz mineralleri karbotermal reaksiyonu öncesi istenilen fiziksel özellikleri kazandırmak maksadı ile bir dizi işleme tabi tutulmuşlardır. Toz formundaki numuneler reaksiyon fırınına atılmadan önce indirgeyici olarak kullanılan karbon karası ile kuru olarak karıştırılmışlardır.

Tablo 5.1 Kale Maden A.Ş. firmasından temin edilen quartz mineralinin kimyasal analiz sonuçları (Kod:Kuartz 772) [25]

Bileşim	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	SO ₄	MgO	Na ₂ O	LoI*
İçerik (wt%)	98.82	0.28	0.05	0.13	0.13	0.05	-	0.03	0.04	0.19
Mineral Bileşimi										
Quartz	Feldspat		Kaolinite			Others				
98.19	1.11		0.16			0.26				

*: 1000°C de akkor kaybı.

Yukarıdaki tabloda bulunan minarelerin tek tek oksijen miktarları bulunarak % oranları Tablo 5.2’de verilmiştir. Buradan elde edilen sonuca göre ağırlıkça mineralin % 52,93’ü oksijen içermektedir. Karbotermal indirgeme ve nitrüleme işlemi için hazırlanacak karışımın içerisine, fazla miktardaki oksijenin karbon monoksit veya karbon dioksit şeklinde birleşerek sistemden uzaklaşması için stokiometrik orandan bir miktar fazla olacak şekilde (yaklaşık kuartz’ın %55’i kadar) karbon ilave edilmiştir.

Tablo 5.2 Kuartz’ın kimyasal ve mineral analiz sonuçlarında bulunan oksijen miktarı.

Ürün	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	SO ₄
% Bileşik	98,82	0,28	0,05	0,13	0,13	0,04	0,03	0,05	-
% ağır. O	52,70	0,13	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01	0,02	-

5.1.2 Karbon karası

İndirgeyici olarak % 99,7 safiyette “Cabot Carbon” firmasından tedarik edilen Vulcan XC72 kodlu karbon karası seçilmiştir. Ortalama tane boyutu 5 µm ve spesifik yüzey alanı 110 m²/g olan karbon karası ile kuartz kil minerali, homojen bir şekilde kuru olarak alümina bilyeler yardımıyla "ball mill" yöntemiyle karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Karbon karasının ve Kuartz mineralinin kuru karışım içerisine katılma oranları daha önceden hesaplanmış olan stokiometrik oranlar yardımı ile belirlenmiştir. Hazırlanan bu karışımlar alümina kayıkçıklar içerisinde reaksiyon fırınına alınarak değişik parametreler altında karbotermal indirgeme ve nitrüleme (KTİN) işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 5.1 de stokiometrik olarak karıştırılmış kuartz ile karbon karası görülmektedir.

5.1.3 Nitrürleyici-azot

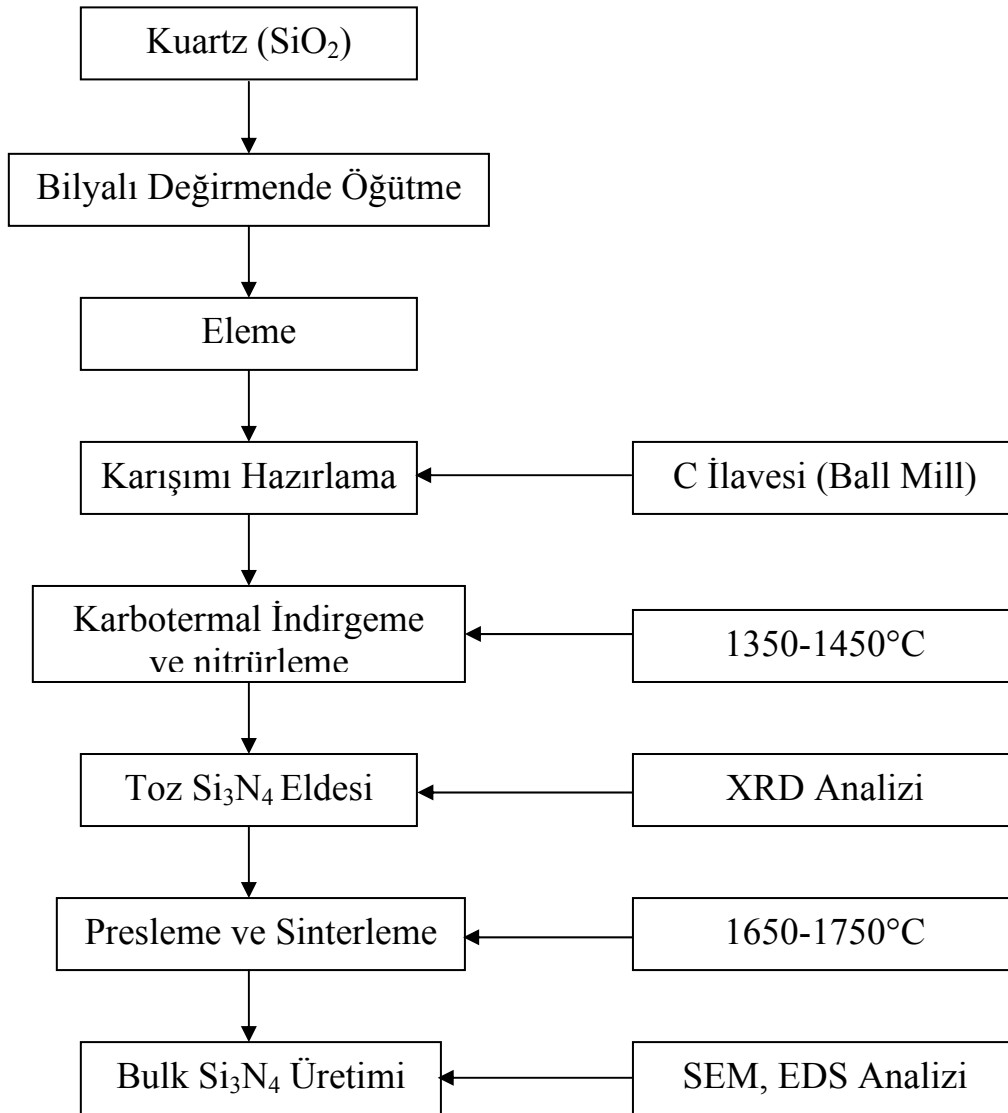
Karbotermal indirgeme ve nitrürleme prosesi boyunca Si_3N_4 oluşumuna katkı sağlayan en önemli reaksiyon parametrelerinden biri azot gazıdır. Azot gazı nitrürleyici olarak görev yaparken aynı zamanda reaksiyon sırasında ortaya çıkan eksoz gazlarının reaksiyon bölgesinden uzaklaşmasını da sağlar. Böylece atmosfer kontrollü bir ortam elde edilmiş olur. Reaksiyon deneyleri yüksek safiyette azot gazı (%99,99) (tablo 5.3.) akışında yapılmıştır. Deneylerde kullanılan azot gazı Birleşik Oksijen Sanayi (BOS) isimli firmadan 230 bar basınçlı standart tüplerde temin edilmiştir.



Şekil 5.1 Stokiyometrik orana göre karıştırılmış Kuartz mineralleri ile Karbon karası

Tablo 5.3 Deneylerde kullanılan azot (N_2) gazının kimyasal özellikleri [26]

Özellikler	
Saflık (%)	99.99
Moleküler Ağırlık	28.01
Yoğunluk kg/m ³	1.185
Özgül Ağırlık (gaz)	0.97
Kritik Sıcaklık (°C)	147
Kritik Basınç (atm)	33.5
Gaz Miktarı m ³	10.5



Şekil 5.2 Si₃N₄ tozu üretimi ve sinterlenmesi deneysel çalışma akış şeması

Şekil 5.2 de deneysel çalışmalar sırasında en baştan en sona doğru izlenen işlem adımları şematik olarak gösterilmektedir.

5.2 Kullanılan Fırın Düzeneci ve Yapılan İşlemler

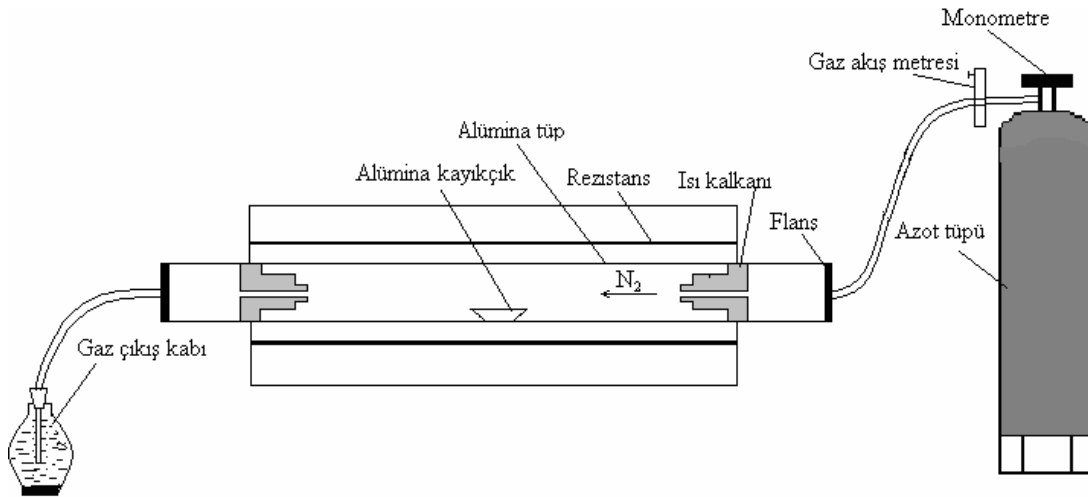
Karbotermal indirgeme ve nitrüleme işlemi için maksimum 1600 °C'ye kadar çıkabilen, ısıtma ve soğutması kontrol edilebilen ve programlanabilen atmosfer kontrollü ve istenildiği takdirde vakum cihazı ile desteklenebilen tüp fırın (Protherm - Alser Teknik A.Ş.) kullanılmıştır (Şekil 5.3). Azot gazı debisi bir akış metre (gas flow meter) yardımı ile ölçülmüştür. Gaz çıkışı, fırın çıkışına yerleştirilen bir su

kabı ile kontrol edilmiştir (Şekil 5.4). Atık gazlar su içerisinden geçirilerek, suda çıkan kabarcıklar yardımıyla gaz akışı kontrol altında tutulmuştur.

Numuneler toz formunda homojen karışım halinde hassas terazide (0,0001 gr hassasiyetli) tartılarak, kristalin Al_2O_3 kayık tabaklara yerleştirilmiştir. Kayık tabaklar tüp fırın içerisindeki reaksiyon bölgesine (fırının orta kısmı) yerleştirilmiş olup tüp çıkış ve giriş ağzları contalı paslanmaz malzemedan mamül metal flanşlarca kapatılarak sızdırmazlık sağlanmış ve ortama N_2 gazı verilmiştir. Fırına numuneler yerleştirildikten hemen sonra azot gazı sisteme (yaklaşık 2lt/dk akış hızında 15 dakika süre ile) verilerek içerideki istenmeyen atmosferik ortam sistemden süpürülmüştür. Arzu edilen tutma (reaksiyon) sıcaklığının 300-350°C altında sıcaklıklara ulaşıldığında ise azot gazı önceden belirlenen akış hızlarında (0,6–1,8 lt/dk arası) tüp içerisinde verilmiştir. Gazın sisteme verildiği sıcaklığa reaksiyon sonrasında erişildiğinde ise gaz akışı kesilmiş ve fırının oda sıcaklığına soğuması sağlanmıştır. Fırın ısıtma ve soğutma hızı tüm testler için sabit olup 5 °C/dk olarak tespit edilmiştir. Oda sıcaklığına soğutulan fırın içerisindeki reaksiyona giren ürünler toz formunda çıkartılarak hassas terazide dönüşüm miktarlarını ve ağırlık değişimini tespit etmek amacı ile tartılmıştır. Tüp fırından alınan numuneler daha sonra reaksiyona girmemiş durumda olan kalıntı karbonun yanması için 900 °C'de 1 saat (15 °C/dk ısıtma hızı ile) atmosfere açık kül fırında tutulmuşlardır. Yine her işlem öncesi ve sonrasında numuneler hassas terazide tartılarak ağırlık değişimleri izlenmiştir.



