

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

**SİLİSYUM NİTRÜR TOZU ÜRETİMİ VE  
SİNERLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mustafa TÜMER**

**Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ**  
**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Ahmet ATASOY**

**Eylül 2004**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SİLİSYUM NİTRÜR TOZU ÜRETİMİ VE  
SİNERLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

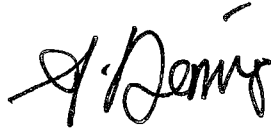
**Mustafa TÜMER**

**Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ**

**Bu tez 27/08/2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.**



**Yrd. Doç. Dr. Ahmet ATASOY**  
**Jüri Başkanı**



**Yrd. Doç. Dr. Adem DEMİR**  
**Üye**



**Yrd. Doç. Dr. Özkan TOPLAN**  
**Üye**

## TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlamamda bana yardımcı olan ve tez çalışmalarım süresince, bana vaktini ayırıp yol gösteren, çalışmalarım sonuçlanması için benimle yakından ilgilenen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ahmet ATASOY'a öncelikle teşekkürü bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Ramazan YILMAZ, Yrd. Doç. Dr. Adem DEMİR'e;

Çalışmalarım boyunca benden desteklerini esirgemeyen Gölcük Mesleki Eğitim Merkezi personeline;

Assan Alüminyum Ar-Ge bölümü mühendisi Dr. Özgül KELEŞ ve teknisyen Hüsnü ÖZTÜRK'e;

İhtiyacı olduğum anda maddi ve manevi her türlü desteği veren çok yakın dostum Şükrü BAYRAMOĞLU'na;

Eğitim hayatım boyunca bende büyük emeği olan sevgili teyzem Nimet KÜÇÜKATEŞ'e;

Yakın bir süre içerisinde üzücü bir trafik kazası sonucunda kaybettiğimiz değerli ağabeyim Yavuz KÜÇÜKATEŞ'e;

Bende çok özel bir yeri olan H. Nihal AKTÜRK'e;

Son olarak, bugünlere gelmemde büyük emekleri olan, ve benim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan sevgili aileme teşekkürü borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	3
2.1. İleri Teknolojik Seramikler.....	3
2.2. Seramik Nitrürler.....	6
2.2.1. Bor nitrür.....	7
2.2.2. Aluminyum nitrür.....	8
2.2.3. Titanyum nitrür.....	8
2.2.4. Silisyum oksinitrür.....	9
2.2.5. Silisyum nitrür.....	9
2.2.5.1. Silisyum Nitrür 'ün Kullanım Alanları.....	10
2.2.5.2. Silisyum Nitrür 'ün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	12
2.2.5.2.1. $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	13
2.2.5.2.2. $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	14
2.2.6. SiAlON seramikleri.....	16
2.2.6.1. $\alpha$ -SiAlON.....	29
2.2.6.2. $\beta$ -SiAlON.....	23

### BÖLÜM 3.

<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> SERAMİK TOZUNUN ÜRETİM YÖNTEMLERİ</b> .....	25
3.1. Silisyum Nitrür Tozlarının Eldesi.....	25
3.2. Metalik Silisyum Nitrürleşmesi.....	27
3.3. Silisyum Halojenürlerin Nitrürleşmesi.....	27
3.4. Sıvı Faz Prosesleri.....	28
3.5. Karbo-Termal Nitrürleşme ve İndirgeme.....	29
3.5.1. C/SiO <sub>2</sub> karışım oranı.....	30
3.5.2. Deney sıcaklığı.....	30
3.5.3. Deney süresi.....	30
3.5.4. Azot akış hızının etkisi.....	31
3.5.5. Kullanılan hammaddelerin içerdiği safsızlıklar.....	31
3.6. Silisyum Nitrürün Sinterleşmesi.....	32
3.6.1 Sinterleşme metotları.....	33
3.6.1.1. Reaksiyon bağlı silisyum nitrür.....	33
3.6.1.2. Sıcak presleme.....	34
3.6.1.3. Sinterleşme.....	35
3.6.1.4. Sıcak izostatik presleme.....	36

### BÖLÜM 4.

<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	37
4.1. Silika.....	37
4.2. Karbon.....	37
4.3. Azot.....	37
4.4. Kullanılan Fırın ve Deneysel Düzenek.....	38
4.5. Karakterizasyon Analizi.....	38
4.5.1. XRD analizi.....	39
4.5.2. TG-DTA analizi.....	39
4.5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi.....	41
4.6. Deneysel çalışmada kullanılan parametreler.....	42
4.7. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> tozu üretimi ve sinterleşmesinde izlenecek yol.....	42

## BÖLÜM 5.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	44
5.1. Silika'nın Karakterizasyonu.....	44
5.2. Nitrüleme – İndirgeme Prosesi.....	48
5.3. XRD Analizleri.....	50
5.3.1. XRD Analizleri Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	55
5.3.1.1. Deney sıcaklıklarına göre XRD analizlerinin karşılaştırılması.....	55
5.3.1.2. Deney sürelerine göre XRD analizlerinin karşılaştırılması.....	57
5.4. SEM Analizleri.....	60
5.5. EDX Analizleri.....	66
5.5.1. Elementlerin lineer analiz dağılımları.....	66
5.5.2. Elementlerin noktasal analiz diyagramları.....	72
5.6. Silisyum Nitrürün Sinterlenmesi.....	78
5.6.1. XRD analizleri.....	79
5.6.2. Sinterlenen $S_{i_3}N_4$ tozunun SEM analizleri.....	80
5.6.3. Sinterlenen $S_{i_3}N_4$ tozunun EDX Analizleri.....	83
5.6.4. Sinterlenen $S_{i_3}N_4$ tozunun noktasal analizi.....	87

## BÖLÜM 6:

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	90
KAYNAKLAR.....	92
ÖZGEÇMİŞ.....	95

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$\text{Si}_3\text{N}_4$	: Silisyum nitrür
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	: Alfa - Silisyum nitrür
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	: Beta - Silisyum nitrür
$\text{SiO}_2$	: Silika
$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	: Silisyumoksinitrür
$\text{SiC}$	: Silisyumkarbür
MPa	: Megapaskal
$\text{Al}_2\text{O}_3$	: Alümina
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
KTİN	: Karbotermal indirgeme ve nitrürleme
MgO	: Magnezya

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> kristal yapısı.....	12
Şekil 2.2.	Birbirlerine kenarlardan bağlı SiN <sub>4</sub> tetrehedralardan oluşan β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> yapısı.....	13
Şekil 2.3.	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 'deki tabakalı kristal yapılar.....	14
Şekil 2.4.	Si-Al-O-N sisteminin eşkenar dörtgenle gösterimi.....	18
Şekil 2.5.	1700°C 'da Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -AlN-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	18
Şekil 2.6.	Janecke prizmasını kullanarak M-Si-Al-O-N sisteminin ifadesi.....	20
Şekil 2.7.	C eksenine dik α sialon yapısının görünümü.....	22
Şekil 2.8.	C eksenine dik β-sialon yapısının görünümü.....	22
Şekil 4.1.	Deneysel düzenek.....	38
Şekil 4.2.	Genel bir TG eğrisi.....	40
Şekil 4.3.	İdealize edilmiş bir DTA eğrisi.....	41
Şekil 4.4.	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> tozu üretimi ve sinterlemesi deneysel çalışma akış şeması....	43
Şekil 5.1.	Başlangıç malzemesinin XRD analizi.....	45
Şekil 5.2.	1300 °C de 2 saat süre ile reaksiyona tabi tutulmuş silika'nın XRD analizi.....	45
Şekil 5.3.	Silika 'nın SEM görüntüleri.....	47
Şekil 5.4.	Silika 'nın TG-DTG analizi.....	48
Şekil 5.5.	1375 °C 'de 2 saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin XRD analiz sonucu.....	51
Şekil 5.6.	1425 °C 'de 2 saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin XRD analiz sonucu.....	52
Şekil 5.7.	1350 °C 'de 4 saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin XRD analiz sonucu.....	52
Şekil 5.8.	1375 °C 'de 4 saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin XRD analiz sonucu.....	53



Şekil 5.9.	1400 °C 'de 4 saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin XRD analiz sonucu.....	54
Şekil 5.10.	1375 °C 'de 8 saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin XRD analiz sonucu.....	54
Şekil 5.11.	1400 °C 'de 8 saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin XRD analiz sonucu.....	55
Şekil 5.12.	1375 °C 2, 4, 8 saatlik saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin XRD analiz sonucu.....	56
Şekil 5.13.	1400 °C 2, 4 ve 8 saatlik saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin XRD analiz sonucu.....	57
Şekil 5.14.	2 saatlik süreler ve farklı sıcaklıklarda KTİN işlemine tabi tutulmuş numunelerin XRD analiz sonuçlarının karşılaştırılması.....	58
Şekil 5.15.	4 saatlik süreler ve farklı sıcaklıklarda KTİN işlemine tabi tutulmuş numunelerin XRD analiz sonuçlarının karşılaştırılması.....	58
Şekil 5.16.	8 saatlik süreler ve farklı sıcaklıklarda KTİN işlemine tabi tutulmuş numunelerin XRD analiz sonuçlarının karşılaştırılması.....	59
Şekil 5.17.	1350 °C'de 4 saat KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin SEM görüntüleri (a) 600X (b) 2000X.....	61
Şekil 5.18.	1375 °C'de 4 saat KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin SEM görüntüleri (a) 600X (b) 2000X.....	62
Şekil 5.19.	1400 oC'de 4 saat KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin SEM görüntüleri (a) 600X (b) 2000X.....	63
Şekil 5.20.	1375 °C'de 8 saat KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin SEM görüntüleri (a) 600X (b) 2000X.....	64
Şekil 5.21.	1400 °C'de 8 saat KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin SEM görüntüleri (a) 600X (b) 2000X.....	65
Şekil 5.22.	1350 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile KTİN (a) SEM mikroyapı görüntüsü üzerinde lineer analiz sonuçları (b) Elementlerin lineer analiz dağılımları.....	67
Şekil 5.23.	1375 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile KTİN (a) SEM mikroyapı görüntüsü üzerinde lineer analiz sonuçları (b) Elementlerin lineer analiz dağılımları.....	68

Şekil 5.24.	1400 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile KTİN (a) SEM mikroyapı görüntüsü üzerinde lineer analiz sonuçları (b) Elementlerin lineer analiz dağılımları.....	69
Şekil 5.25.	1375 °C sıcaklıkta 8 saat süre ile KTİN (a) SEM mikroyapı görüntüsü üzerinde lineer analiz sonuçları (b) Elementlerin lineer analiz dağılımları.....	70
Şekil 5.26.	1400 °C sıcaklıkta 8 saat süre ile KTİN (a) SEM mikroyapı görüntüsü üzerinde lineer analiz sonuçları (b) Elementlerin lineer analiz dağılımları.....	71
Şekil 5.27.	1350 °C’de 4 saat KTİN işlemleri gören numunenin geneli temsil eden bir alanın nokta analizi (a) Geneli temsil eden alanın görüntüsü (b) Numunenin noktasal analiz diyagramı 2000X (c) Elementer analiz.....	73
Şekil 5.28	1375 °C’de 4 saat KTİN işlemleri gören numunenin geneli temsil eden bir alanın noktasal analizi (a) Geneli temsil eden alanın görüntüsü 2000X (b) Numunenin noktasal analiz diyagramı (c) Elementer analiz.....	74
Şekil 5.29.	1400 °C’de 4 saat KTİN işlemleri gören numunenin geneli temsil eden bir alanın noktasal analizi (a) Geneli temsil eden alanın görüntüsü 2000X (b) Numunenin noktasal analiz diyagramı (c) Elementer analiz.....	75
Şekil 5.30.	1375 °C’de 8 saat KTİN işlemleri gören numunenin geneli temsil eden bir alanın noktasal analizi (a) Geneli temsil eden alanın görüntüsü 2000X (b) Numunenin noktasal analiz diyagramı (c) Elementer analiz.....	76
Şekil 5.31.	1400 °C’de 8 saat KTİN işlemleri gören numunenin geneli temsil eden bir alanın noktasal analizi (a) Geneli temsil eden alanın görüntüsü 2000X (b) Numunenin noktasal analiz diyagramı (c) Elementer analiz.....	77
Şekil 5.32.	M2 peletinin XRD analizi.....	79
Şekil 5.33.	M1 peletinin 1700 °C sinterlenmesi sonucunda elde edilen SEM görüntüsü – 1100X .....	80