Şekil 5.3 Deneylerde kullanılan yatay tüp fırın.



Şekil 5.4 Deneylerde kullanılan yatay tüp fırının şematik görüntüsü.

5.3 Kuru Presleme

Seramik tozlarına belirli bir basınç altında istenilen ön şeklini vermek için kullanılırlar. Bu işlem sonucunda numuneler, istenilen boyutlarda ve soğuk izostatik presleme (CIP) ve sinterleme öncesinde ön mukavemetlendirilmiş olurlar. Bu çalışmada sakarya ER firmasından temin edilen 15000 kg maksimum basma gücüne sahip hidrolik pres kullanılmıştır (şekil 5.5.). Üretilmiş olan Si_3N_4 tozları istenilen boyut ve yoğunluk kazandırılmak için kalıp içerisine doldurularak yaklaşık 120 bar'lık bir basınç altında preslenirler.



Şekil.5.5 KTİN reaksiyonuna tabi tutulmuş Si_3N_4 tozlarının preslenmesinde kullanılan izostatik pres

5.4 Soğuk İzostatik Pres (CIP)

İçerisine konulan seramik tozlarını, sıvı ortam vasıtasıyla eş eksenli basınç uygulayarak şekillendirebilen pres aletleridir. Kalıp olarak basıncı her noktadan yiyebilecek lateks tarzı malzemeler kullanılır [9]. Soğuk pres ile şekillendirilen numuneler daha yüksek bir ham yoğunluk elde edebilmek için esnek balonların içine konulur, vakum yardımıyla havası alınır ve ağzı bağlandıktan sonra izostatik pres sıvısı içine atılır. Soğuk izostatik pres uygulanmış numuneler bu işlem sonunda ilk yoğunluklarını kazanırlar ve toz taneciklerinin daha sıkı paketlenmesi sağlanır. Bu çalışmada numuneler, balon kalıplar içerisinde yaklaşık 250 MPa lık basınçlı yağ içerisinde 1-3 dakika arası sürelerde eş eksenel preslenmiştir. Çalışmalarda kullanılan pres şekil 5.6. da gösterilmektedir.



Şekil 5.6 Çalışmalarda kullanılan soğuk izostatik pres (CIP)

5.5 Sinterleme İşlemleri

Bu çalışmada yaklaşık 1800°C sıcaklıklara kadar çıkabilen, vakumlama işlemlerine izin veren, su soğutmalı ve atmosfer kontrollü karbon element fırın kullanılmıştır (şekil 5.7.). Kuartz mineralinden karbotermal indirgeme ve nitrürleme yöntemi ile üretilen Si_3N_4 tozları bulk malzeme olarak kullanılmaları için yoğunluklarının teorik yoğunluk seviyesine yaklaşmaları istenir. Numuneler, yoğunluklarının %100 seviyesine yaklaşmaları için azot gazı atmosferinde 1600-1750°C sıcaklıkları arasında, Al_2O_3 , MgO ve Y_2O_3 katkıları ile 30 dakika ile 120 dakika arasındaki sürelerde sinterlenmiştir..



Şekil.5.7 Sinterleme çalışmalarında kullanılan yüksek sıcaklık fırını

5.6. Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri (SEM-EDS)

SEM ve EDS cihazı tozların, seramik ve diğer malzemelerin yüzey ve kesitlerinin, yüksek büyütmelerde (50.000 kata kadar) morfolojik ve kimyasal analizi için kullanılmaktadır. Malzeme yüzeyi ve kesitinde bulunan her türlü hatalar (örneğin sırt yüzeyinde bulunan siyah nokta, pinhole ve diğer hatalar) rahatlıkla incelenebilir ve mikron boyutunda bölgelerin kimyasal analizleri, faz haritalaması, renkli kompozisyon görüntülemesi ve benzeri analizler yapılabilir [27]. Optik mikroskopla kıyaslandığı zaman, cihazın kalitesine bağlı olarak , ayırma gücü 3-10 μm (30-100 A) mertebesinde olur. Büyütme miktarı optik mikroskopla transmisyon elektron mikroskobu arasındadır (25X-300.000X). Fokus derinliği, 10.000X'de 1 μm ve 10X'de 2mm mertebesinde olup optik mikroskoptan daha üstündür. Taramalı elektron mikroskobu herhangi bir hazırlama işlemi görmemiş numuneler yanında, parlatılmış ve dağlanmış numuneleri de inceleyebilme imkanı verir. SEM'na bağlı enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS) ve dalgaboyu dağılımlı x-ışınları spektroskopisi[WDS] ile yarı kantitatif veya kantitatif analiz mümkündür. SEM, nispeten yeni sayılabilir bir cihaz olmakla birlikte malzeme araştırmalarında, malzeme geliştirme, hasar analizi, kalite kontrol gibi maksatlarla geniş bir kullanıma sahiptir [28]. Bu çalışmada numunelerin SEM mikro yapı fotoğraflarının

çekilmesinde ve EDS analizlerinde Jeol Jsm-6060LV marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır (şekil 5.8).



Şekil.5.8 SEM ve EDS analizlerinde kullanılan Jeol Jsm-6060LV marka taramalı elektron mikroskobu

5.7 X-Işınları Difraksiyon (XRD) Analizi İncelemeleri

XRD analizi hammaddelerin, pişmiş ve pişmemiş seramik bünyelerin, sırların ve diğer malzemelerin bünyesinde bulunan farklı kristal fazların kalitatif ve yarı-kantitatif ölçümleri için yapılmaktadır. Kullanılan seramik hammaddelerin ve elde edilen seramik ürünlerin kristal yapısı ve mineralojik kompozisyonu (Shimadzu XRD-6000 cihazı ile Cu-X ışın tüpü) kullanılarak tespit edilmiştir. Analiz sonuçları bu tezin sonuçlar ve tartışma bölümünde verilmiştir. Bu yöntemle karakteristik X-ışını, yüksek hızlı elektronlar bir metal hedefe (Cu gibi) çarptırılarak elde edilir. Karakteristik X-ışınları kristal yapıları bir maddeye çarptırıldığı zaman kristal düzlemlerinde bulunan atomlar tarafından kırınıma uğrayarak belli açılarda yansıtılırlar. Bu paternler bileşimi belli standart paternler ile karşılaştırılması sonucu, maddenin kristal özellikleri ve bileşimi saptanmış olur [27].

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Giriş

Bu çalışmada karbotermal indirgeme ve nitrüleme (KTİN) yöntemi ile ileri teknoloji seramik tozu olarak kabul edilen Si_3N_4 üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışma için KALEMADEN A.Ş.'nin Çanakkale Çan maden yataklarından çıkararak işlediği -45 μm ile -65 μm tane boyutu aralığına sahip Kale-Kuartz 772 kodlu kil mineral tozları ile Ege Kimya firmasından temin edilen -14 μm ile -15 μm elek altı tane boyutu aralığında yıkanmış ve elenmiş olarak sunulan ve spesifik yüzey alanı 0.5708 m^2/g olan kuartz tozları kullanılmıştır. Hammadde olarak kullanılan kuartz minerali hakkında daha ayrıntılı bilgi bu tezin beşinci bölümünde verilmiştir. İndirgeyici olarak ta COBAT CARBON firmasından temin edilen %99,7 safiyetteki Vulcan XC72 kodlu karbon karasından yararlanılmıştır.

KALEMADEN A.Ş. firmasından temin edilen kuartz mineralleri karbon karası ile karıştırılmadan önce halkalı değirmen cihazında 3, 9, 12 dakikalık sürelerde öğütülmüşlerdir. Farklı firmalardan temin edilen kuartz kil minerali tozları ile karbon karası tozları kuru karıştırma yöntemi (ball mill) ile belirli oranlarda karıştırılmıştır. Kuru karıştırma yönteminde; kullanılan kuartz mineralinin ağırlıkça %55'i kadar karbon karası, kuartz minerali ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi Al_2O_3 bilyalar kullanılarak polietilen kap içerisinde 60 dakikalık süre ile 3 boyutlu hareketler yapılarak devam ettirilmiştir. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra tozlar boyut homojenliği sağlanması için 100 μm boyutundaki elekten geçirilmiştir. Bu yöntemle hazırlanan tozlar kristalin alümina (Al_2O_3) kayıkçıklar kullanılarak PROTHERM marka yatay atmosfer kontrollü tüp fırında KTİN işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan karışımlar Al_2O_3 kayıkçıkların içerisinde yaklaşık 4 gr olacak şekilde doldurularak kontrollü azot (%99,99 saflıkta) atmosferi altında yatay tüp fırının aktif sıcaklığının bulunduğu orta kısmına yerleştirilmiştir. Kayıkçıklar içerisindeki

numuneler 1350, 1400, 1450, °C'lik sıcaklıklarda, 1 lt/dk N₂-gaz akış hızlarında ve 4 saat'lik bekleme sürelerinde reaksiyona tabi tutulmuşlardır. Fırın ısıtma ve soğutma hızı sabit seçilmiş olup her ikisi içinde 5°C/dk'dır. Tüp fırında KTİN işlemine tabi tutulan numuneler içerisinde atık kalan karbonun sistemden uzaklaştırılması amacı ile açık atmosferde PROTHERM marka kül fırında 900°C'de 1 saat süre ile karbon yakma işlemi yapılmıştır. Reaksiyon sonunda silisyum nitrür'e dönüşen tozlar kalıba 1 gr koyulmak sureti ile 120 bar basınç altında preslenmişlerdir. Pres altında ön şeklini alan numuneler sıkı paketlenmesi için soğuk izostatik pres yardımı ile 250 MPa lık bir basınçlı yağ içerisinde preslenmişlerdir. Soğuk izostatik pres ile ham yoğunluğu artan numuneler sinterleme fırınına koyularak 1550, 1650, 1750°C lik sıcaklıklarda azot gazı ortamında sinterlenmişlerdir. Numuneler grafit pota içerisinde BN tozlarına gömülü olarak fırının sıcak bölgesine yerleştirilmiş, vakumlanmış ve azot gazı akışı sağlanmıştır.

Yapılan çalışmalar sırasında her aşamada göz ile görülebilen net bir renk değişimi olduğu gözlemlenmiştir. Öncelikli olarak kuartz mineralinin öğütme işlemi öncesinde rengi açık sarı iken, 3, 6, 9, dakikalık öğütmeler sonucunda renginin koyulaştığı gözlemlenmiştir(şekil 6.1). Aynı zamanda kuartz ve karbon karasının kuru olarak karıştırılması işleminden sonra da karışımın renginin karbon karasının etkisi ile koyulaştığı gözlemlenmiştir (şekil 5.1). Azot atmosferi altında yatay tüp fırında yüksek sıcaklıklara çıkılarak elde edilen dönüşüm sonucunda şekil 6.2'de görülebileceği gibi toz karışımın rengi siyahtan grimsi bir tona dönmüş ve yüzeyde pamuk yünü şeklinde görünüm veren bir tabaka oluşmuştur. Kayıkçık içerisine doldurulan tozlar ile ortam gazı N₂'nin daha kolay ve etkili reaksiyona girmesi amacı ile KTİN öncesi fırına konan kayıkçık içerisindeki tozlara görüldüğü gibi toz yüzey alanını arttıracak şekilde dalgalı form verilmiştir. KTİN reaksiyonu sonrası koyu siyah renkli tozlar parlak beyazımsı gri renkte kalın film tabakası ile örtülmüştür. Kayıkçığın üst bölümündeki tozlar açık beyazımsı gri renk alırken altta kalan bölümdeki yapıda siyahımsı koyu gri renk dönüşümü olmuştur. Koyu siyahımsı gri renk yapı içerisinde reaksiyona girmemiş fazla karbon elementleri kaldığını göstermektedir. Reaksiyona girmeyen kalıntı karbonun sistemden uzaklaştırılması için 900°C'de 1 saat boyunca hava ortamında yakma işlemine tabi tutulan

numunenin üst bölümleri beyazlığını korurken iç bölümlerinde siyahımsı gri renk tonundan açık gri renk tonuna dönüştüğü tespit edilmiştir.



Şekil 6.1 (a) 12 dakikalık öğütme işlemi sonrasındaki kuartz minerali, (b) öğütme işlemine uğramamış kuartz minerali

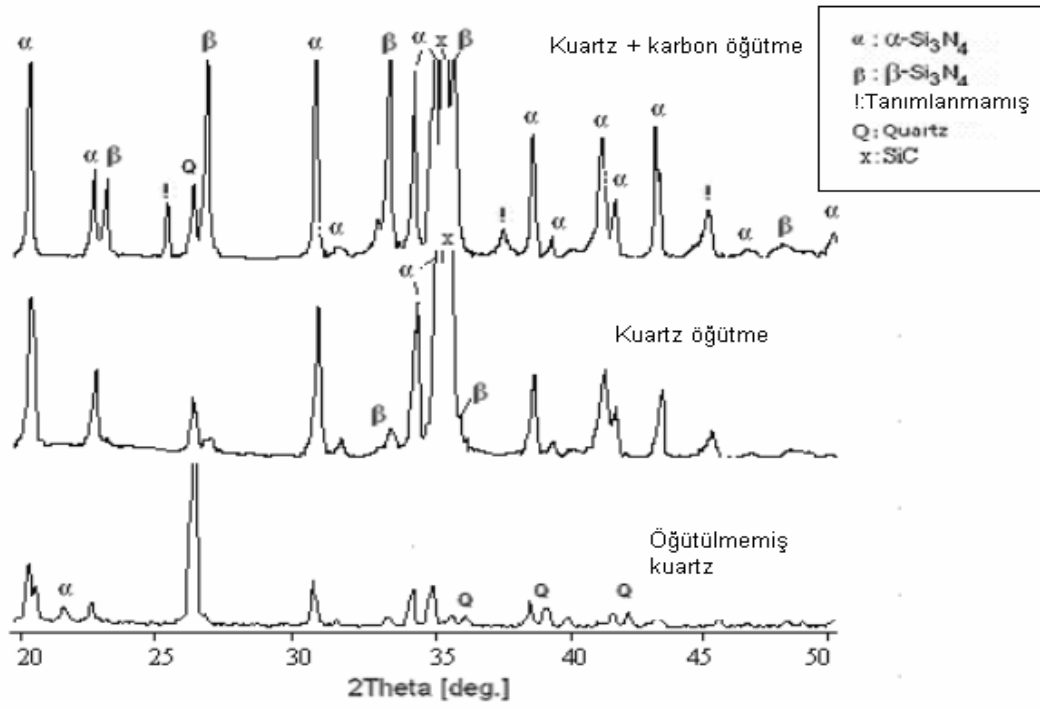


Şekil 6.2 KTİN reaksiyonu sonrasında elde edilen süngerimsi Si_3N_4

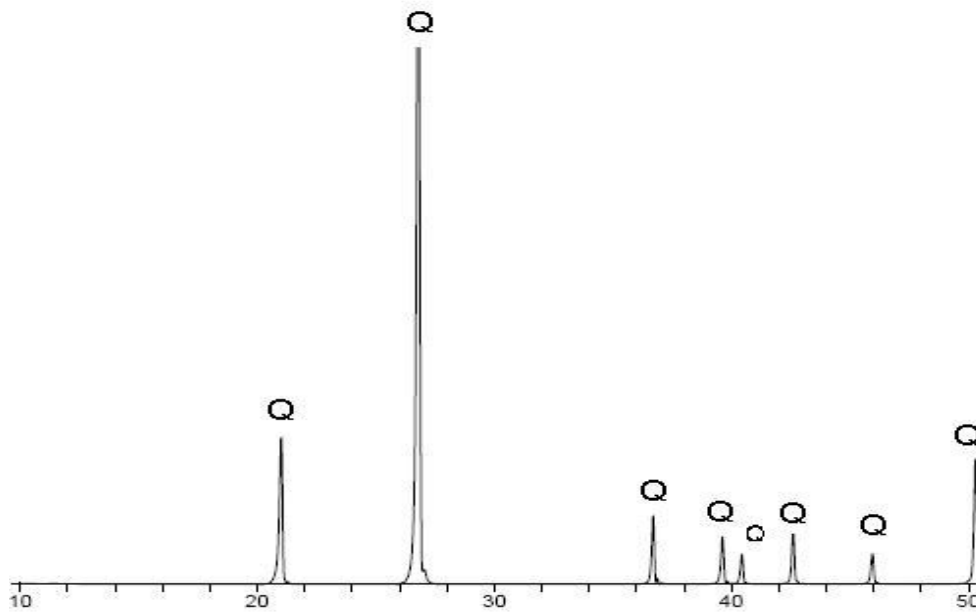
6.2 Deneysel Parametreler

6.2.1 Kuartz mineralinden silisyum nitrür toz dönüşümü

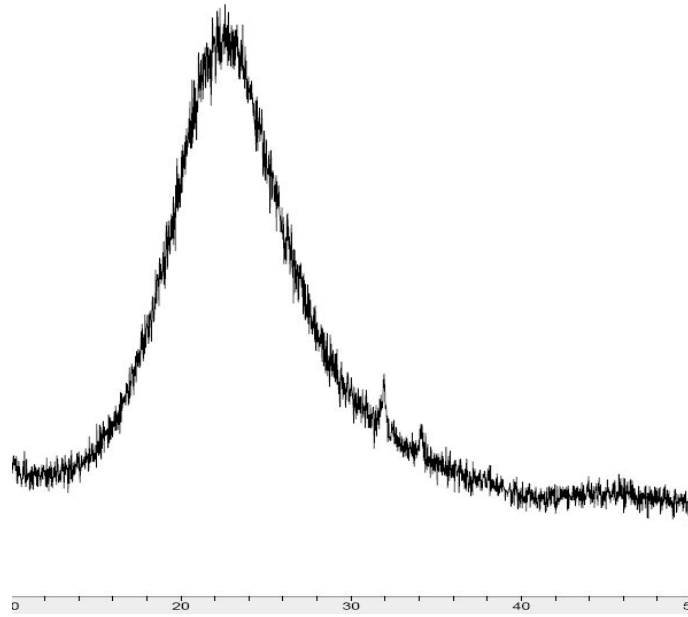
Kuartz ve karbon karası bileşimi, atmosfer kontrollü Al_2O_3 tüp fırında farklı sıcaklıklar altında 1 lt/min nitrojen gaz akışında 4 saat KTİN reaksiyonu sonucu silisyum nitrür tozlarına dönüştürülmüş ve dönüşümü etkileyen faktörler incelenmiştir. Yapılan önceki çalışmalarda [2] %98 SiO_2 içeren kuartz mineral tozu Kale Maden firmasından temin edildiği gibi KTİN reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Bu reaksiyon sonucu dönüşüm gerçekleşmiş fakat tamamlamamıştır. Bunun sebebinin kuartz partikül boyutlarının kaba taneli olmasına bağlıdır. Bu nedenle bu çalışmada kuartz tozları farklı sürelerde öğütüldükten sonra KTİN reaksiyonu uygulanmıştır. Kuartz tozları karbon karası katılarak ve katılmayarak 6 dk süreyle öğütülmüş reaksiyona sokulmuştur. Şekil 6.3.'de bu tozların XRD paternleri görülmektedir. Şekilde verilen X ışınları analizine göre kuartz tozları öğütülmediği zaman $1450\text{ }^\circ\text{C}$ de kayda değer bir dönüşüm gerçekleşmemiş ve kuartz ana faz olarak kalmıştır. Öğütme karbonla birlikte yapıldığında ise $\alpha\text{-}Si_3N_4$ fazı yanı sıra önemli ölçüde $\beta\text{-}Si_3N_4$ fazı tespit edilmiştir. Karbon karsı ile ayrı öğütülen kuartz tozunda ise $\alpha\text{-}Si_3N_4$ baskın faz olarak tespit edilmiştir. Silisyum nitrür tozu üretiminde $\alpha\text{-}Si_3N_4$ oranı yüksek tozlar istendiğinden karbon karasından ayrı öğütülen tozlar ile çalışmaya devam edilmiştir. Şekil 6.4. ve 6.5. de çalışmalarda kullanılan kuartz minerallerinin firmalardan geldikleri gibi alınan XRD analiz sonuçları görülmektedir.



Şekil 6.3 Kvartz tozlarının karbonla ve karbonsuz öğütmenin KTİN sonucu S_3N_4 dönüşümüne etkisi