Şekil 5.34.	M1 peletinin 1700 °C sinterlenmesi sonucunda elde edilen SEM görüntüsü – 2500X.....	81
Şekil 5.35.	M2 peletinin 1700 °C sinterlenmesi sonucunda elde edilen SEM görüntüsü – 1000X .....	81
Şekil 5.36.	M2 peletinin 1700 °C sinterlenmesi sonucunda elde edilen SEM görüntüsü – 2500X .....	82
Şekil 5.37	M1 peletinin 1700 °C sinterlenmesi sonucunda elde edilen numunenin (a) SEM mikroyapı görüntüsü üzerinde lineer analiz sonuçları - 250X (b) Elementlerin lineer analiz dağılımları.....	84
Şekil 5.38.	M2 peletinin 1700 °C sinterlenmesi sonucunda elde edilen numunenin (a) SEM mikroyapı görüntüsü üzerinde lineer analiz sonuçları-250X (b) Elementlerin lineer analiz dağılımları.....	85
Şekil 5.39.	M2 peletinin 1700 °C sinterlenmesi sonucunda elde edilen numunenin (a) SEM mikroyapı görüntüsü üzerinde lineer analiz sonuçları-7500X (b) Elementlerin lineer analiz dağılımları.....	86
Şekil 5.40.	M1 peletinin 1700 °C’de azot ortamında sinterlenmesi sonucunda elde edilen numunenin, geneli temsil eden bir alanın noktasal analizi (a) Geneli temsil eden alanın görüntüsü 250X (b) Numunenin noktasal analiz diyagramı (c) Elementer analiz.....	88
Şekil 5.41.	M2 peletinin 1700 °C’de azot ortamında sinterlenmesi sonucunda elde edilen numunenin, geneli temsil eden bir alanın noktasal analizi (a) Geneli temsil eden alanın görüntüsü 250X (b) Numunenin noktasal analiz diyagramı (c) Elementer analiz.....	89

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Oksit Olmayan Seramikler.....	5
Tablo 2.2.	Bazı ileri teknolojik seramiklere ait teknik değerler.....	5
Tablo 2.3.	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Seramiklerinin Uygulama Alanları .....	11
Tablo 2.4.	Silisyum nitrürün bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri....	15
Tablo 2.5.	$\alpha$ ve $\beta$ -SiAlON seramiklerinin genel karşılaştırılması.....	17
Tablo 2.6.	$\beta$ -SiAlON'un özellikleri.....	24
Tablo 3.1.	Sentezleme ile Değişik Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Üretim Yöntemleri .....	26
Tablo 3.2.	Farklı üretim yöntemlerinde elde edilen özellikler.....	34
Tablo 4.1.	Deneysel çalışmada kullanılan parametreler.....	42
Tablo 5.1.	Başlangıç malzemesinin bünyesindeki bileşik miktarı.....	44
Tablo 5.2.	Nitrüleme – indirgeme prosesinde oluşabilecek reaksiyonlar.....	49
Tablo 5.3.	Peletlerin kodları ve sinterleme koşulları.....	78

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Silika, Silisyum nitrür, SiAlON, İndirgeme, Sinterleme, Nitrürleme

Silisyum nitrür önemli bir mühendislik malzemesi olup genellikle SiAlON üretiminde kullanılır. Silisyum nitrür sepiyolit, kil mineralleri, kaolin veya zengin silika içeren tozlardan üretilir.

Bu çalışmada zengin silika içeren kum kullanılmış ve mineral hazırlama metodlarına tabi tutulmuştur. 53-75 µm tane aralığı deneysel çalışmalar için seçilmiştir ve metalurjik kok ile karıştırılmıştır. Karboterma indirgeme ve nitrürleme prosesi silisyum nitrür üretim prosesi olarak uygulanmıştır. Silisyum nitrür üretimi birçok parametreye bağlıdır. Bunlar; sıcaklık, azot akış oranı, karbon miktarı, reaksiyon süresi, tane boyutu ve karışımın yüzey alanı, ısıtma hızı vb. 1350-1425 °C sıcaklık aralığı ve 1000 ml/ dak azot akış hızı kullanılarak nitrürleme-indirgeme deneyleri tamamlanmıştır. Karışımda karbonun silikaya oranı 4 kat olarak belirlenmiştir.

Reaksiyon süresinin Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oluşumu üzerinde etkisini görmek için 3 farklı tutma süresi silika-metalurjik kok karışımına uygulanmıştır. Silisyum nitrür oluşumu esnasında katı-gaz, gaz-gaz reaksiyonları oluşmaktadır.

Reaksiyon ürünü sıcaklık ve zamana bağlıdır. Difüzyon hızı ve azot gaz basıncı da toz oluşumunu etkilemektedir. 1350 °C'de silisyum nitrür oluşumu çok düşük ve zamana bağlıdır. Toz oluşumu için en iyi sıcaklık aralığı 1375-1425 °C arasındadır. 1400 °C 8 saatlik reaksiyon sürecinde α- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> %83, β- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ise %17 olarak gerçekleşmiştir.

## **PROCESSING AND SINTERING OF $\text{Si}_3\text{N}_4$ POWDER**

### **SUMMARY**

**Key words:** Silica, silicon nitride, SiAlON, reduction, sintering, nitridation

Silicon nitride powder is an important engineering material, which is used for manufacturing of SIALON ceramics. Silicon nitride is produced from sepiolite, clay mineral, and kaolin or rich silica content powder.

In this study rich- $\text{SiO}_2$  sand was used as raw material and subjected to mineral preparation methods. 53-75  $\mu\text{m}$  size range was selected and mixed with metallurgical coke. Carbothermal-nitriding process was choice for production of silicon nitride powder. The formation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder depends on several parameters such as temperature, nitrogen flow rate, carbon content, reaction time, particle size and surface area of the mixture, heating rate etc. 1350, 1375, 1400 and 1425 °C temperature ranges were used and 1000-ml/min nitrogen flow rate were used during the reduction-nitriding experiments. Carbon to silica ratio in the mixture was 4. To see the effect of the reaction time on the formation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder, four different holding times were applied on the mixture of the silica and metallurgical coke. During the formation of silicon nitride powder, solid-gas and gas-gas reactions take place in the furnace.

The reaction product depends on temperature and time. The diffusing rate and nitrogen pressure are also effect on the yielding of the powder. At 1300 °C the formation of the powder is verlow and depends on holding time. The best condition of the formation of the powder was around at temperatures 1375-1400 °C. At higher degrees the formation silicon carbide takes place. At 1400 °C for 4h the obtained reaction product was  $\alpha$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  %83 and  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  %17. Without any sintering oxcities, SiAlON phase was deteminedin the produced power.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Mükemmel özelliklerde malzeme arayışları son dönemlerde ilgiyi tamamen ileri teknoloji seramikleri üzerine toplamıştır. İleri teknoloji seramikleri grubunda ele alınan malzemeler üzerine dünya genelinde çok geniş araştırmalar yapılmaktadır. Çalışmalar neticesinde geliştirilen seramikler diğer malzeme türlerinden çok daha sağlam ve çok daha hafif olarak, ileri teknoloji uygulamalarında kullanılmaktadır. İleri teknoloji seramikleri, alışılmış seramiklerin aksine oldukça basit yapıdadır. Saf halde metal oksit, karbür ya da nitrürlerden oluşurlar. Teknolojik seramikler genel olarak oksit ve oksit olmayan seramikler olmak üzere iki bölüme ayrılmaktadır.

Teknolojik seramikler toz metalürjisi üretim tekniği kullanılarak üretilmektedir. Toz metalürjisi, metalik toz veya bu tozların şekillendirilip sinterlenmesiyle elde edilen ürünlerin imalatını kapsar. Üretilen seramik malzemelerin özellikleri etkileyen pek çok etken söylenebilir. Bunlar, seramik malzeme için kullanılan hammaddenin ve üretilen tozun fiziksel ve kimyasal özellikleri, tozların molar olarak karışım oranları, şekillendirilmesi nihai malzeme özelliklerini tayin etmektedir. Teknolojik seramikler, günümüzde en yaygın olarak kullanılan çeliklere göre, sertlikleri, aşınma ve oksidasyon direnci, yüksek sıcaklıklardaki mekanik ve ısı-mekanik özellikleri daha iyi olan malzeme grubunu oluşturmaktadır. Sahip oldukları özelliklerden dolayı özellikle yüksek sıcaklıklarda üstün performans gerektiren uygulamalar için geliştirilmiş mühendislik malzemeleri olarak kabul edilmektedir[1].

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 motorlardan, yüksek sıcaklık korozyonunun görüldüğü ortamlarda, yüksek sıcaklıklarda çalışan türbin elemanlarının ve rulmanların üretiminde ve de işleme teknolojilerinde takım olarak kullanım alanları bulunmaktadır. 1970 - 1990 yılları

arasında ortalama dünya üretimi 500 ton/yıl olan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozunun başlıca üreticileri A.B.D., Japonya, Almanya, İsviçre, İngiltere ve Kanada'dır [2].

İleri teknoloji seramik ürünlerinin yapımında kullanılan tozlar, son derece ince boyutlu olmak zorundadırlar. Bu niteliğinden ötürü bu konuda teknolojiyle dünya liderliğini elinde bulunduran Japonlar, bu malzemelere “ince seramikler” demektedirler. Bu tozlar ne kadar ince olursa, malzemenin içerisinde daha az hata olma ihtimali vardır. Ancak, toz boyutunun ufalmasıyla ortaya çıkan teknolojik problemlerin de dikkatli çalışmalarla çözülmesi gerekmektedir. Bunun yanı sıra tozların yüksek saflıkta olmaları zorunludur.

Yapılan bu çalışmada Şile kumundan elde edilmiş  $\text{SiO}_2$  'den karbo-termal indirgeme ve nitrürleme yoluyla  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozu üretim prosesi incelenmektedir. Literatürde  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozunun üretimine yönelik pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmayı diğerlerinden ayıran en önemli özellik kullanılan başlangıç malzemesindeki silika oranıdır. Deneylerde 98%  $\text{SiO}_2$  içeren hammadde kullanılmıştır. Bu çalışmada gerekli karbon miktarı ilavesiyle 53-75 $\mu\text{m}$  arasındaki  $\text{SiO}_2$  tozu ve karbon homojen bir karışım elde etmek amacı ile 8 saat bilyalı ortamda karıştırılmıştır. Silisyum nitrür üretiminde başlangıç karışımının etkisi büyüktür. Bu elde edilen karışım 5 gr serbest toz halinde, 1350 ve 1425 °C 'de değişik reaksiyon sürelerinde nitrürleme-indirgeme prosesine tabi tutulmuştur. Elde edilen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozu tek yönlü olarak 30 MPa kuvvetle sıkıştırılmış ve 1700 °C 'de azot atmosferinde sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen bütün ürünlerin karakterizasyon analizleri yapılmıştır.



## **BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI**

### **2.1. İleri Teknolojik Seramikler**

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.

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 üretilebilmektedir[1].

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

Karbürler, nitrürler ve borürleri diğer metalik ve metalik olmayan malzemelerden ayıran üstün özellikleri uzun zamandır bilinmektedir. Örneğin aşındırma endüstrisinde ve talaşlı imalat sektöründe, aşındırıcı malzemelerin kullanılması büyük önem taşımaktadır. Aşındırıcı malzeme olarak 20. yüzyılın başlarında doğal sert hammaddeler kullanılmıştır. Bunlar elmas, korund ve çeşitli sertlikteki minerallerdir. Ancak teknolojiadaki gelişmeler sonucunda aşındırma ve talaşlı imalat gereksiniminin artması ile birlikte doğal sert maddeler, ihtiyaca cevap veremeyecek duruma gelmiştir. Ayrıca doğal sert maddelerin yer kabuğunda nadir olarak çıkartılması ve pahalı oluşu ikinci bir olumsuzluk yaratmıştır. Bu sebeplerden dolayı özellikle 2. Dünya Savaşı ve sonrasında sentetik sert malzemelerin üretimde büyük gelişmeler kaydedilmiştir. Sert maddeler metalik ve metal dışı bileşiklerden oluşmaktadır. Yüksek sertlik özellikleri yanı sıra bir kısmının yüksek oksidasyon ve elektrik direnci de bu malzemelerin ısıtma elemanı (SiC) olarak kullanımını da mümkün kılmıştır. Günümüzde yüksek ısı iletkenliği ve düşük elektrik iletkenliği gibi özellikler ile AlN enerji ve devrelerinde en çok aranan altlık ve paketleme malzemesi olmuştur. Benzer şekilde Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> otomobil ve ağır kamyonların motor parçalarında olduğu gibi enerji ünitelerinin küçük gaz türbin motorlarında uygulama alanı bulabilmektedir. Çoğu durumda metallerle rekabet ettiklerinden tokluk değerlerinin de artırılması için yoğun çalışmalar devam etmekte metal içeren kompozitler çokça kullanım alanı bulabilmektedir (WC-Co). Benzer şekilde B<sub>4</sub>C, TiC ve TiB<sub>2</sub> gibi malzemeler ve bunların kompozitleri de günümüzde hem mühendislik uygulamaları bulan hem de üzerlerinde yoğun araştırmalar yapılan malzemelerdir.

Günümüzde yoğun şekilde kullanılan ve araştırma konusu olan bu malzemeler ileri teknolojik malzemeleri olarak da adlandırılmaktadırlar.

Teknolojik seramiklerin başlıcaları, Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Zirkonyum dioksit (ZrO<sub>2</sub>), Magnezyum oksit (MgO), Berilyum oksit (BeO) gibi saf oksitlerden ve oksit olmayan seramiklerden oluşmaktadır (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Oksit Olmayan Seramikler [1]

Karbürler	Nitrürler	Sülfürler	Silisitler	Borürler	Diğerleri
SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	MoS <sub>2</sub>	Mo <sub>2</sub> Si	TiB <sub>2</sub>	Fosfürler (BP)
TiC	AlN	CdS	TaSi <sub>2</sub>	LaB <sub>6</sub>	
ZrC	TiN	ZnS	WSi <sub>2</sub>	ZrB <sub>2</sub>	

Tablo 2.2. Bazı ileri teknolojik seramiklere ait teknik değerler

Malzeme Adı	Ergime Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Dayanım (MPa)	Elastik Modül (GPa)	Sertlik (kg/mm <sup>2</sup> )
Alüminyum oksit (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	~2050	3,96	250-300	36-40	4,5
Zirkonyum oksit (ZrO <sub>2</sub> )	~2700	5,6	113-130	17-25	6-9
Silisyum karbür (SiC)	~3000	3,2	310	40-44	3,4
Silisyum nitrür (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	~1900	3,24	410	30,7	5,0
Tungsten karbür (WC)	~2700	15,7	350-550	54-70	5-8

Teknolojik seramikleri önemli kılan üstün özelliklerden bazıları ;

- Yüksek sıcaklıkta dayanımları,
- Kimyasal kararlılığın yüksek oluşu,
- Sertliklerin yüksek oluşu,
- Metallere göre daha hafiflik,
- Hammadde kaynaklarının tabiatta bol miktarda bulunması,
- Aşınmaya karşı dayanıklı olmaları,
- Sürtünme katsayılarının düşük olması,
- Isıl genleşme katsayılarının düşük olması olarak sıralanabilir.

Bu üstün özelliklerin yanısıra teknolojik seramiklerinde birtakım dezavantajları mevcuttur. Bunların en önemlisi kırılğan olmalarıdır. Kırılğan olmalarının nedeni yapılarında meydana gelen gözenek ve katlanmalarından dolayıdır.

## 2.2. Nitrür Seramikleri

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 önemi 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 (N<sub>2</sub>) 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 N<sub>2</sub> veya O<sub>2</sub> 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]. Nitrürler karbürlere göre daha fazla, oksitlere göre daha az kararlıdır. Bu nedenle N<sub>2</sub> veya O<sub>2</sub> atmosferlerinde karbürün bir nitrüre veya okside dönüşümü doğaldır. Nitrürlerin en kararlı olanları Al, Ce, Th (3A grubu) Ti, Zr ve Hf (4B grubu) olarak sıralanır. B ve Si nitrürleri ise AlN 'den daha az kararlıdır [3].

### 2.2.1. 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, birçok 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 [4].

Bor nitrür tozlarının üretim yöntemleri ;

- Bor nitrür tozlarının endüstriyel üretimi



- Bor nitrür tozlarının plazma prosesi ile üretilmesi
- Bor nitrür tozlarının karbotermik redüksiyonu



### 2.2.2. Aluminyum nitrür (AlN)

Aluminyum nitrür 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 handikabıdır. AlN'ün sıvı alüminyum içindeki korozyon direnci de mükemmeldir.

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



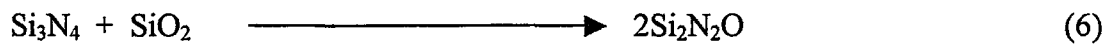
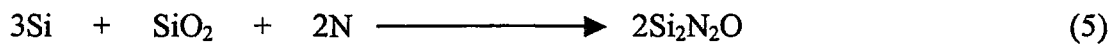
Bütün kovalen bağ yapısına sahip seramikler gibi kendi içinde sinterleme yayınmaları çok zordur. AlN'e bazı oksitler katarak yapılan sinterleme ile tam yoğunlukta ( $3.2\text{ g/cm}^3$ ) parçalar üretilebilir. AlN içerisindeki oksijen miktarı arttıkça malzemeni ısı iletkenliği düşmektedir [1].

### 2.2.3. Titanyum nitrür (TiN)

Titanyumla aynı özelliklerde üç nitrür vardır. Bunlar TiN, ZrN ve HfN 'dür. Bu nitrürlerin her üçü de yüksek ergime sıcaklığına, yüksek sertliğe ve metalik yapılarından dolayı metalik iletkenlik özelliğine sahiptir. Bununla birlikte oksitlenmeye dirençleri çok zayıftır. TiN  $700\text{ }^\circ C$ 'ye kadar oksitlenmeye karşı dirençli iken diğer iki nitrürün oksitlenme sıcaklığı  $500\text{ }^\circ C$ 'dir.  $N_2$  atmosferinde kararlı olan bu nitrürlerden sadece TiN uygulama alanı bulabilmektedir. Bu nitrürler için en sık kullanılan üretim şekli elementin doğrudan nitrürlenmesidir [5].

#### 2.2.4. Silisyum oksinitrür ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ )

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  yapısal bir malzeme olarak kullanımı için yeterli araştırması yapılmamış bir refrakter malzemedir. İki ayrı teknikle elde edilmektedir. Yaygın olarak üretimi silisyum ve silisyum dioksit karışımının azot ortamında  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ ' de reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. İkinci üretim şekli ise silisyum nitrürün ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ve silisyum dioksitin yüksek sıcaklıklarda sıvı faz oluşturmaları ile elde edilmektedir.



İkinci reaksiyonda karışım numune için bir miktar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  katılarak  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  sistemde sıvı oluşumu amaçlanmaktadır [1].

#### 2.2.5. Silisyum nitrür ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )

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 motorlardan, 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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozunun başlıca üreticileri A.B.D., Japonya, Almanya, İsviçre, İngiltere ve Kanada'dır [2].

Silisyum nitrür, azot seramikleri içerisinde en yaygın kullanıma alanı olan mühendislik malzemelerden birisidir. 40 yılı aşkın bir süredir üzerinde yoğun çalışmalar yapılan bu malzemeyi mühendislik amaçlı uygulamalarda kullanılabilir kılan, mükemmel mekaniksel ve termal özelliklerdir. Si ve N atomları arasındaki kuvvetli kovalent bağ mevcuttur. Sert ortam şartlarına ve ağır yüklere karşı metallere ve polimerlerin kütü sonuç verdiği sıcaklıklarda dayanıklıdır [6].

$\text{Si}_3\text{N}_4$  'ün bir mühendislik seramiği olarak önemi ilk defa 1957 yılında ortaya konmuş olup, mekanik ve termomekanik özelliklerinden dolayı nitrür seramikler içerisinde en fazla öneme sahip teknolojik seramik malzemedir. Üstün özelliklerinden ve bu özelliklerini yüksek sıcaklıklara kadar koruyabilmesinden dolayı  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramik malzemelerin kullanım alanları her geçen gün daha da artmaktadır [3].

### 2.2.3.1. Silisyum Nitrür 'ün Kullanım Alanları

Silisyum nitrür ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), oksit dışı nitrür seramikler içerisinde yer alan üstün mekanik ve termo-mekanik özellikleri olan bir teknolojik seramik malzemedir. Sahip olduğu sertlik, aşınma direnci, düşük ısıl genleşme katsayısından dolayı mükemmel ısıl şok direnci gibi özelliklerinden dolayı özellikle yüksek sıcaklıklarda ( $1800^\circ\text{C}$ ) yüksek performans gerektiren uygulamalar için aranan bir malzeme konumundadır [6].

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

$\text{Si}_3\text{N}_4$  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. Örneğin curuf oluklarında refrakter olarak [3].