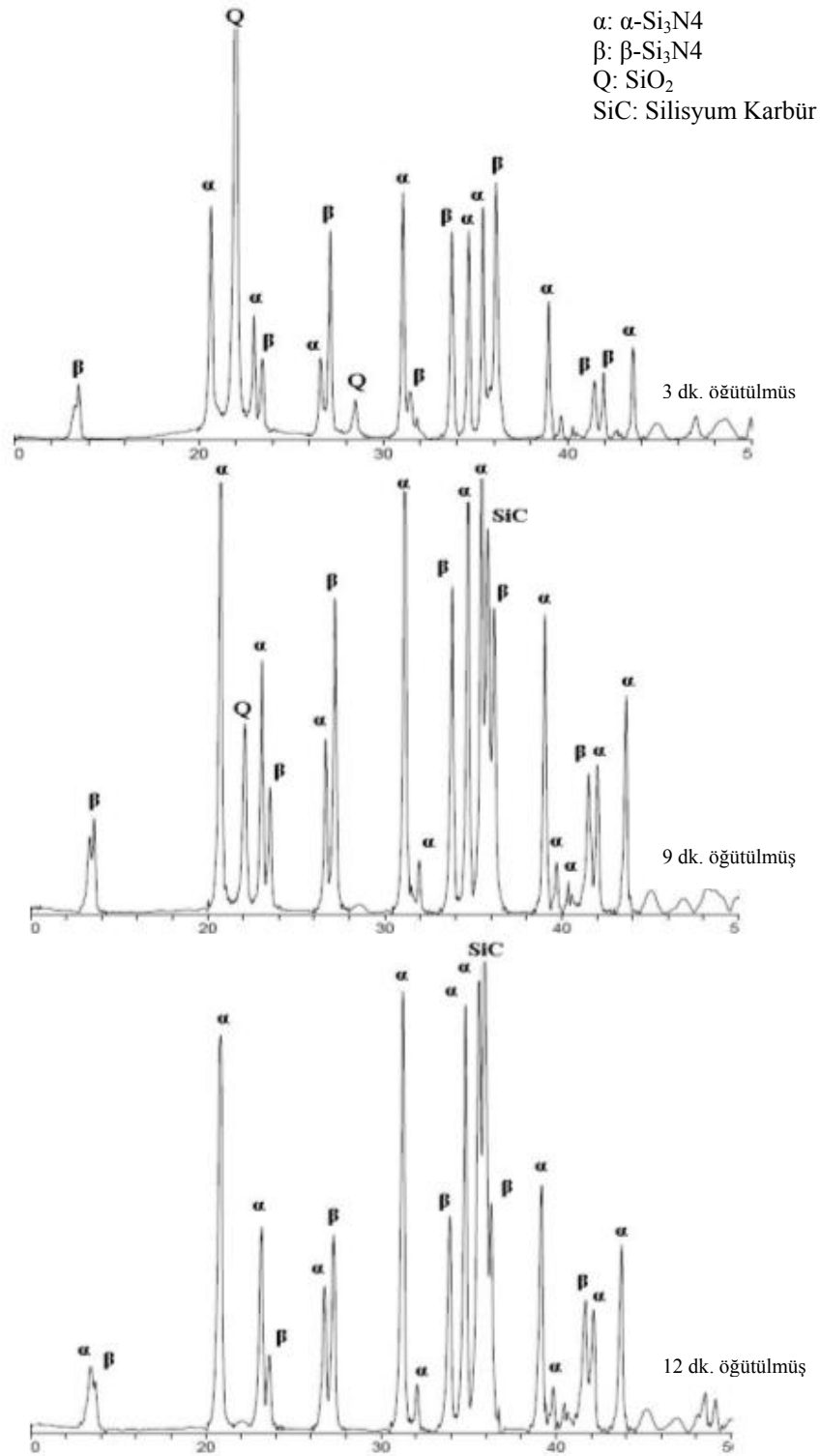


Şekil 6.4 Kale maden firmasından temin edilen kvartz tozunun XRD sonuçları

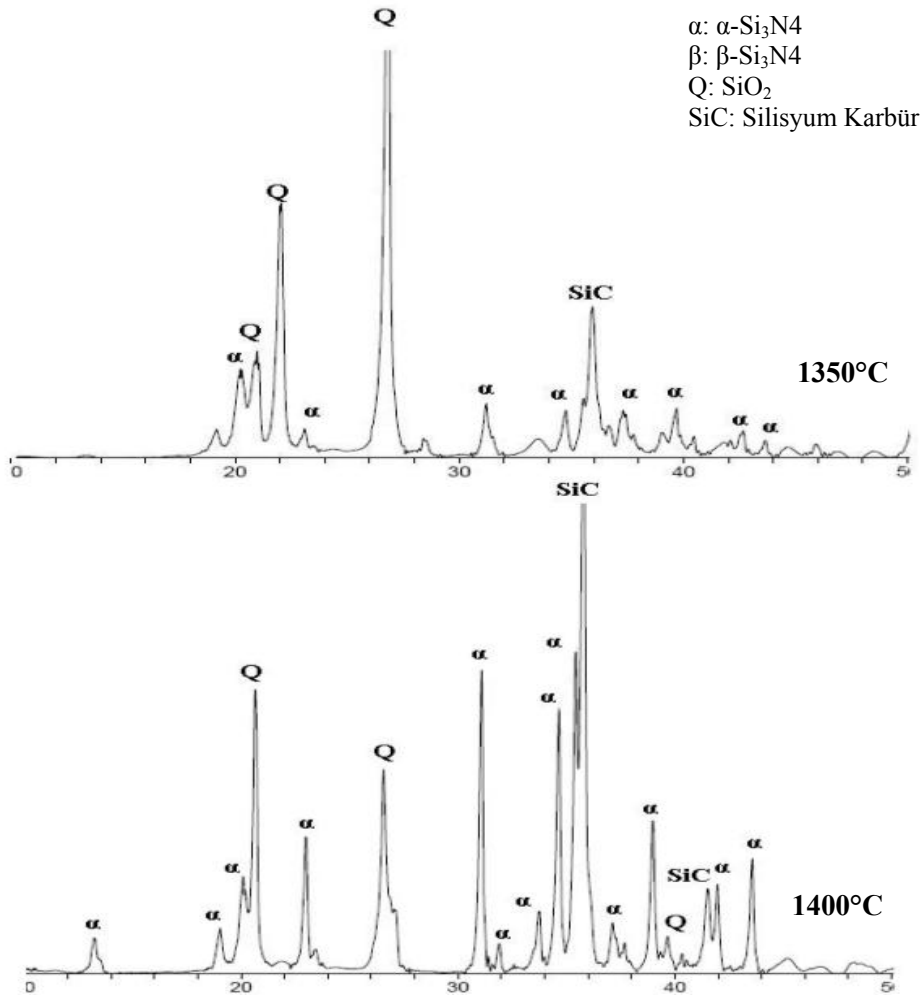


Şekil 6.5 Ege kimya firmasından temin edilen kuartz tozunun XRD sonuçları

Kuartz tozları sırasıyla 3, 9, 12 dk süreyle öğütülmüş ve öğütülen tozlar karbon karası katılarak alumina bilyelerle 60 dk süreyle kuru olarak karıştırılmıştır. Azot atmosferinde indirgeme ve nitrürleme reaksiyonuna tabi tutulmuş ve Şekil 6.6'deki XRD paterni elde edilmiştir. Şekil 6.6'de 1450°C de dönüşümü gerçekleştirilen tozların XRD sonuçları gözlemlenmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi 3 dakikalık öğütme işlemine tabi tutulan tozun büyük oranda Kuartz içerdiği ve bu öğütme süresinin dönüşüm için yeterli olmadığı gözlemlenmiştir. Aynı tozun 9 dakikalık öğütülmüş olanının sonuçlarına bakıldığında dönüşümden sonra kuartz oranının oldukça azaldığı ve α ve β Si_3N_4 oranlarının yükseldiği gözlemlenmiştir. 12 dakika öğütme işlemine tabi tutulan tozda da kuartzın tamamen Si_3N_4 'e dönüştüğü görülmektedir.

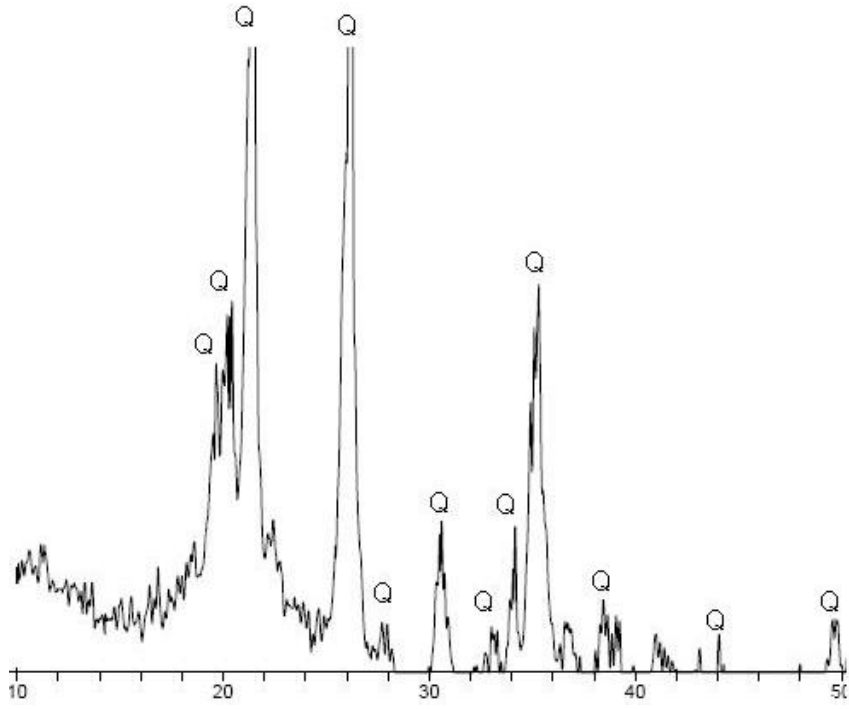


Şekil 6.6 Farklı öğütme süreleri uygulanan quartz tozunun KTiN prosesi sonrasındaki XRD analizi sonuçları.



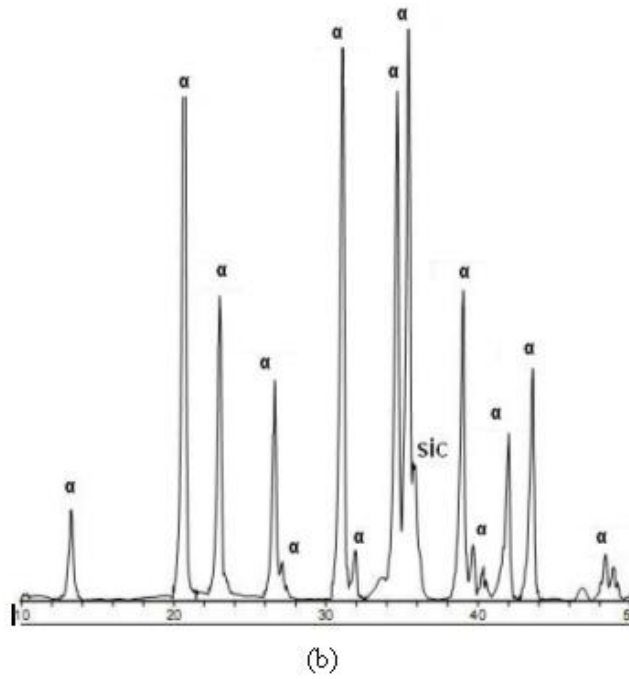
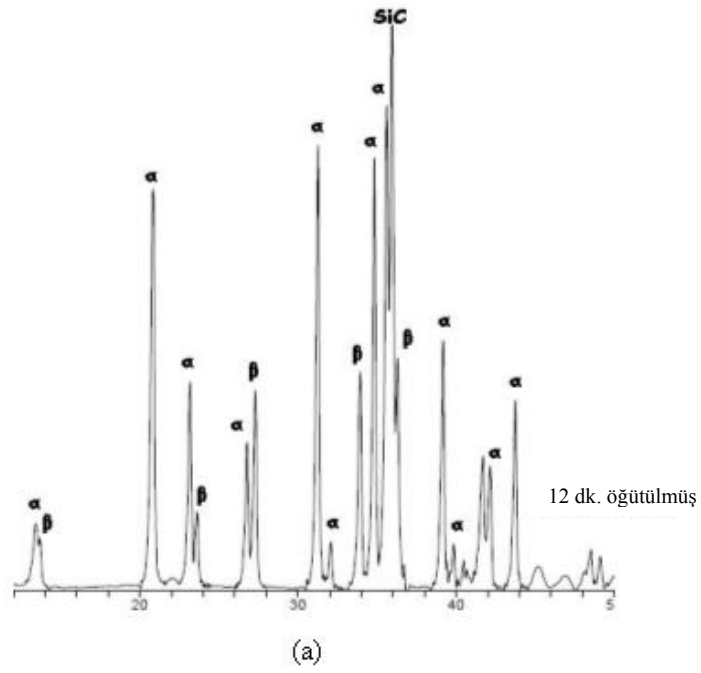
Şekil 6.7 12 dakikalık öğütme işlemine tabi tutulmuş Quartz Tozunun 1400 ve 1350°C lerde KTİN uygulandıktan sonraki XRD analiz sonuçları

Şekil 6.7 de gösterilen XRD analizleri incelendiğinde 12 dakikalık öğütme işlemine tabi tutulmuş kuartz tozuna 1350°C de KTİN uygulandığında dönüşümün tam olarak gerçekleşmediği bünyede bulunan SiO_2 'nin hala baskın faz olduğu gözlemlenmektedir. Ancak $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ piklerinin de yavaş yavaş oluşmaya başladığı görülmektedir. Aynı öğütme süresine sahip tozlara 1400°C de KTİN uygulandığında bünyedeki SiO_2 (Kuartz) nin oldukça azaldığı, α ve β Si_3N_4 piklerinin oluşmaya devam ettiği gözlemlenmektedir. Ancak 1400°C de KTİN uygulanan numunelerde sıcaklık artışı ile birlikte bir yüksek sıcaklık fazı olan SiC (Silisyum Karbür) de oluştuğu görülmektedir. Oluşan SiC, üretilen ürünün % 100'e yakın oranda Si_3N_4 den oluşması düşünüldüğünden istenmeyen bir bileşimdir.



Şekil 6.8 12 dakikalık öğütme işlemine tabi tutulmuş Quartz Tozunun 1350°C de KTİN uygulandıktan sonra yüzeyinde oluşan beyaz tabakanın XRD analiz sonuçları

Çalışmalarda kullanılan kuartz tozlarının, KTİN reaksiyonuna tabi tutulduktan sonra fırından çıkarıldıklarında yüzeylerinde beyaz bir tabakanın bulunduğu gözlemlenmişti. Şekil 6.8’de de görüldüğü gibi bu tabakanın tamamen SiO₂ den ibaret olduğu, reaksiyon sonrasında bazı kuartz minerallerinin tamamen dönüşmediği ve bu yüzden kayıkçık yüzeyinde, dönüşen tozların hemen üst tarafında camsı faz olarak toplandığı gözlemlenmiştir. Bu fazın oluşan SiO gazının tekrar bir oksijen alarak SiO₂ fazına dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 6.9 1450°C de KTİN uygulanmış numunelerin XRD analiz sonuçları (a) Kale Maden firmasından temin edilip 12 dakika öğütülmüş kuartz (b) Ege Kimya firmasından temin edilip öğütmeden kullanılan kuartz

Şekil 6.9 daki XRD analiz sonuçlarında iki farklı firmadan temin edilmiş kuartz minerali, KTİN prosesi ile Si_3N_4 seramiğine dönüştürülmeye çalışılmıştır. Kale

Maden firmasından temin edilen kuartz mineralinin XRD sonuçları incelendiğinde dönüşümün büyük oranda gerçekleştiğini sistemde SiO_2 (kuartz) pikinin bulunmamasından anlayabiliyoruz. Oluşan α ve β Si_3N_4 tozları da SiO_2 'nin tamamen dönüştüğünü kanıtlamaktadır. Ancak dönüşüm işlemlerinin yüksek sıcaklıklarda yapılmış olmasından dolayı dönüşüm sonucunda sistemde SiC oluştuğu gözlemlenmiştir [şekil 6.9-(a)]. Ege Kimya firmasından temin edilen kuartz tozu ile yapılan çalışmalar sonucunda da SiO_2 'nin tamamının Si_3N_4 'e dönüştüğü aynı zamanda da oluşan Si_3N_4 'lerin çoğunluğunun daha kararlı olan α - Si_3N_4 'den oluştuğu gözlemlenmiştir. Şekil 6.9-(b)'deki analiz sonuçları iyice incelendiğinde, önceki sistemde oluşmuş olan (2-theta 35.837) istenmeyen SiC yapının bu sistemde oldukça azaltıldığı yani oluşmuş olan Si_3N_4 seramiğinin %100'e yaklaşmış olduğu gözlemlenmiştir. Amorf yapıdaki hammadde seramik tozlar kristal yapıdaki tozlara göre daha kararsızdır. Bu nedenle başlangıçta kullanılan amorf kuartz reaksiyon sırasında daha kısa sürede reaksiyona girdiğinden α - Si_3N_4 'ün oluşmasını sağlamıştır ve bu sayede dönüşüm sonrası dönüşmeyen kuartz kalmadığı ve aynı zamanda da SiC yapısının bu şekilde indirgenmesine yardımcı olduğu gözlemlenmiştir.