20 yıl öncesine kadar silisyum nitrür esaslı seramik ürünler için önemli bir ticari uygulama alanı olmamasına rağmen son 20-25 yıldır üzerinde en fazla araştırma yapılan malzeme durumuna gelmiştir. 1971 yılında A.B.D. savunma bakanlığı tarafından geliştirilmesi istenen seramik motor programı için yukarıda belirtilen özellikleri nedeni ile uygun malzeme olarak seçilmiştir. Çalışmaların önemli bir kısmı, silisyum nitrür valfler, aşınma tamponları, piston pimleri, turbo-charger perva-

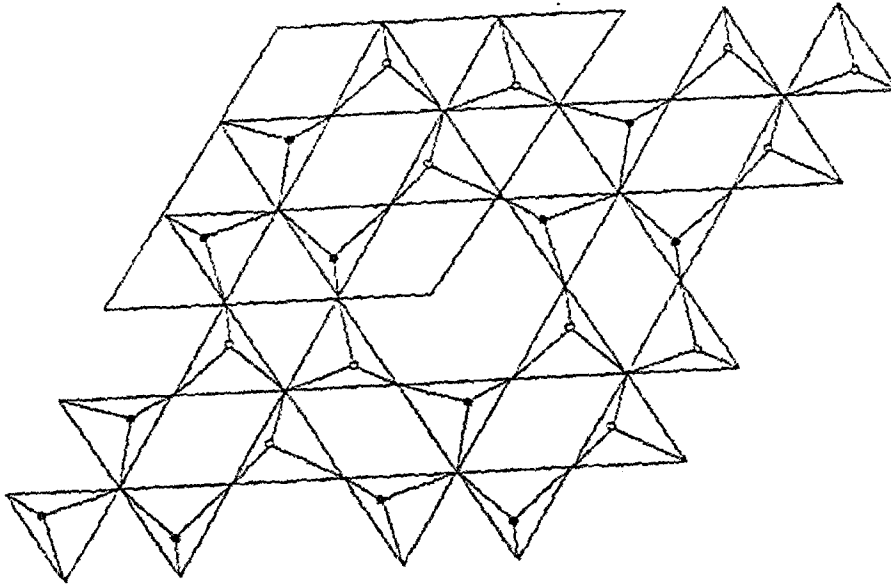


neleri üzerinde yoğunlaşmıştır [2]. Dizel motorlarda yoğun  $\text{Si}_3\text{N}_4$  esaslı seramik malzemeler fazla aşınmaya maruz kalan klasik çelik parçaların yerini almaya başlamıştır. Motorda düşük ısı kaybı için silindir gömleği ve piston başlığı gibi alanlarda denemeleri aktif olarak devam etmektedir. Yüksek performans gerektiren türbin kanatlarında düşük sürtünme katsayısından dolayı bilyalı rulmanlarda kullanılmaya başlanmıştır [3].

Metal işleme bileşenlerinde, tel çekme hadde makaraları, takım uçları, demir dışı ve kompozit malzemelerin işlenmesinde ve metal ergitme parçaları olarak kullanılmaktadır [2]. Ayrıca ısı kalkan plakaları ve ısı izoleli seramik tuğlalarda da kullanım alanı bulunmaktadır [8].

Tablo 2.3.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Seramiklerinin Uygulama Alanları [2]

Motor Parçaları	Piston, Silindir Astarı, Bujiler, Ateşleyiciler, Pervaneler, Vanalar
Aşınmaya ve Korozyona Dayanıklı Parçalar	Yataklar, Patlama memeleri, Nozullar, Kimyasal Sıvı Pompalama Parçaları
Metal İşleme Bileşenleri	Tel Çekme Hadde Makaraları, Çelik İşleme Parçaları, Metal Ergitme Kılavuzları
Aletler	Kesici Aletler Isı Kalkan Plakaları, Isı İzoleli Seramik Tuğlalar.



Şekil 2.1.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kristal yapısı[6].

### 2.2.3.2. Silisyum Nitrür 'ün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Toz halinde üretilen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  malzemeler  $\alpha$  ve  $\beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  olmak üzere iki farklı polifor mik yapıda kristallenmekte ve her iki yapıda da hegzagonal kristal kafes yapısına sahiptir. Uzun yıllar  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün bir silisyum oksinitrürü olarak kabul edildi. Ancak daha sonra  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün gerçek bir poliform olduğu ve  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  arasında 30 kJ/mol kadar bir entalpi farkı tespit edildi.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  yapısal olarak  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e çok benzemektedir.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün kimyasal formülünde  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'den farklı olarak 30 azot atomundan birinin yerini bir oksijen atomu almaktadır. Buna göre  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün kimyasal formülü  $\text{Si}_{11.4}\text{N}_{15}\text{O}_{0.3}$  den  $\text{Si}_{11.5}\text{N}_{15}\text{O}_{0.5}$  şeklinde değişim göstermektedir [1].

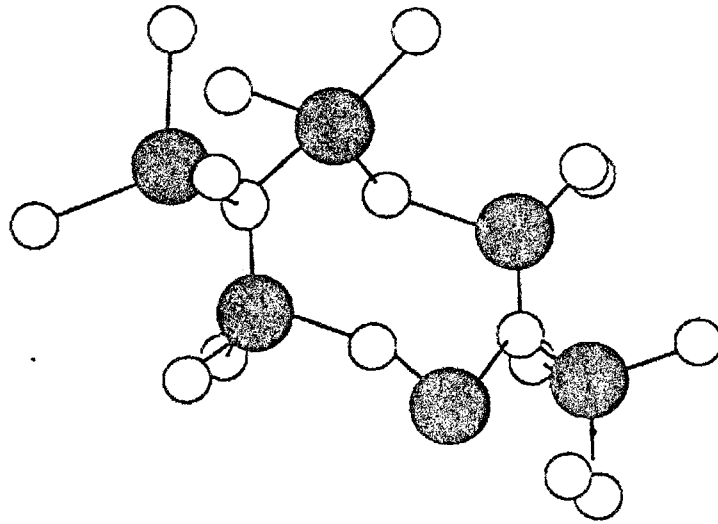
Silikon nitritler,  $\alpha$  ve  $\beta$  şeklinde iki farklı kristal değişikliğinde bulunurlar. İkisi de altıgen kristal yapıya sahiptir, fakat kristalografik c-kseninin yönü boyunca olan kafes uzaklığında farklılık gösterirler.  $\alpha$  silikon nitridin artan sıcaklıkla  $\beta$  silikon nitride dönüşen, enerji zengini, yarıkararlı bir biçim olduğu yaygın görüştür.

Dönüşüm, bunun yanında, yeniden yapıcı olup bir sıvı fazının varlığında solüsyon çökmesiyle birlikte ortaya çıkabilir [9].

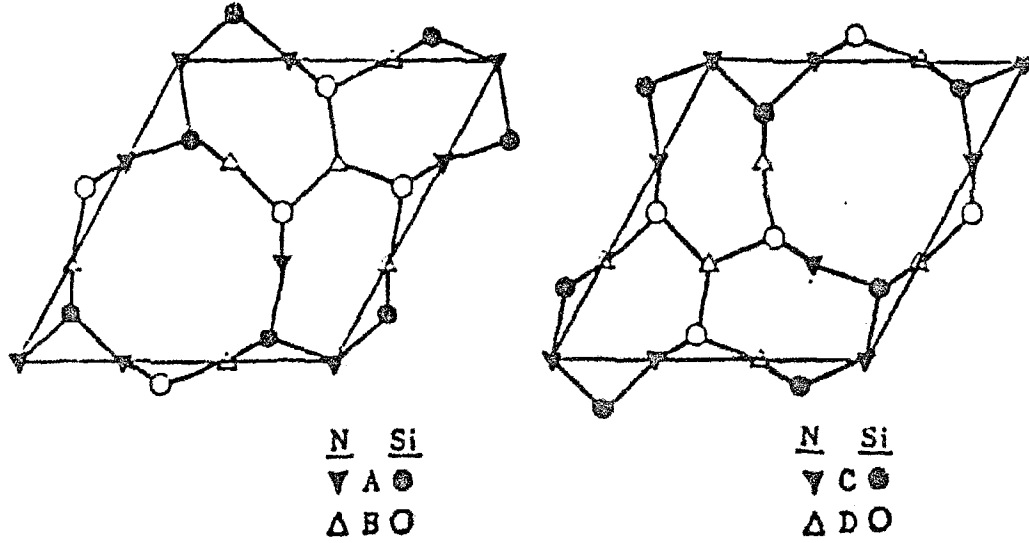
$\text{Si}_3\text{N}_4$  'ün kristal yapısında, her bir Si atomu bir tetrahedronun ortasında ve her bir N trigonalde ve üç silisyum atomuyla hemen hemen düzlemsel koordinasyondadır (Şekil 2.1) ve böylece 3  $\text{SiN}_4$  tetrahedrasını bağlamaktadır (Şekil 2.2) [6].

#### 2.2.5.2.1. $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

Genel formülü  $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$  şeklindedir, Düşük sıcaklık polimorfu olan bu faz  $1400^\circ\text{C}$  'ye kadar kararlı yapıdadır. Karakteristik (001) düzlemlerli hegzagonal yapıya sahip, 3 boyutlu kovelen paylaşılmış ağ oluşturan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tetrehedraları içerir. Si-N tabakaları ABCDABCD... şeklinde bir dizilim gösterirler.  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ise ABAB... şeklinde bir dizilim göstermektedir. Her iki polimorfda da AB tabakası aynı olmakla beraber,  $\alpha$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  'deki ekstra CD tabakasının varlığı, bu tabakanın AB tabakası üzerinde c-kayma düzleminde hareketiyle ilgilidir.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  'deki daha uzun dizilim nedeniyle bu polimorf daha sert bir yapıya sahiptir[6].



Şekil 2.2. Birbirlerine kenarlardan bağlı  $\text{SiN}_4$  tetrehedralardan oluşan  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  yapısı [2].



Şekil 2.3.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'deki tabakalı kristal yapılar  $\alpha$  -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (ABCD)  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (ABAB) [2]

Her iki modifikasyon hegzogonal kristal yapıda olmasına rağmen, farklılık  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün SPH Latis'e sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla  $\alpha$  -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  düşük sıcaklıklarda  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ise yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır [2].

#### 2.2.5.2.2. $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

Genel formülü  $\text{Si}_6\text{N}_8$  şeklindedir. 1400 °C 'ye kadar kararlı olan  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , bu sıcaklığın üzerinde  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  'e dönüşmektedir.  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tüm sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. 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,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  göre daha yüksek sertliğe sahip olsa da,  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mühendislik uygulamalarında daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü bu form, çubuksu mikroyapısı nedeniyle kendinden takviyelidir ve bu da tokluk ve mukavemet açısından önemlidir [6].

Her iki yapıda da yoğunluklar birbirine yakın olup (3.20 gr/cm<sup>3</sup>)  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  'e dönüşüm 1300-1450 °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  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  yapıya dönüşüm olurken tersi bir dönüşüm şimdiye kadar tespit edilememiştir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozların üretiminde genellikle 1400 °C nitrürle sonrası elde edilen malzeme yaklaşık olarak % 90  $\alpha$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve % 10  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  yapıdan oluşmaktadır [1].

$\alpha$  ve  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  'ün bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri Tablo 2.4 'de verilmiştir.