6.2.2 Üretilen silisyum nitrür tozlarının sinterlenmesi

Yapılan KTİN prosesleri sonrasında en başarılı sonuçların 12 dakika öğütülmüş ve 1450°C de dönüştürülmüş tozun verdiği gözlemlenmiştir. Aynı zamanda bu parametrelerin Ege Kimyadan alınan tozlar üzerinde uygulanması sonucunda öğütmeden kullanılan tozlarda istenmeyen yapı SiC oldukça azaltıldığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar ışığında sinterleme çalışmalarında KTİN proseslerinden en iyi sonucu veren tozlar kullanılmıştır.

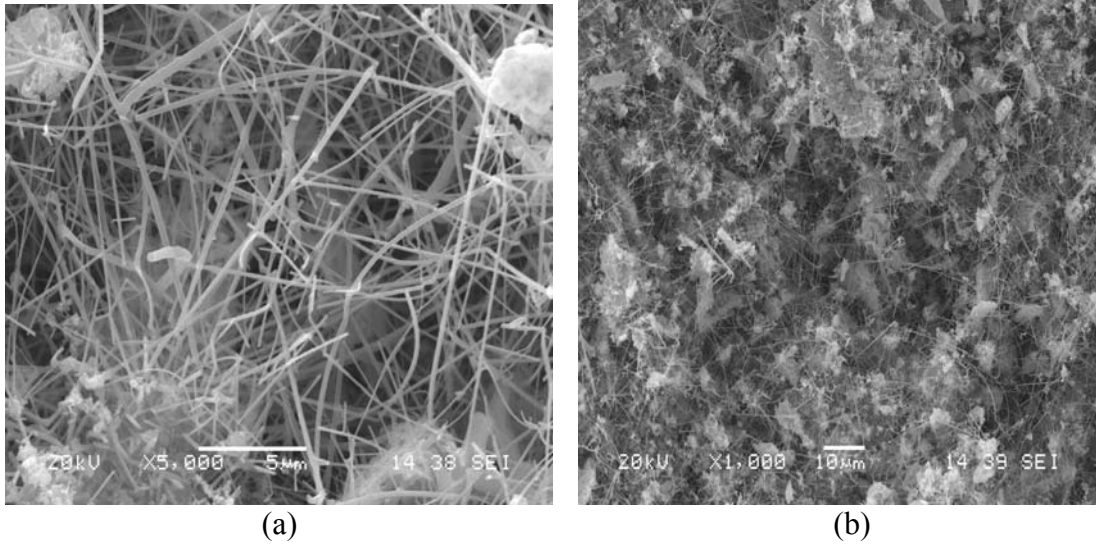
Karbotermal indirgeme nitrürleme sonucu şekil 6.10. da görülen mikron-altı iğnemsî taneler meydana gelmiştir. Dönüşüm sonucu kekleşen yapı havanda çok az öğütülerek seramik toz haline getirildi ve soğuk izostatik preste 250 MPa basınçta 3 dakikalık bir sürede sıkıştırılarak şekillendirildi. Sıkıştırılmış ham numuneler 1750°C 30 dakika süreyle azot gazı atmosferinde basınçsız sinterlenerek şekil 6.11. deki yapılar elde edilmiştir. Sinterleme sonucu 2.10 g/cm^3 yoğunluk elde edilmiştir ki bu yaklaşık % 67 relatif yoğunluğa tekabül etmektedir. Bu kadar düşük yoğunluk elde

edilmesinin sebepleri tozların içinde sıkışmayı ve sinterlemeyi önleyen iri partiküllerin bulunması, ve sinterleme katkılarının bulunmayışı sayılabilir.

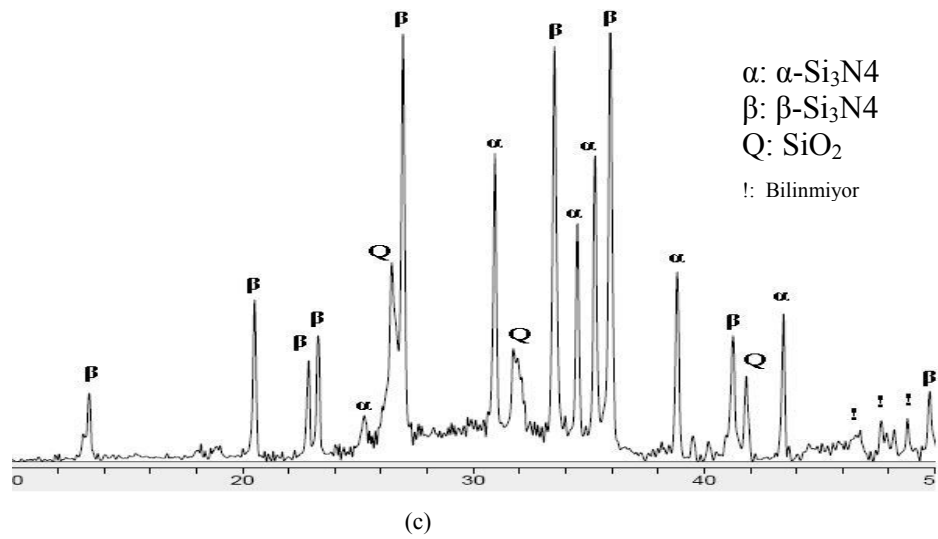
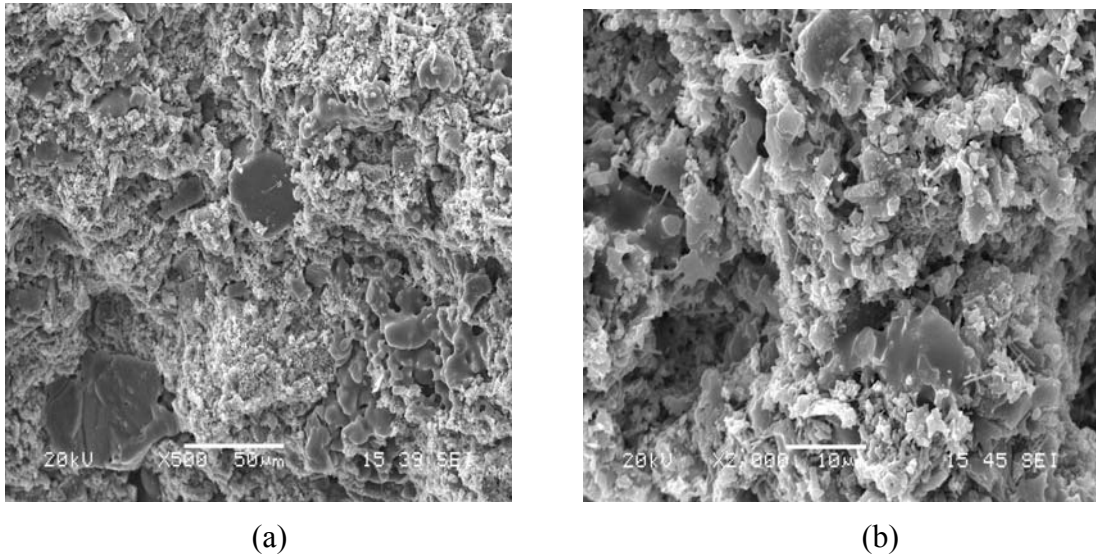
Tablo 6.1 Sinterleme çalışmalarında uygulana deney parametreleri ve sonuçları

Presleme (bar)	CIP (MPa)	Katkı Maddeleri	Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)	Yoğunluk (g/cm ³)
120	250	%3MgO+%2Al ₂ O ₃ +%7Y ₂ O ₃	1750	30	2.4
120	250	%3MgO+%2Al ₂ O ₃ +%7Y ₂ O ₃	1650	30	2.2
120	250	%3MgO+%2Al ₂ O ₃ +%7Y ₂ O ₃	1550	30	2.1
120	250	Katkısız	1750	30	2.1
120	250	Katkısız	1650	30	1.9
120	250	Katkısız	1550	30	1.8
120	250	%3MgO+%2Al ₂ O ₃ +%7Y ₂ O ₃	1750	60	2.6
120	250	%3MgO+%2Al ₂ O ₃ +%7Y ₂ O ₃	1750	90	2.7
120	250	%3MgO+%2Al ₂ O ₃ +%7Y ₂ O ₃	1750	120	2.9
120	250	Katkılı + powder packing	1750	120	2.6

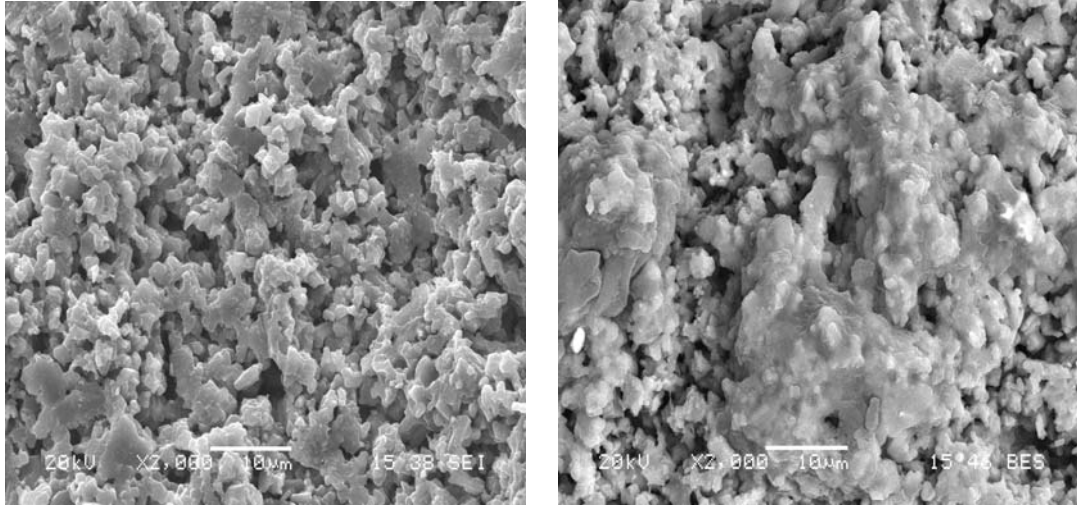
Tablo 6.1 de görüldüğü gibi sinterleme çalışmalarına 1550°C'lerden başlayarak 100'er derecelik artışlarla devam edilmiştir. Sinterlenecek numuneler 1550, 1650 ve 1750°C lik sıcaklıklarda 30'ar dakikalık bekleme sürelerinde katkılı ve katkısız olarak sinterlenmişlerdir. İlk yapılan 1550°C sıcaklıkta 30 dakika beklenmiş deneyde 1.8 g/cm³ gibi çok düşük bir yoğunluk değeri ortaya çıkınca, numuneler 1650 ve 1750°C sıcaklıklarda da deneylere tabi tutulmuşlardır. Katkısız olarak en üst sıcaklıkta (1750°C) yapılan çalışmada 2.1 g/cm³ yoğunluğa ulaşıldığında elde edilen yoğunluk değerleri yetersiz bulunmuş ve numuneler katkılı olarak sinterlenmeye başlanmıştır. Katkılı olarak 1650°C de sinterlenen numunenin yoğunluğunun 2.2 g/cm³ gibi bir değere yükseldiği görüldüğünde deney sıcaklığı yükseltilmeye çalışılmıştır. Katkılı olarak en üst sıcaklıkta (1750°C) yapılan deneyde 2.4 g/cm³ yoğunluk elde edilmiştir. Elde edilen yoğunluk değeri umut verici olduğundan, en üst sıcaklık değeri sabit tutulup sinterleme süreleri arttırılmaya başlanmıştır. 60 dakika ve 90 dakika bekleme süreleri sonunda 2.6 ve 2.7 g/cm³ yoğunluk değerlerine ulaşılmıştır. 1750°C de 120 dakika bekleme süresinde, katkı maddesi içeren numuneye yapılan sinterleme deneyleri sonucunda 2.9 g/cm³ gibi bir yoğunluğa ulaşılmıştır ve bu değer de çalışmada ulaşılan en iyi sonuç olarak kabul edilmiştir.