Tablo 2.4. Silisyum nitrürün bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri [10]

Ayrışma Sıcaklığı	1900°C
Teorik Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> ) $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	3.168-3.188 3.190-3.202
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> ) Yoğun $\text{Si}_3\text{N}_4$ Reaksiyon bağlı $\text{Si}_3\text{N}_4$	Teorik yoğunluğun %90-100'ü Teorik yoğunluğun %70-88'i
Termal genleşme katsayısı (10 <sup>-6</sup> /°C) (20-1500 °C)	2.9-3.6
Termal iletkenlik (W/mK) Yoğun $\text{Si}_3\text{N}_4$ Reaksiyon bağlı $\text{Si}_3\text{N}_4$	15-50 4-30
Termal difüzyon katsayısı (cm <sup>2</sup> /sn) Yoğun $\text{Si}_3\text{N}_4$ Reaksiyon bağlı $\text{Si}_3\text{N}_4$	0.08-0.29 0.02-0.22
Spesifik ısı (J/kg °C)	700
Elektriksel direnç ( $\Omega$ cm)	10 <sup>13</sup>
Mikrosertlik (Vickers, MN/m <sup>2</sup> )	1600-2200
Young modülü (GN/m <sup>2</sup> ) Yoğun $\text{Si}_3\text{N}_4$ Reaksiyon bağlı $\text{Si}_3\text{N}_4$	300-330 120-220
Eğme mukavemeti (MN/m <sup>2</sup> ) Yoğun $\text{Si}_3\text{N}_4$ Reaksiyon bağlı $\text{Si}_3\text{N}_4$	400-950 150-350
Kırılma tokluğu (MN/m <sup>2</sup> ) Yoğun $\text{Si}_3\text{N}_4$ Reaksiyon bağlı $\text{Si}_3\text{N}_4$	3.4-8.2 1.5-2.8

### 2.2.6. SiAlON seramikleri

Gelişmiş seramik tozlarını elde etmek için doğal hammadde kullanma eğilimleriyle uyumlu olduklarından alüminosilikat minerallerinin karbonitrürasyon 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. Alüminosilikat minerallerinin karbonitrürasyon reaksiyonları, reaksiyon koşullarına ek olarak hammaddelere de dayanan SiC-oksinitrit karışımlarıyla çok çeşitli azotlu ürünleri elde etmeye izin verir. Sonuç olarak, reaksiyon ürünlerini öngörmek için reaksiyon mekanizmasını bilmek önemlidir.

Alüminosilikatlardan hazırlanan oksinitrit bileşenleri, Si-Al-O-N sisteminin sialon olarak adlandırılan fazlarıdır. Büyük bilimsel ve teknolojik ilgi sonucu meydana gelen  $\beta$ -sialonlar, O'-sialonlar, çok tipli sialonlar, vs. gibi fazlar bu sisteme aittir. B-sialonlar, 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 [11].

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 eriyen dolayısıyla daha kolay üretilebilen bir alaşım oluşur [11].

SiAlON seramiklerinin yüksek sertlik, yükseltilmiş sıcaklıklarda bile yüksek dayanıklılık, iyi korozyon rezistansı ve diğer seramiklerle kıyaslandığında, düşük ısı genleşme katsayılarından dolayı çok iyi termik şok rezistansına sahip olmaları beklenir.

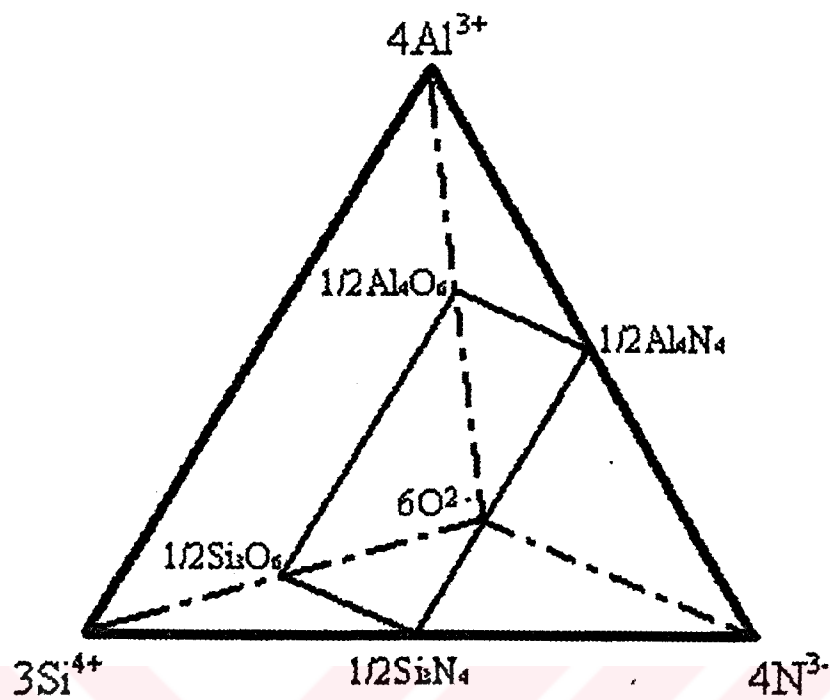
Mühendislik uygulamalarında kullanılan iki tip SiAlON seramiği vardır. Birincisi, SiAlON familyasının ilk üyesi olarak  $\beta$ - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> yapısından elde edilen  $\beta$ - SiAlON 'dur. Genellikle Si<sub>6-z</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>z</sub>N<sub>8-z</sub> (0<z≤4.2) formülüyle tanımlanır. Diğeri ise M'in

metal katyon ve  $x=m/v$  ilişkisine göre  $x$ 'in bunun valansı  $v$  olduğu yerde genellikle  $Mv^+ xSi_{12-m-n}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$  ile nitelendirilen  $\alpha$ -SiAlON 'dur.  $\alpha$ -SiAlON'un yapısı  $Al^{3+}$ 'nın kısmen  $Si^{4+}$ 'ün ve  $O^{2-}$  iyonlarıyla da  $N^{3-}$  yerini aldığı  $Si_3N_4$  ve  $Al_2O_3$  katı çözeltilisidir. Aynı zamanda yük kompenzasyonu  $Li^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  gibi diğer iyonların yerleşmesiyle veya birim hücrelerine giren nadir toprak iyonlarıyla elde edilir(12). $\alpha$  ve  $\beta$ -SiAlON seramiklerinin genel karşılaştırılması Tablo 2.5'de verilmiştir.

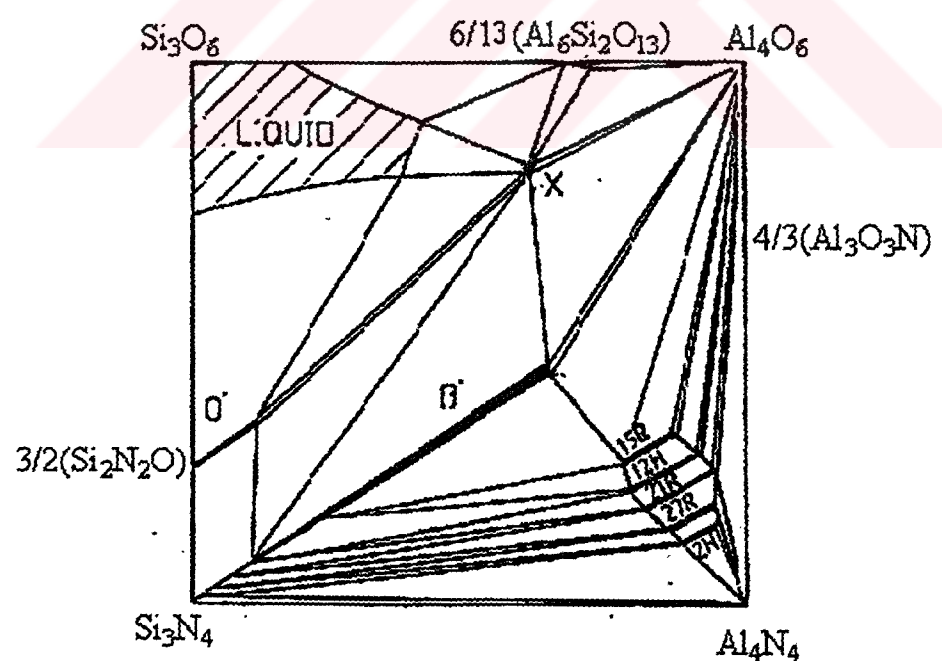
Tablo 2.5.  $\alpha$  ve  $\beta$ -SiAlON seramiklerinin genel karşılaştırılması [6]

	Avantajlar	Dezavantajlar
$\alpha$ -SiAlON	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ucuz ve kolay sinterleme tekniği olan basınçsız sinterlemeyle kolay sinterlenebilir.</li> <li>• Sahip olduğu çubuksu mikroyapı nedeni ile yüksek tokluk</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Daima camsı yada kristalin tane sınır fazı mevcuttur.</li> <li>• Kısmen düşük sertlik</li> </ul>
$\beta$ -SiAlON	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Minimum tane sınır fazına sahip tek fazlı SiAlON üretimini sağlar</li> <li>• Yüksek sertlik</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Basınçsız sinterlemeyle zor sinterlenir.</li> <li>• Sahip olduğu eşeksenli mikroyapı nedeni ile kısmen düşük tokluk</li> </ul>

SiAlON sistemi dört bileşenli olup her köşesinde bu elementlerden birinin yer aldığı bir eşkenar dörtgen ile tarif edilir. Sialonların bağları kovalent olmasına rağmen, elementlerin normal yüklerini ve yük ekivalentlerini kullanmak bu sistemleri kolay tarif etmek açısından avantajlıdır. Şekil 2.4'de verilen tetrahedral diyagramda gösterildiği gibi tetrahedralin her bir kenarı boyunca 12 yük ekivalenti mevcuttur. Gerekli yük nötralizasyonu sadece tetrahedralin her kenarının orta noktasında yer almaktadır. Yük nötralizasyonunun bulunduğu bu dört nokta birleştirildiğinde köşelerinde  $Si_3O_6$ ,  $Al_4O_6$ ,  $Al_4N_4$  ve  $Si_3N_4$ 'ün yer aldığı bir kare meydana gelir. Diyagramın köşelerinde alüminyum, silisyum, azot ve oksijen elementleri yer alırken arayerlerde bu elementlerin oluşturduğu oksitler, nitrürler ve oksinitrürler görülmektedir [3,9].



Şekil 2.4. Si-Al-O-N sisteminin eşkenar dörtgenle gösterimi [9].



Şekil 2.5.  $1700^\circ C$  'da  $Si_3N_4-SiO_2-AlN-Al_2O_3$  [10].



Şekil 2.5’de 1700°C ’da  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3$  faz diyagramı gösterilmiştir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  köşesinden uzanan  $\beta$ -sialon bileşikleri bu diyagramda belirtilmiştir. Bu diyagram incelendiğinde  $\beta$ -sialon katı eriyiğinin yanında çok sayıda diğer fazların da mevcut olduğu görülmektedir [10].

O’-sialon  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  yapısında olup, sabit metal (Al, Si) / ametal (O, N) oranında silisyumun alüminyum ve azotun oksijenle yer değiştirmesiyle 2M:3X katı eriyiği boyunca yer almaktadır. O’- sialonlar, yapıları  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  den türetilen fakat kafes parametreleri genişletilmiş olan Si-zengini fazlardır. Bunlar,  $0 < x < 0.4$  olan  $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{x+1}\text{N}_{2-x}$  (1750 °C’de) formülünün karşılığıdır [10,11].

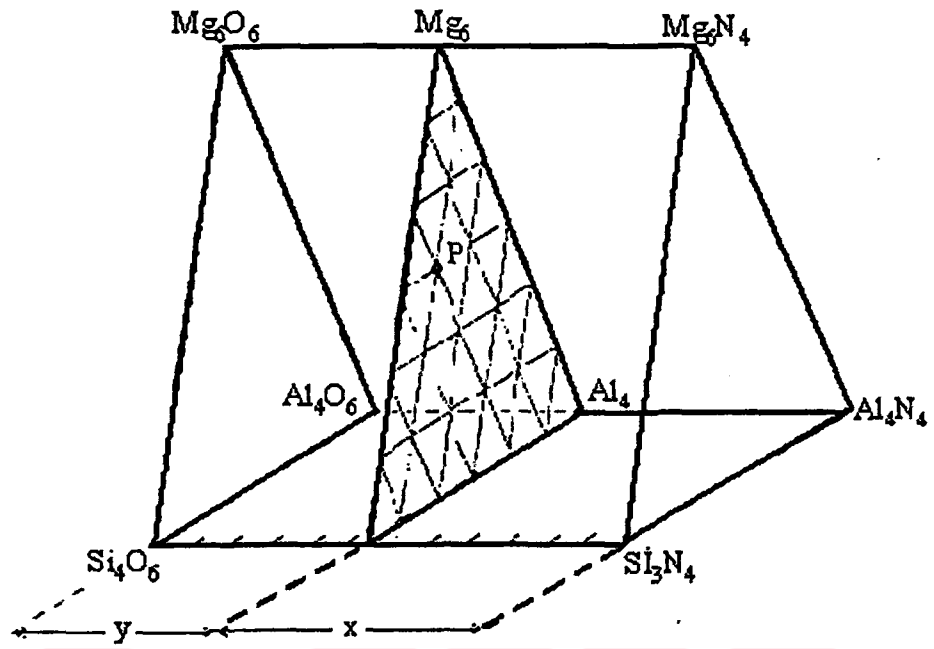
X-fazı alüminanın silisyum nitrürle sıcak preslenmesi sırasında ikincil faz olarak oluştuğu saptanmıştır.  $\text{Si}_2\text{Al}_3\text{O}_7\text{N}$  ile ifade edilmektedir [10].

Çok tipli sialonlar ( $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3$ ) faz diyagramının AlN köşesine doğru altı fazın daha mevcut olduğu ve bunların homojenik bölgesinin  $\text{M}_x\text{X}_{m+1}$  ( $4 < m < 10$ ) genel formülü ile ifade edilir. Bu fazların yapısı, metal (Al, Si) / ametal (O, N) oranına dayanır. Bu fazların bazıları : 8H, 15R, 12H, 21R VE 2H dir. Çok tipli sialonlar, sialonları oluştururken AlN ile yer değiştirebilirler [10,11].

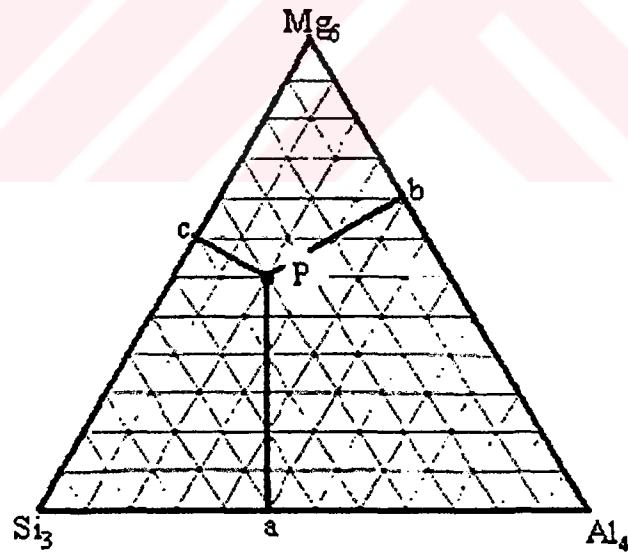
### 2.2.6.1. $\alpha$ -SiAlON

$\alpha$ -SiAlON,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  birim hücresi üzerine kurulu bir katı çözüldür. Genel gösterimi M-Si-Al-O-N şeklindedir. Burada M Li, Ca, Y ve Ce’den Lu’a kadar bütün nadir toprak elementlerini kapsamaktadır.

$\alpha$ -SiAlON’un birim hücresinde iki atomlar arası boşluk vardır ve bu boşluklara ilave atomlar girebilmektedir.  $\alpha$ -SiAlON’un oluşumunda iki türlü yer değiştirme mekanizması görülür. İlk yer değiştirme  $\beta$ -SiAlON’unki gibi S ve N atomları, eşit miktarda Al ve O atomları ile yer değiştirir. İkinci mekanizmada ise,  $\text{Si}^{+4}$  iyonu ile  $\text{Al}^{+3}$  iyonu yer değiştirir. Bu kısmi yer değiştirme sonucunda oluşan yük dengesizliği, yapıya giren ve formülde M ile gösterilen katyon ile korunur.  $\alpha$ -SiAlON’un genel gösterimi  $\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$  şeklindedir. Burada x, yapıya ne kadar metal



(a)



(b)

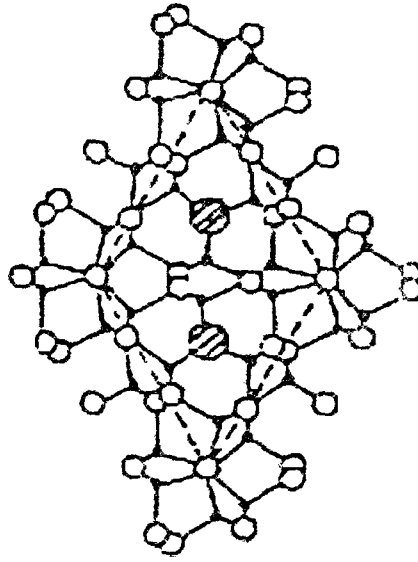
Şekil 2.6. Janecke prizmasını kullanarak M-Si-Al-O-N sisteminin ifadesi [10].

atomunun girdiğini; m ve n değerleri ise  $\text{Si}_3\text{N}_4$  yapısında meydana gelen yerdeğişimin miktarını gösterir. x değeri m değerinin katyonun valans değerine bölünmesiyle elde edilir [6].

$\alpha$ -SiAlON da sıvı faz sinterlemesiyle yoğunlaşır ancak  $\alpha$ -SiAlON'u basınçsız sinterlemeyle yoğunlaştırmak  $\beta$ -SiAlON'dan daha zordur ve çoğu zaman sıcak presleme gerekebilir.  $\alpha$ -SiAlON'un oluşumu sırasında metal katyonları yapıya girdiğinden, sıvı faz miktarında azalma görülür. Yoğunlaşmayı zor kılan bu özelliğidir. Ancak tane sınır fazını hemen hemen ortada kaldıran bu özellik yüksek sıcaklık mekaniksel özellikleri açısından çok avantajlıdır [6].

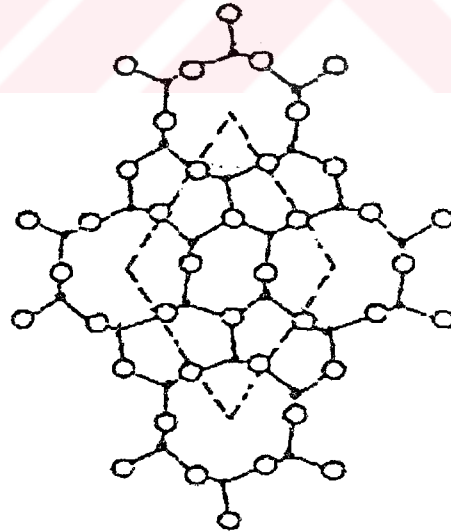
Si-Al-O-N sistemine üçüncü bir metal ilave edildiğinde, sistem M-Si-Al-O-N beşli sistemine dönüşür. Şekil 2.6.'da gösterilen Jancke prizmasıyla ifade edilir. Üçüncü metal konsantrasyonu üçüncü boyut olarak dikey gerçekleştirilir. Prizmanın ön üçgenel yüzü nitrürleri, arka yüzü ise oksitleri temsil eder. Şekil 2.6.'da gösterildiği gibi P noktasının ön yüze olan mesafesi  $O/(O+N)$  ekivalentinde konsantrasyon oranını ifade eder. Yine şekil 2.6.'daki 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 [10].

$\alpha$ -SiAlON'lar,  $\alpha$ - $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$  yapısında  $\text{Si}^{4+}$  ve  $\text{Al}^{3+}$ 'un kısmi yer değiştirmesinden türetilmiş ve  $[\text{Si,Al}]-[\text{O,N}]$  ağının bağları arasına modifiye edici katyonların sokulmasıyla stabilize edilmiş katı eriyiklerdir (Şekil 2.7).  $\text{M}_x(\text{Si,Al})_{12}(\text{O,N})_{16}$  genel formülü ile ifade edilip,  $x < 2$  dir.

$\alpha$ -SiAlON

• Si , Al    ○ O , N    ⊗ M

Şekil 2.7. C eksenine dik  $\alpha$  sialon yapısının görünümü [10]

 $\beta$ -SiAlON

• Si , Al    ○ O , N

Şekil 2.8. C eksenine dik  $\beta$ -sialon yapısının görünümü [10]

### 2.2.6.2. $\beta$ -SiAlON

$\beta$ -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  $\beta$ -SiAlON'larda termal genleşme katsayısı  $\alpha=2.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  olup,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'kinden ( $3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) daha düşüktür [10].

$\text{Si}_3\text{N}_4$  içerisine katkı elemanı olarak alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) kullanıldığında alüminyum atomları ile silisyum atomlarının ve oksijen atomları ile de azot atomlarının kısmen yer değiştirdikleri (birbirinin yerini alabildikleri) görülmüştür. Yani  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'lerde yapısal bir bozulma olmadan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ile  $\text{Al}_2\text{O}_3$  arasında bir yer alan katı eriyik meydana gelmiştir. Oluşan  $\beta$ -SiAlON'un genel formülü silisyum nitrürün birim hücresi ( $\text{Si}_6\text{N}_8$ ) esas alınarak  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_x\text{N}_{8-z}$  şeklinde oluşmuştur.  $\beta$ -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.  $\beta$ -SiAlON yapısındaki seramik malzeme genellikle  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve AlN veya  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  ve AlN tozların karışımından üretilmektedir [3].

$\beta$ -SiAlON'un buhar basıncı katı çözelti olmasından dolayı, buhar basıncı saf çözeltilinkinden yani silisyum nitrürünkünden daha düşüktür. Böylece silisyum nitrüre oranla, yapılan ilavelerle birlikte ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), 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,  $\beta$ -SiAlON termodinamik olarak  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'den daha stabildir [6,10].

$\beta$ -SiAlON'un bazı özellikleri tablo 2.6'da verilmiştir.  $\beta$ -SiAlON'un  $z$  değeri arttıkça termal iletkenlik, termal genleşme katsayısı ve elstatik modül azalır.