Şekil 6.10 Karbotermal indirgeme ve nitrüleme sonucu üretilmiş Si_3N_4 tozlarının SEM görüntüleri (a) X1000 (b) X5000

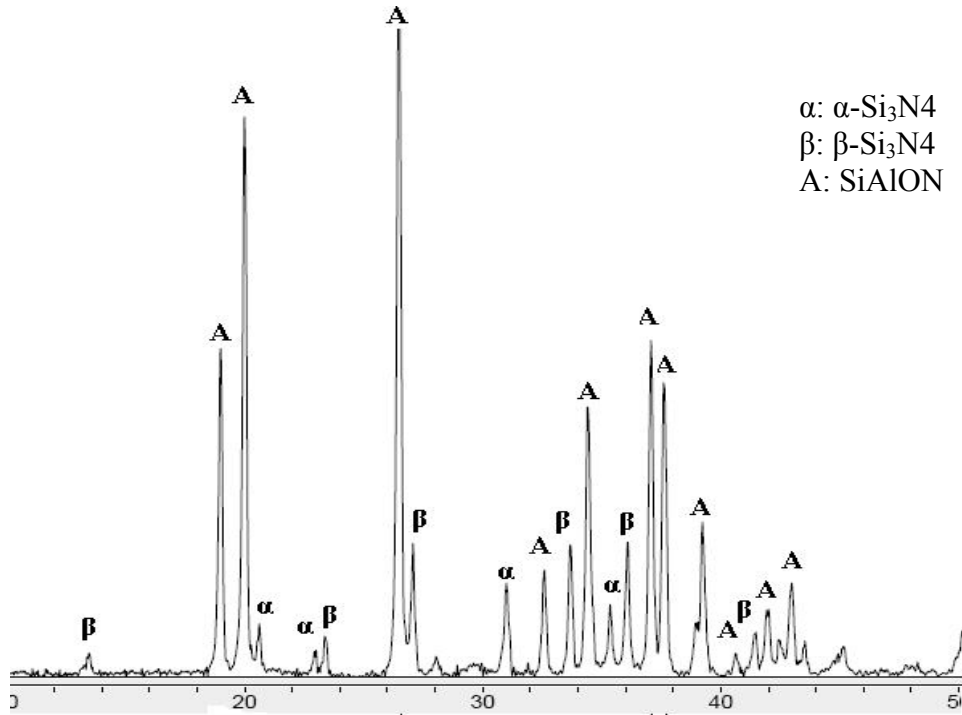


Şekil 6.11 1750°C katkısız olarak 30 dakika sinterlenen Si_3N_4 seramiklerinin kırık yüzeyleri (a) X2000 (b) X500 (c) yüzeyinden alınan XRD analiz sonuçları



(a)

(b)

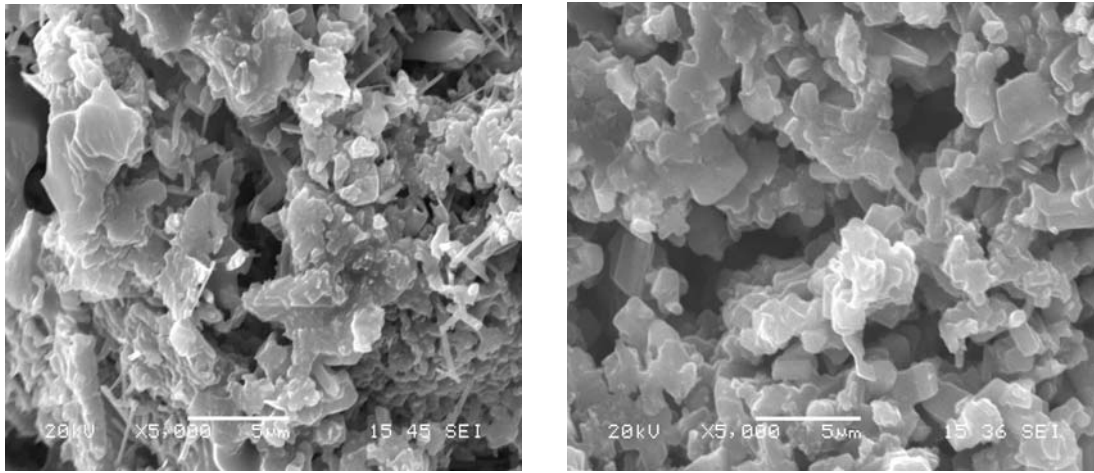


(c)

Şekil 6.12 %2Al₂O₃, %3MgO, %7Y₂O₃ katılmış ve 1750°C 30 dakika sinterlenmiş Si₃N₄ seramiklerinin kırık yüzey SEM görüntüleri a) sıvı faz oluşumu X2000 b) sıvı faz yetersiz X2000 c) yüzeyden alınan XRD sonuçları

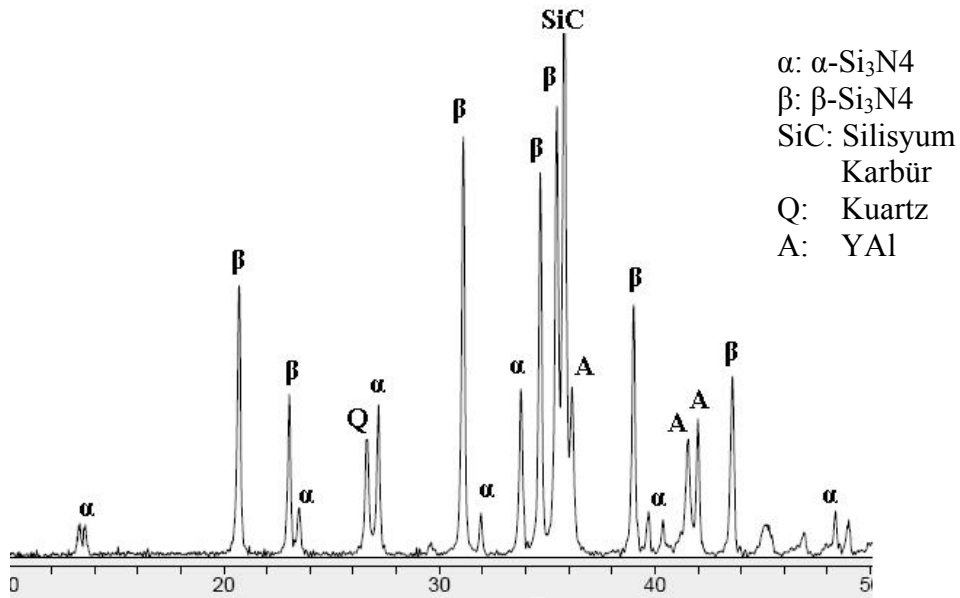
Sinterleme yoğunluğunu artırmak için oksit katkıları (%2Al₂O₃, %3MgO, 7%Y₂O₃) ilave edilerek havanda sıvı ortamda öğütülerek karıştırıldı. Toz tane boyutu homojenleşmesi için bu karıştırma 60 dakika süreyle devam edildi. Karıştırılan tozlar önce soğuk preste şekillendirildi daha sonra soğuk izostatik preste (CIP) ham yoğunluğu artırıldı. Özellikle basınçsız sinterlemelerde artan ham yoğunluğun sinter

yoğunluğa etkisi tespit edildiğinden [5], soğuk izostatik presleme basınçsız sinterleme çalışmalarında oldukça önemlidir. Daha sonra CIP uygulanan numuneler karbon element fırında azot atmosferi altında 1750°C de 120 dk. süreyle sinterlenmiştir. Sinterleme sonucu 2.90 gr/cm³ yoğunluk elde edilmiştir ki bu % 90 relatif yoğunluğa tekabül etmektedir. Şekil 6.12 a-b de görülen SEM görüntüleri önemli ölçüde bir yoğunlaşmanın gerçekleştiği ancak yine de tam yoğunluğa ulaşamadığı anlaşılmaktadır.



(a)

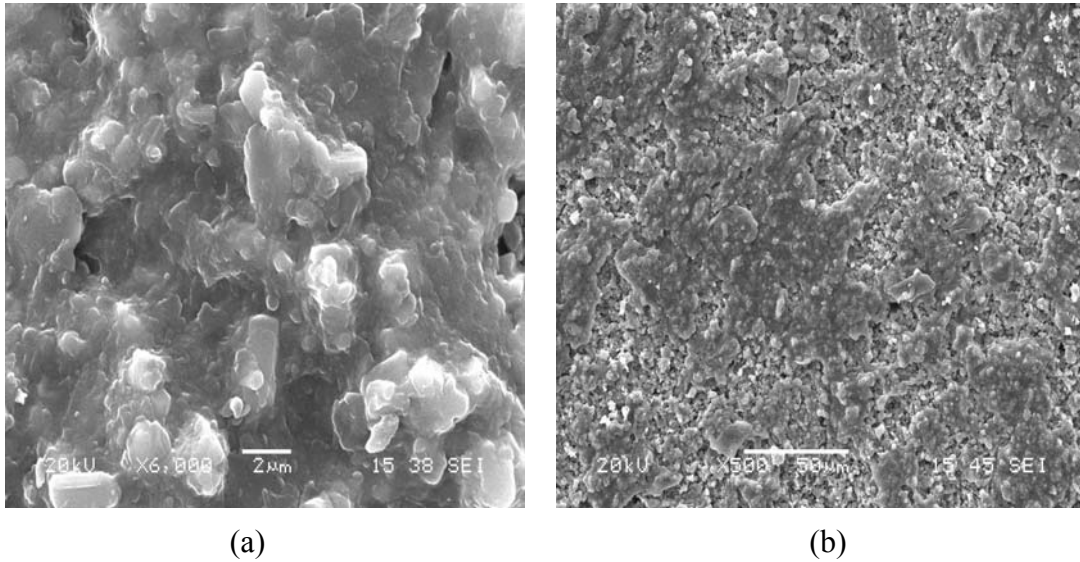
(b)



(c)

Şekil 6.13 (a) 1750°C de 30 dakika süre ile sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri X5000 (b) 1750°C de 60 dakika süre ile sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri X5000 (c) "b" numaralı numune yüzeyinden alınmış XRD sonuçları