Tablo 2.6.  $\beta$ -SiAlON'un özellikleri [10]

Üç nokta eğme mukavemeti, (20°C)	945 MPa
Çekme mukavemeti, (20°C)	450 MPa
Basma mukavemeti, (20°C)	3500 MPa
Young modülü, (20°C)	300GPa
Sertlik, (20°C)	1800 HV0.5
Kırılma tokluğu ( $K_{IC}$ )	7.7 MPa m <sup>1/2</sup>
Poisson oranı	0.23
Yoğunluk	3.25 g/cm <sup>3</sup>
Termal genişleme katsayısı, (0-1200°C)	3.06x10 <sup>-6</sup> /°C
Termal iletkenlik, (20°C)	22 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Elektrik direnci, (20°C)	10 <sup>10</sup>
Isıl şok direnci (soğutulmuş suda)	900 °C
Sürtünme katsayısı, (sialon-sialon)	0.04

$\beta$ -SiAlON'ların en başarılı uygulaması, yüksek sertlik, mukavemet, aşınma direnci, termal şok direnci ve termal stabilitesi nedeniyle metallerin işlenmesinde kullanılan kesici uçlardır. Refrakter endüstrisinde yüksek sıcaklıkta çeşitli korozif ortamlara dayanıklı, ve termal kararlılıkları yüksek malzemelere olan ihtiyacın artması, ergimiş demir ve demirdışı esaslı metallere dirençli ve termal şok direnci oksit seramiklere ( $\Delta T \approx 300^\circ\text{C}$ ) nazaran çok daha yüksek olan  $\beta$ -SiAlON'ların ( $\Delta T \approx 900^\circ\text{C}$ ) refrakter malzeme olarak geliştirilmesine ve kullanımına neden olmuştur. Sialonlar çelik dahil birçok ergimiş metale karşı dirençlidirler. Fakat curuflardan etkilenirler. Sialonlar döküm ve metal püskürtme işlemlerinde kullanılan döküm kalıbı ve vakum kalıbı altında yapılan hassas dökümlerde kullanılan potaların üretiminde kullanılırlar. Ayrıca sialon bağlı silisyum karbür tuğlalar yüksek mukavemet ve alkali ortama dirençleri nedeni ile yüksek fırında SiC tuğlaların yerini almaktadır [10].

## BÖLÜM 3. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> SERAMİK TOZUNUN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

### 3.1. Silisyum Nitrür Tozlarının Eldesi

Silisyum nitrür (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) tozları ileri teknoloji uygulamalarında kullanılan seramik malzemelerin en önemli hammaddelerindendir. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kovalent bağlı bir bileşiktir. Bunun sonucunda silisyum nitrür bağlı malzemelerin birçok özellikleri de kovalent bağın getirdiği yüksek bağ enerjisi nedeniyle çok iyidir. Fakat ergime sıcaklığı yüksek olduğu için silisyum nitrür ergimiş halden döküm teknikleri kullanılarak üretilemez. Bu yüzden Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tozları üretip bu tozları toz metalurjisi teknikleri kullanarak şekillendirmek, silisyum nitrür esaslı malzemelerin üretiminde, diğer seramik malzemelerde de olduğu gibi kullanılacak tek yoldur[13].

Ekonomik ve üstün özelliklerde Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> toz üretimi için şimdiye kadar pek çok çalışma yapılmıştır. Bu yönde çalışmalar büyük hızla devam ederken silisyum nitrür üretiminde ortaya konan en önemli üretim yöntemleri Tablo 3.1 'de verilmektedir.

Silisyum nitrür yöntemleri genel olarak beş kategoriye ayrılmaktadır.

- Silisyum + azot ve silisyum dioksit + karbon + azot'un katı hal reaksiyonları
- Silisyum ve azot'un yanma reaksiyonu
- SiCl<sub>4</sub> ve NH<sub>3</sub> 'in buhar-faz bozunumu
- İmide oluşturmak için SiCl<sub>4</sub> ve NH<sub>3</sub> 'in sıvı faz reaksiyonu ve daha sonra imidenin ısı bozunumu
- Si<sub>3</sub>H<sub>4</sub> ve NH<sub>3</sub> 'in buhar – faz bozunumu

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.  $\text{SiCl}_4$  ve  $\text{NH}_3$  'ün buhar-faz reaksiyonunda ince film şeklinde silisyum nitrür üretilir. Fakat bu yöntem kütle halinde silisyum nitrür toz üretimi için uygun değildir. İmidenin bozunumunda ise 1600 °C üzerinde bir sıcaklığa ihtiyaç vardır. Elde edilen elyaf yapıdaki silisyum nitrürün işlenmesi de oldukça zordu [1].

Tablo 3.1. Sentezleme ile Değişik  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Üretim Yöntemleri [10]

İŞLEM	GENEL REAKSİYON
Metalik Silisyum Tozunun Sinterlenmesi	1200 – 1500 °C $3\text{Si} + 2\text{N}_2 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$
$\text{SiO}_2$ 'in Azot Ortamında Karbo-Termal İndirgenmesi ve Nitrürlenmesi	1200 – 1700 °C $3\text{SiO}_2 + 6\text{C} + 2\text{N}_2 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$
Yanma ile Sentezleme	700 atm $3\text{Si} + \text{N}_2 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$
Buhar-Faz Reaksiyonu	1100 – 1350 °C $3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$
Silisyum Dimide 'nin Çökmesi ve Bozunumu	-30 – (+70 °C) $\text{SiCl}_4 + 6\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Si}(\text{NH})_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$ 1600 °C $3\text{Si}(\text{NH})_2 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{NH}_3$
Lazerle Sentezleme	CO2 Lazer $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$
Plazma ile Sentezleme	Plazma $3\text{Si}_3\text{H}_4 + 4\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$ Plazma $3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$



### 3.2. Metalik Silisyum Nitrürleşmesi

Çeşitli toz üreticileri tarafından en çok kullanılan yöntemdir. Tepkime formülünden



görüldüğü gibi,  $\text{N}_2$  veya  $\text{NH}_3$  atmosferine ince silisyum tozu kontrollü koşullarda konur ve sıcaklık  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  ye çıkartılır.  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  ile  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  arasında nitrürleşme tamamlandıktan sonra öğütme ve gerekirse arıtma işlemleri uygulanır. Bu tepkime şiddetli ısı verici olup, sinterleşme için malzemelerde istenen  $\alpha$  oranını yüksek tutmak zordur. Kritik nokta sıcaklık yükselmesinin tutulup nitrürleşme tepkimesinin ilerlemesinin sağlanmasıdır. Bu yöntemde,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozunun saflığını kontrol eden ana faktörler, silisyum saflığı ve tane iriliğidir. Silisyum nitrür tozunda kalan demir, alüminyum, kalsiyum gibi katışıklar sinter bünyesinin özellikleri üzerinde önemli etkiler yaratır. Tozdaki  $\alpha$  oranına göre, başlangıç maddesi silisyum içindeki alüminyum olumsuz bir faktörken, demir olumlu faktör olarak etkilidir [1].

### 3.3. Silisyum Halojenürlerin Nitrürleşmesi



imid pirolizi için tepkime formülü (sıvı faz, vs. ) ;



Gaz-fazı sentezinde  $\text{SiCl}_4$  veya benzer bir gaz  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ile  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  arasında  $\text{NH}_3$  ile tepkimeye girer ve amorf  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşur, bundan da ısıl işlem sonrasında  $\alpha$  şekli elde edilir. Burada kalan klorun uzaklaştırılması gerekmektedir.

İmid pirolizi yönteminde tepkime normal veya daha düşük sıcaklıkta organik bir çözücüde olur, di imid oluşur, bu da 1200 °C ile 1350 °C arasında N<sub>2</sub> veya NH<sub>3</sub> atmosferinde ısıtılarak amonyak uzaklaştırılır ve kristalleşme olur.

Bu yöntemlerle daha önce verilen yöntemlerden daha yüksek saflıkta ve çok ince toz elde edilir, fakat teknoloji ile ilgili tozların oksitlenmesinin önlenmesi, iyi ham preslenmiş parçaların üretimi gibi yüzeysel sorunlar vardır ki bunların ileride geliştirilmesi gereklidir. Başlangıç malzemesinin fiyatı yüksek olmakla birlikte kimyasal işlemler olarak büyük üretimde fiyat indirilmesi mümkündür. Gelecekte seramik malzeme üretiminde dikkate alınacak yöntemler arasındadır. Şu anda birkaç Japon ve diğer ülke firmaları bu yöntemlerle pilot ölçekte üretim yapmaktadır [14].

### 3.4. Sıvı Faz Prosesleri

Silisyum Nitrür birkaç farklı kimyasal metotla toz olarak üretilen insan yapımı bir bileşiktir. İyi özelliklere sahip olan bu parçaları üretmek için tozlar sinterlenir. Malzemenin rengi koyu griden siyaha doğru değişir. Yüzeyi çok düz ve yansıtıcı olacak şekilde parlatılabilir. Bu da parçalara çarpıcı bir görünüm verir [13].

Yüksek kaliteli standart  $\alpha$ -silisyum nitrür (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) tozu, genellikle sıvı fazda silisyum di imit [Si(NH)<sub>2</sub>] ara prosesiyle üretilir [15].

Bu proses iki aşamadan meydana gelir: (1) Silisyum tetraklorür (SiCl<sub>4</sub>) ve amonyaktan (NH<sub>3</sub>) Si(NH)<sub>2</sub> oluşumu, (2) NH<sub>3</sub>'ün kalsinasyonu ve kristal  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün oluşumu. Gaz veya sıvı NH<sub>3</sub> ile gaz veya sıvı SiCl<sub>4</sub>'ün kullanıldığı birkaç değişik proses vardır (gaz NH<sub>3</sub>-sıvı SiCl<sub>4</sub>, sıvı NH<sub>3</sub>-sıvı SiCl<sub>4</sub>, sıvı NH<sub>3</sub>-organik seyreltik SiCl<sub>4</sub>, buhar halde SiCl<sub>4</sub>-sıvı NH<sub>3</sub>) [16].

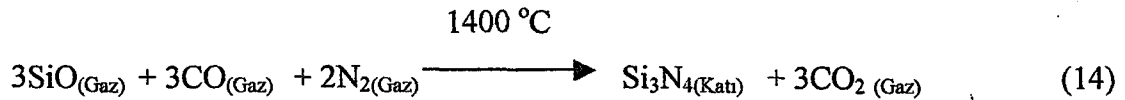
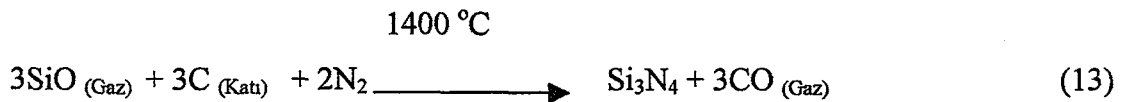
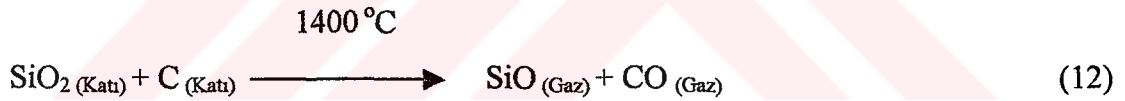
Ticari proste reaksiyon sıvı NH<sub>3</sub> ile çözücü karışımında çözülmüş SiCl<sub>4</sub> arasındaki ara yüzeyde meydana gelir. Çözücü karışımındaki SiCl<sub>4</sub>'ün seyreltilmesi reaksiyon ekzotermliğini azaltır ve prosesin daha iyi kontrol edilebilmesine olanak tanır. Amonyum klorür (NH<sub>4</sub>Cl) reaksiyonun yan ürünü olarak üretilir. Sıvı faz reaksiyonuna ek olarak bu proste yapılan diğer işlemler yıkama, filtrasyon,

kurutma ve kalsinasyondur. Diğer proses basamakları, reaksiyona girmeyen  $\text{SiCl}_4$  ve  $\text{NH}_3$ 'ün geri dönüşümüdür [16].

### 3.5. Karbo-Termal Nitrürleme ve İndirgeme

Karbotermal redüksiyon yöntemiyle non-oksit seramiklerin üretimi, diğer toz üretim yöntemlerine nazaran tek bir reaksiyon kademesinde gerçekleşmesinde 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 [10].