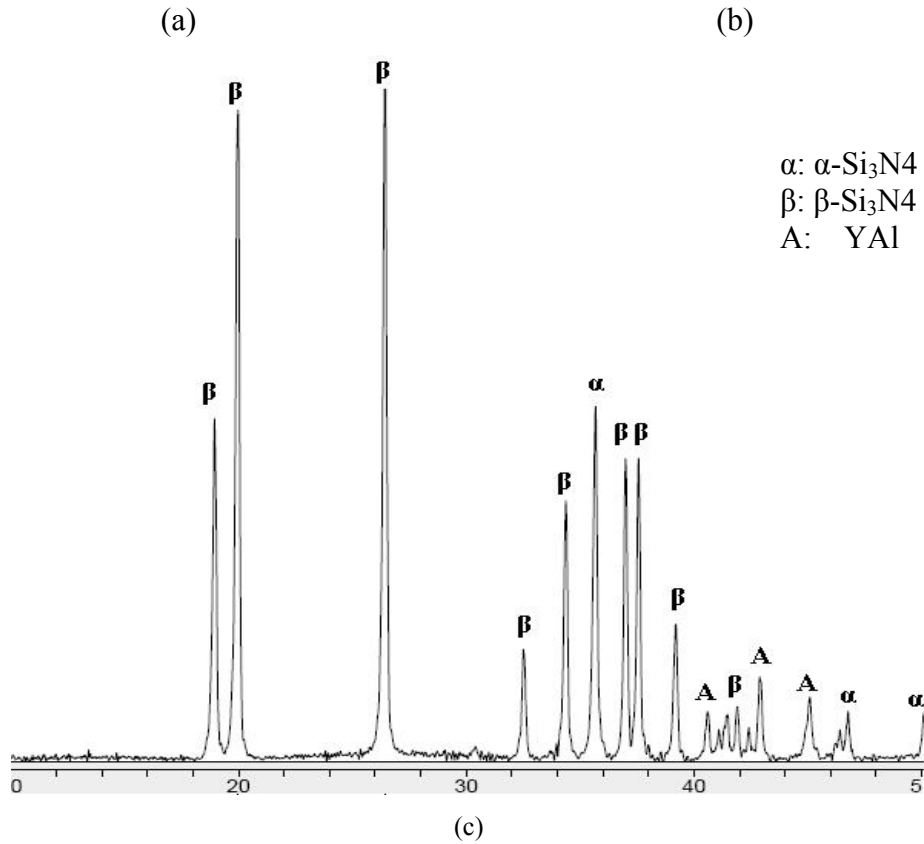
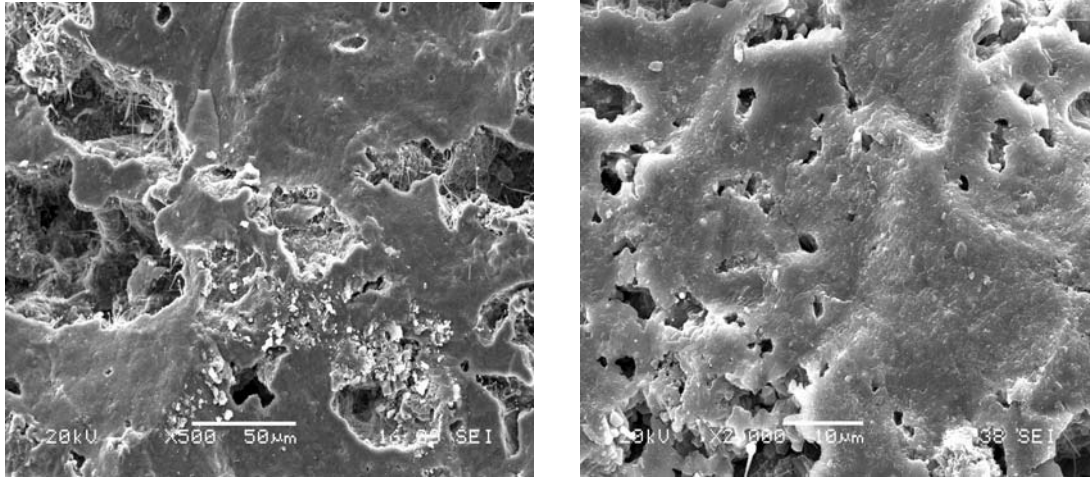
12 dakikalık öğütme işlemi sonunda KTİN reaksiyonu ile üretilmiş silisyum nitrür tozları şekil 6.13 de görüldüğü gibi 1750°C'de 30 ve 60 dakikalık sürelerde sinterlenmişlerdir. Taramalı Elektron Mikroskobu görüntülerine baktığımızda 30 dakika süre ile sinterlenen numunede, 60 dakika sinterlenen numuneye oranla yer yer boşluklara sahip olduğu gözlemlenmektedir. Bunun sebebi ise kısa gelen sinterleme süresinin sonucunda oluşan sıvı fazın yetersiz kalarak numuneye yeterince yoğunluk kazandırılmaması. 60 dakika sinterlenen numunede elde edilen 2.6'lık yoğunlaşma oranı yaklaşık olarak %83 relatif yoğunluğa denk gelmektedir ancak ulaşılan bu yoğunluk değerinde yapılan bu çalışma için tam anlamı ile yeterli olmamak ile birlikte ilerisi için umut verici olabilir.



Şekil 6.14 1750°C de powder packing yöntemi ile sinterlenen numunelerin SEM incelemeleri (a) X6000 (b) X500

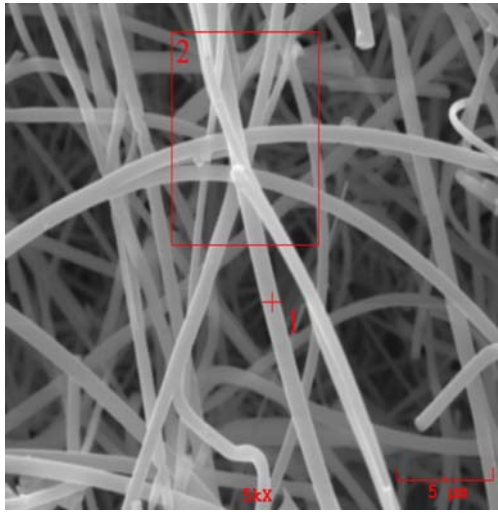
Şekil 6.14 de görülen SEM incelemelerinde numuneler bor nitrür, Y_2O_3 , MgO karışımından hazırlanmış bir toz yatak içerisine yerleştirilerek 1750°C de 1 saat sinterlenmişlerdir. Bu işlemin amacı; yüksek sıcaklıklara çıktığında (1100°C üzerine) numune bünyesinde bulunan MgO sistemden uzaklaşır. Bu uzaklaşma sonucunda sinterleme esnasında sıvı faza yardımcı olma görevi yapması beklenen MgO sistemde yeterince bulunamayacağından istediğimiz görevi yerine getiremez. Bu yüzden numuneler bu toz yatağa yerleştirilerek kapalı bir alanda kalmaları sağlanır. Yüksek sıcaklıklara çıktığımız zaman ise bünyedeki MgO yine uçmaya

çalışır ancak hazırladığımız toz yatak kısmi basınç oluşturmak sureti ile numunedeki Mg uçmasını engelleyerek, sıvı fazın oluşumunu artırır ve sinterleme esnasındaki görevini tam anlamıyla yapması sağlanmış olur. Sinterlenmiş numunelerin yüzeylerinden alınan SEM sonuçlarına bakıldığında da bu sistemin gerçekte işe yaradığı gözlemlenmektedir.

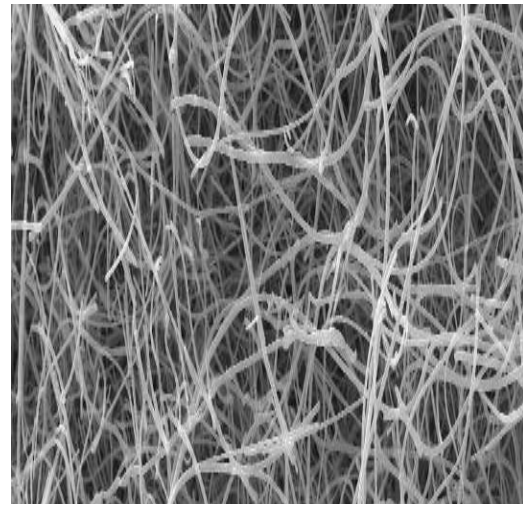


Şekil 6.15 (a) 1550°C de katkılı olarak sinterlenmiş Si_3N_4 seramiğinin SEM görüntüleri X500 (b) 1750°C de katkılı olarak sinterlenmiş Si_3N_4 seramiğinin SEM görüntüleri X2000 (c) “a” numaralı numune yüzeyinden alınmış XRD sonuçları

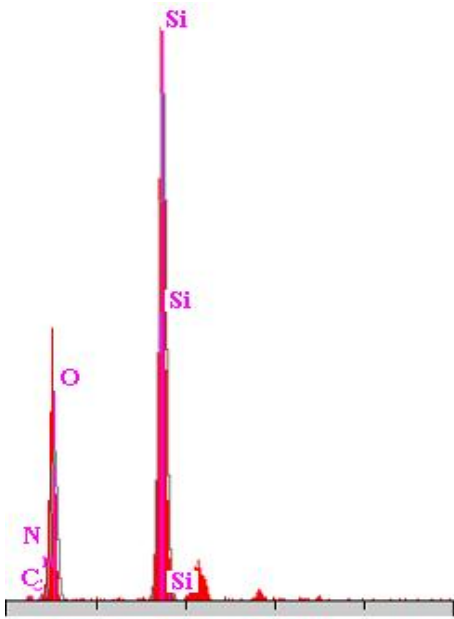
Si_3N_4 seramiklerinin sinterlenerek yoğunluklarının artırılması için yüksek sıcaklıklara çıkılması, atomların birbirlerine daha rahat bağlanması açısından oldukça önemli bir husus olduğu daha önceki çalışmalarda belirlenmiştir [5, 30]. Şekil 6.15 de görüldüğü gibi 1550°C de 1 saat sinterlenmiş olan numunede, sıvı fazın daha yeni yeni başlamış olduğu, tercih edilen sıcaklığın ve sürenin yetersiz kalmış olduğu anlaşılmaktadır. 1750°C de 1 saat sinterlenmiş olan numunede, sıvı fazın oluşumunun oldukça başarılı bir şekilde gerçekleştiği ancak sürenin bu sıcaklıkta da yetersiz kaldığı yer yer olan boşluklardan anlaşılmıştır.



(a)



(a)

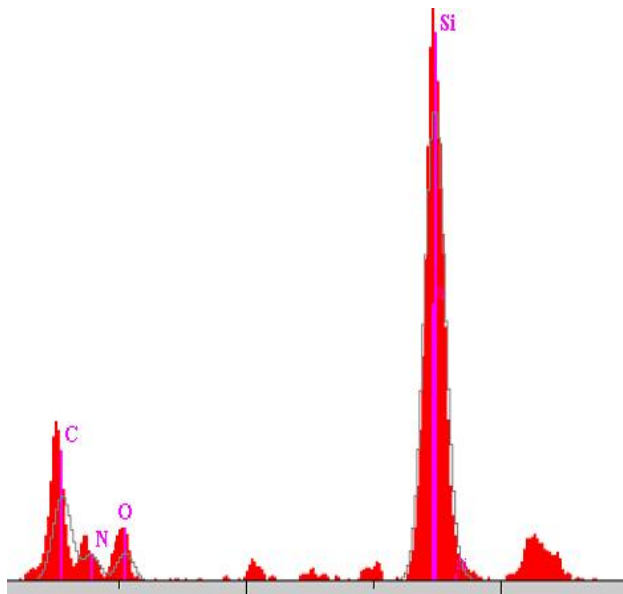
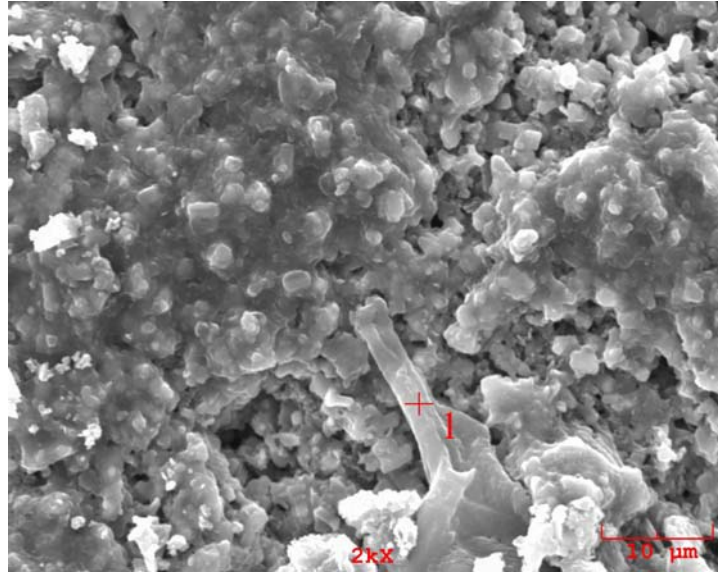


(b)

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units
C	Ka	0.83	0.578	3.137	wt. %
N	Ka	3.92	1.252	6.220	wt. %
O	Ka	114.78	6.774	56.769	wt. %
Si	Ka	480.75	13.863	33.874	wt. %
Total				100.000	wt. %

Şekil 6.16 (a) KTiN işlemi sonrasında yüzeyde oluşan beyaz tabakanın SEM ile inceleme sonuçları
(b) 2 numaralı bölgeden alınan EDS analiz sonuçları

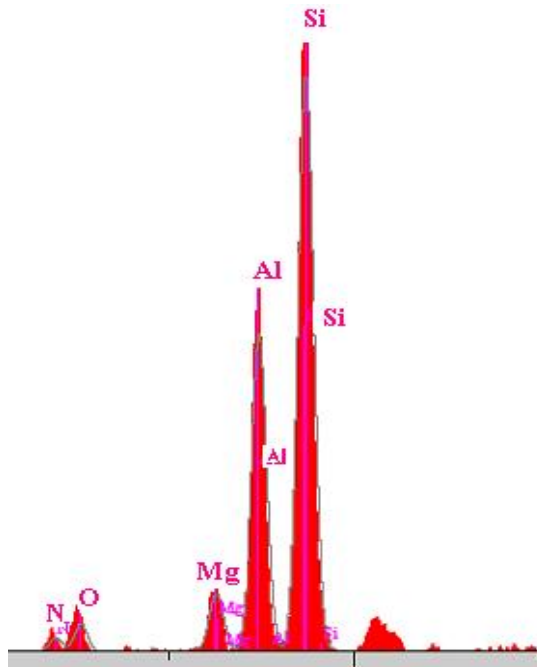
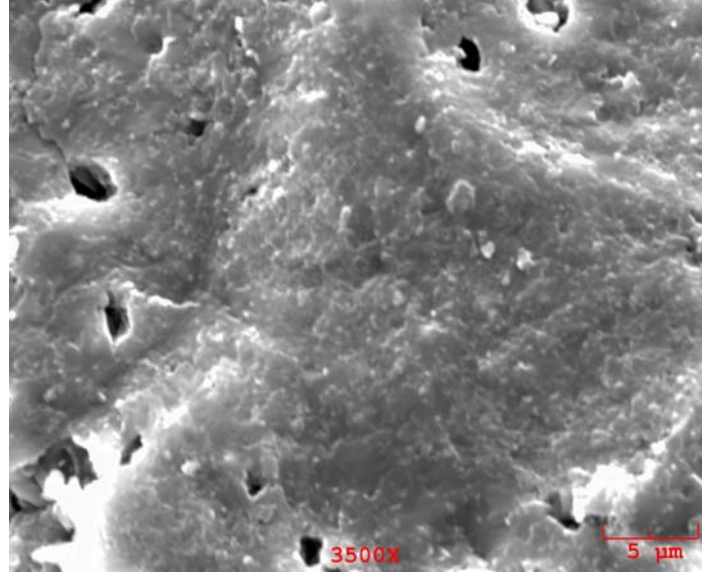
KTİN prosesi sonrasında üretilen Si_3N_4 tozlarının üst yüzeyinde biriken beyaz tabakanın, yapılan EDS analiz sonuçları çerçevesinde silisyum ve oksijenden oluştuğu görülmektedir (şekil 6.16). Buradan oluşan tabakanın reaksiyon sonucunda dönüşmemiş SiO_2 ler olduğu saptanmıştır. Deneyler sonucunda oluşan beyaz tabaka, dönüşmüş olan Si_3N_4 tozlarından ayrılarak sinterleme işlemleri için kullanılacak olan toz ile karışmaması sağlanmıştır.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units
C	Ka	0.83	0.578	3.137	wt.%
N	Ka	3.92	1.252	6.220	wt.%
O	Ka	114.78	6.774	56.769	wt.%
Si	Ka	480.75	13.863	33.874	wt.%
Total				100.000	wt.%

Şekil 6.17 1750°C de 1 saat katkısız olarak sinterlenmiş numunede 1 numaralı bölgeden alınmış EDS analizi sonuçları

Şekil 6.17 de sinterleme işlemleri sonrasında sistemde hala SiC yapının bulunduğu gözükmemektedir. Sahip olduğu konum ve şekil itibari ile sinterleme işlemini zorlaştırdığı görülmektedir. Bunu engellemek için KTİN prosesi sonrasında oluşan SiC yapının en aza indirgenmesi gerekmektedir.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units
N	Ka	10.28	2.028	20.703	wt.%
O	Ka	20.20	2.842	17.152	wt.%
Mg	Ka	47.84	4.374	3.460	wt.%
Al	Ka	267.72	10.347	18.115	wt.%
Si	Ka	506.06	14.226	40.570	wt.%
Total				100.000	wt.%

Şekil 6.18 1750 °C de %2Al₂O₃, %3MgO, %7Y₂O₃ katkı ilaveleri ile sinterlenmiş numune yüzeyinden alınmış EDS sonuçları

BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1 Sonuçlar

Bu çalışmada kuartz (SiO_2) mineralinden Karbotermal indirgeme ve nitrüleme metodu ile yüksek saflıkta $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ileri teknoloji seramikleri üretilmeye çalışılmış, daha sonra üretilen $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ lere katkı maddeleri eklenerek bu katkı maddelerinin yoğunlaşmaya etkileri incelenmiştir. Deneysel verilere göre KTİN dönüşümleri sonucunda en iyi sonuçlar 1450°C de, 1 lt/min gaz akış hızında ve 4 saatlik deneyler sonucunda elde edilmiştir. Ege Kimya firmasından alınan kuartz tozu ile yapılan analizler sonucunda da sistemdeki SiC yapının oldukça azaltıldığı ve oluşan Si_3N_4 'lerin büyük bir çoğunluğunun $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ meydana geldiği belirlenmiştir. Sinterleme çalışmaları sonucunda ise en yoğun parçalar 120 bar basınç altında izostatik preste şekillendirilen, CIP ile 250 MPa'lık basınç altında yoğunlaştırılan ve %2 Al_2O_3 , %3 MgO , %7 Y_2O_3 katkı ilaveleri katılarak, 1750°C 2saat sinterlenen numunelerde elde edilmiştir. Bu numuneler ile $2,9 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa ulaşılmıştır ve buda yaklaşık olarak %90 lık bir yoğunlaşma anlamına gelmektedir.

7.2 Öneriler

- 1- KTİN dönüşümü için kullanılan kuartz tozlarının tane boyutları daha düşük kullanılabilirse dönüşüm için gerekli sıcaklık ve sürelerden kar elde edilebilir.
- 2- KTİN sonucunda üretilmiş olan tozların ortalama toz tane boyutu 1 mikron civarına düşürülürse yoğunlaşma değerleri arttırılabilir.
- 3- Elde edilen tozların seramik preform üretimde kullanılabilirliği araştırılabilir.

- 4- Sinterleme için kullanılan katkı maddelerinin oranları üzerinde değişiklikler yapılarak daha yoğun malzemeler elde edilebilir .
- 5- Farklı süre ve sıcaklıklarda sinterleme işlemleri tekrarlanabilir.
- 6- Daha yüksek CIP basıncı değerleri denenerek sinter öncesi malzeme yoğunluğu arttırılabilir.
- 7- Katkı maddeleri ile Si_3N_4 'ün sulu karıştırma işlem süresi arttırılarak daha homojen karışımlar elde edilebilir ve yoğunlaşma arttırılabilir.
- 8- Karbotermal indirgeme ve nitrürleme sonucu elde edilmiş silisyum nitrür tozlarına ilk şekil vermek için kullanılan izostatik preste 150 bar basınç değerlerinin daha üzerine çıkılabilirse, sinterleme sonucunda daha yoğun numuneler elde edilebilir.
- 9- Powder Packing yöntemi ile farklı sıcaklık, bileşim ve sürelerde sinterleme çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] ARIK, H., SÜLEYMAN S., “Silisyum nitrür tipi seramiklerin üretilmesi ve mekanik özellikleri”, I. Ulusal Toz Metalurjisi Konferansı, Gazi Üniversitesi, ANKARA, 1996
- [2] DEMİR, A., TATLI, Z., ÇALIŞKAN, F., “Carbothermal reduction and nitridation of quartz mineral for the production of alpha silicon nitride powders”, 5th International Symposium on Nitrides, Eskişehir, Nisan 2006
- [3] GANGULI, D., and CHATTERJEE, M., “Ceramic Powder Preparation: A Handbook”, page: 154-157, USA, 1997
- [4] KUSHAN, S., R., “SiAlON Seramiklerinde Isıl İletkenliğin incelenmesi”, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2006
- [5] TÜMER, M., “Silisyum Nitrür Tozu Üretimi ve Sinterlenmesi” Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004
- [6] ÇALIŞKAN, F., “Çanakkale kaolen kil mineralinin teknoloji seramiğine dönüşüm potansiyelinin incelenmesi” Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2006
- [7] KINGERY, W., D. “Introduction to Ceramics”, Second Edition, page 16-20, 1976
- [8] KURT, T., “Diyatomitten Karbotermal İndirgeme ve Nitrüleme Yöntemi ile Si_3N_4 Üretimi”, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2002
- [9] SHIMADA M., UCHIDA N., KOIZUMI M., “Fabrication of Si_3N_4 ceramics with additives of metal nitrides by high pressure hot-pressing and hipping”, Institute of scientific and Industrial research, Osaka University, Japan
- [10] ÖNCÜ, E., M., “Killer üzerine çok halkalı organik bileşiklerin adsorpsiyonu”, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2006
- [11] KIRIOĞLU, M., S., “Endüstriyel Hammaddeler”, İTÜ Matbaası, Haziran 1990

- [12] SÜMER, G., “Seramik Hammaddeleri”, Anadolu Üniversitesi, 2005
- [13] TEMUR, S., Endüstriyel Hammaddeler”, Çizgi Kitabevi Yayınları, Eylül 2001
- [14] Devlet Planlam Teşkilatı, “Endüstriyel hammaddeler alt komisyonu toprak sanayi Hammaddeleri III (Kuvars kumu- Kuvarsit- Kuvars) çalışma grubu raporu”, 2001
- [15] Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, “Seramik-Refrakter-Cam Hammaddeleri”, Cilt: 2, Eylül-1995, syf: 2-24
- [16] Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, “Seramik-Refrakter-Cam Hammaddeleri”, Cilt: 1 , Eylül-1995, syf: 145-169
- [17] GANGULİ. D. and CHATTERJEE. M., “Ceramic Powder Preparation, A Handbook”, sayfa 105-106, USA, 1997
- [18] SOMİYA S. and ALDINGER F., “Handbook of Advanced Ceramics”, Volume 1, Materials Science, 2003
- [19] SAYGINER, A.S., : “Pirinç Kabuklarından Karbotermik Redüksiyon ve Nitrürleme Yöntemiyle SiC- Si₃N₄ Seramik Kompozit Tozu Sentezi”, İstanbul Teknik Üniversitesi – Fen Bilimleri Enstitüsü, Ekim 1995.
- [20] ROBERT, F., D., PALMOUR, H., RICHARD L., P., “Emergent Process Methods For High-Technology Ceramics”, Materials Science Research Volume-17, 1982
- [21] ŞAHİN, F.Ç., : “Kaolenden Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme ile Sinterlenebilir β-Sialon Tozlarının Sentezi”, İstanbul Teknik Üniversitesi – Fen Bilimleri Enstitüsü, Ekim 1997
- [22] CELİK A., “Nikel Esaslı Süper Alaşımların Talaşlı İşlenmesi için SIALON Esaslı Kompozit Malzemelerin Geliştirilmesi”, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2006
- [23] BRADY. G., CLAUSER. H., VACCARİ. J., “ Materials Handbook”, Fourteen Edition, 1997
- [24] ARSLAN. F., “Sıvı Faz Sinterlemesi”, Ulusal Toz Metalurjisi Konferansı, Ankara, Gazi Üniversitesi, 1996
- [25] www.kale.com.tr
- [26] www.bos.com.tr

- [27] ŐEN, U., “Analiz Yöntemleri Dersi Notları” Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Anabilimdalı, 2003
- [28] Zeytin, S., “Malzeme analiz teknikleri-1 ders notları”, Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 2006
- [29] Komeya, K. & Inoue, H., Synthesis of the alpha form of silicon nitride from silica. 1975, *J. Mater Sci.* 10, 1243.
- [30] GÜNAY, V., : “Si₃N₄ Seramiklerinin Sinterlenmesi”, 7. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt I., s.717-721, Mayıs 1993, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

Gencer GENÇ 27.11.1982 tarihinde BURSA’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Bursa/Muradiye İlköğretim okulunda tamamladı. 1998 yılında BURSA Tophane Endüstri Meslek Lisesi Metal İşleri bölümünü bitirdi. 1998-2000 yılları arasında Bursa’da faaliyet göstermekte olan İDAŞ. A.Ş. firmasının pres bölümünde çalıştı. 2000 yılında girdiği Sakarya Üniversitesi Metal Öğretmenliği bölümünden 2005 yılında mezun oldu. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı ve eğitimine halen devam etmektedir.