$\text{SiO}_2$  'den karbo-termal indirgeme ve nitrürleme ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  'toz eldesi ilk olarak 1925 yılında uygulanmış ve özellikle 1970'li yıllardan sonra geniş bir uygulama alanı bulmuş üretim tekniğidir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  'ün  $\text{SiO}_2$ -C- $\text{N}_2$  sistemiyle oluşumunda aşağıda verilen reaksiyonların meydana gelmektedir.



Karbo-termal indirgeme ve nitrürlemede sıcaklık, C/ $\text{SiO}_2$  molar karışım oranı, deney süresi, nitrürleme ortamının basıncı ve ortamdan geçen azot miktarı deney sonucunu etkileyen parametreleridir [1].

### 3.5.1. C/SiO<sub>2</sub> karışım oranı

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oluşumu için gerekli olan C/SiO<sub>2</sub> stokiometrik molar oranı 2/1 olduğu bilinmektedir. Fakat karbon miktarının artması reaksiyonu hızlanmakta ve nitrür dönüşümünü artırmaktadır. Yaygın kanı C miktarının SiO<sub>2</sub> '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 [1,17].

Silikadan karbo-metal indirgeme ve nitrüleme ile Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> elde etmede C/SiO<sub>2</sub> molar oranı 2 alındığında 1400 °C de 6 saatlik bir nitrüleme sonrasında elde edilen malzemenin silisyum oksinitrür, kristobalit ve az miktarda α ve β Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> den oluştuğunu göstermektedir. Sonuçlar bu durumda karbonun yeterli olmadığını göstermektedir. Bu nedenle yapılan nitrüleme süresinin bitiminde elde edilen dönüşüm numunede bir miktar karbon karası kaldığı görülmüştür. Daha sonra içerisinde karbon bulunan dönüşüm numuneler atmosfere açık ortamda 650 °C üzerinde bir sıcaklıkta 5-10 saat süreyle tutularak atık karbon karası ortamdaki alınmaktadır [1].

### 3.5.2. Deney sıcaklığı

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> eldesi için yapılan çalışmalar genellikle 1200 °C ve 1450 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. Bütün çalışmalar bu sıcaklık aralığında yapılmıştır.

Si-O<sub>2</sub>-C-N<sub>2</sub> reaksiyon sisteminde Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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/SiO<sub>2</sub> oranı 3'den büyük olması durumunda 1450°C' dir [17].

### 3.5.3. Deney süresi

Karbo-termal indirgeme ve nitrüleme ile Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> eldesinde nitrüleme 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].

#### 3.5.4. Azot akış hızının etkisi (Reaksiyon gazı kısmi basıncının etkisi)

$\text{Si}_3\text{N}_4$  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 9 'nolu reaksiyon uyarınca SiC fazı oluşabilir.



1327 °C de  $P_{\text{CO}}=0,13$  atm  $P_{\text{N}}^2=0,87$  atm şartlarında  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  üretimi için azot kısmi basıncını 1 atmosferin üzerine artırmak gereklidir [17].

#### 3.5.5. 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  $\alpha$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve %10  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşmaktadır. Fakat karışım tozun sahip olduğu özellikle oksit bileşikleri  $\alpha$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  faz oranları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Nitrürleme işlemi sonucunda ilk önce  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşurken, Fe,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO, MgO,  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{V}_2\text{O}_5$  gibi kalıntı oksitlerin, oluşturdukları düşük ergimeli ötektik yapıların etkisi sonucunda  $\alpha$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  yerine kolayca  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşumu gerçekleşir [5].

### 3.6. Silisyum Nitrürün Sinterlenmesi

En önemli mühendislik seramiklerinden olan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve bazı seramikleri normal sinterleme şartlarında sinterlenmeleri çok zordur. Sıcak presleme yöntemi kullanılmaktadır. Fakat bu hem pahalı hemde boyut ve şekilde çok sınırlıdır. Sıcak pres uygulamadan ve kompleks şekillerin sinterlenebildiği en uygun yöntem, sinterleme yardımcı katkı elemanları katılarak normal şartlarda yapılan basınçsız sinterleme yöntemidir [18].

Silisyum nitrürün sinterlenmesi, sadece yüzeiden latis difüzyonu ve tane sınırı difüzyonu ile malzeme taşınımıyla gerçekleşir, diğer malzeme taşınım mekanizmaları sinterleme olmaksızın, birleşme ile sonuçlanır. Silisyum nitrür, güçlü kovalent bağlı bir malzemedir ve düşük difüzyon katsayısına sahiptir. İtici bir kuvvet olabilecek sıcaklık ise, difüzyona imkan sağlayabilecek kadar yükseldiğinde, silisyum nitrür aynı zamanda da bozunmaya başladığından, bu malzeme, katı halde sinterlenemez, ancak sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaştırılabilir [6].

Yukarıda anlatılan özellikler  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'lerin değişik yöntemlerle değişik şartlar altında (sıcak presleme, sıcak izostatik presleme gibi) sinterlenmesi veya bir miktar  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  gibi katkı elemanlarının kullanımına neden olmuştur. Normal şartlar altında  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozların soğuk olarak preslenip daha sonra sinterlenmesi ile istenen yoğunluğa ve mukavemete ulaşılammaktadır. Çünkü  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kendi içinde silisyum ile azot atomları arasında çok kuvvetli atomlar arası bağ yapısına sahiptir. Bu nedenle sinterleme ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozların birbirine difüze olmaları çok yavaştır. Sinterlemede yüksek sıcaklıklara çıkılıp difüzyon için atomlara hareket kazandırıldığında azotun buharlaşması ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bozunumu ortaya çıkmaktadır.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün gerçek bir ergime noktası yoktur. Fakat 0.1 Mpa basınçtaki azot gazı altında 1900 °C 'de bozulmaktadır [3].

Silikon nitridin sinterlemesi esnasındaki asıl kaygı, tam  $\alpha - \beta$  dönüşümünün yanında yoğunlaştırmanın elde edilmesidir. Yüksek görünüş oranlı çubuğa benzer  $\beta$  taneleri oluşumunun mekanik özellikleri geliştirmede istenmesine rağmen, yapının morfolojisi tam yoğunlaştırmayı sınırlandırmaktadır. Ayrıca silikon nitridin yüksek

sıcaklık mukavemetini geliştirmek için, tane sınırı ikincil fazlarının miktarı ve karakteristikleri kontrol edilmelidir [9].

### 3.6.1 Sinterleme metodları

Silisyum nitrür tozlarından, farklı özelliklere sahip ürünler elde edilmesi için sinterleme birkaç farklı şekillerde yapılmaktadır.

#### 3.6.1.1. Reaksiyon bağlı silisyum nitrür (RBSN)

Reaksiyon bağlı silisyum nitrür genelde, izostatik preslenmiş, enjeksiyon kalıplanmış ve alçı dökümle şekillendirilir. Kalıplanmış parçalar nitrürlemeden önce asal bir atmosferde ön sinterlemeye tabi tutulur. Nitrürleme öncesi kalıplanmış parçaları işleme ile nihai şeklin verilmesi gerekir. Ön sinterlemenin maksadı parçaya bu mukavemeti kazandırmaktır. Bu işlemin sonunda parçada doğrusal olarak yaklaşık  $\pm 0.1$  'lik bir boyut değişimi olur. Kalıplanmış tabletler 1200 – 1450 °C arasında azot gazı atmosferinde nitrürlenerek üretilmektedir [1,6].

Bu metolla üretilen ürünlerde, silisyum nitrürün her iki poliformik formu da mevcuttur. Elde edilen ürünün porozitesi %12 – 15 arasında hatta %20'lere kadar çıkmaktadır. Sistemdeki porlar mikron altı boyuttadır ancak safsızlıkların eriyerek oluşturdukları porların birleşmesi sonucunda 50 $\mu$ 'un üzerinde büyük porlar oluşabilir[6].

RBSN için eğme mukavemeti 150 – 350 MPa arasında değişmektedir. Bu değer ürünün son sinterlenmesi ile 500 MPa veya üzerine de çıkmabilir. Malzemede çok az tane sınır fazı olduğunda, mekaniksel özelliklerini yüksek sıcaklıklarda da korumaktadır. Mevcut olan porozite ancak ikinci faz ilavesi ile azaltılabilmektedir[6].

Farklı yöntemler ile elde edilen özellikler Tablo 3.2 'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Farklı üretim yöntemlerinde elde edilen özellikler [6].

	% Teorik Yoğunluk	Sinterleme Sonrası İşleme	Kırılma Mukavemeti	Isıl Genleşme Katsayısı – $\alpha$ (25-1000°C)*10 <sup>-6</sup> /°C
<b>RSBN</b>	70-88	Yok	~300 (oda sic.-1400 °C)	3
<b>HPSN</b>	99-100	İhtiyaç var	≥700 (oda sic.-1400 °C)	3.2-3.3
<b>SSN</b>	95-99	Az miktarda	≥700 (oda sic.-1400 °C)	2.8-3.5
<b>HIPSN</b>	99-100	Az miktarda	≥700 (oda sic.-1400 °C)	3.0-3.5

### 3.6.1.2. Sıcak presleme (HPSN)

Yoğunluğu yüksek silisyum nitrür ilk defa 1961'de sıcak presleme ile elde edilmiştir. Silisyum nitrürün tamamen yoğun bir yapıya kavuşabilmesi için karışıma Magnezya (MgO) veya yitriya (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ilavesi gerekmektedir. Katkı maddeleri Silisyum ile reaksiyona girerek, silisyum nitrürün çözünebileceği bir sıvı-faz oluşturur [5].

Yüksek mukavemet ve yoğunluk elde etmek için uygulanan bir yöntemdir. Bu teknikte Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> toz içerisinde bir miktar katkı elemanı katılır. Silisyum nitrür tozu ve sinterlemeye yardımcı olacak oksit, grafit bir kalıp içerisinde, hem ısı hem de tek yönlü basınç uygulanarak şekillendirilir. Yaklaşık 30 MN/m<sup>2</sup> 'lik bir basınç ve 1700°C üzerinde bir sıcaklıkta sinterlenir. Kalıp ve piston bor nitrür ile kaplanarak silisyum nitrürün bunlarla reaksiyonu önlenir ve böylece sinterleme sonrası malzeme kalıptan kolayca çıkartılabilir. Sinterleme, sıvı faz sinterlemesi şeklinde gerçekleşir. Katkı maddeleri silisyum nitrür tabakasıyla reaksiyona girerek sıvı faz oluşturur [1,6].



Sıcak presleme ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramik üretimini sınırlayan iki önemli faktör vardır. Birincisi, üretilen parçaların şekil bakımından sınırlamaya uğraması ve blok halinde veya basit şekilli parçaların üretilebilmesi. İkincisi sıcak presleme ile üretilen oldukça sert ve mukavemetli parçalara son şekli verebilmek ancak son derece pahalı olan elmas taşlama ile mümkün olabilmektedir [1]. Bu tekniğin diğer bir dezavantajı ise katılan metal oksit katkı maddelerinden dolayı, cam yumuşama sıcaklığına gelindiğinde mekanik ve kimyasal özelliklerinin kötüleşmesidir [6].

Etkili sıcak presleme sıcaklığı 1650-1750 °C arasında olup sinterleme süresi 30 dakika ile 2 saat arasında değişir [9].

### 3.6.1.3. Sinterleme (SSN)

Bu metot, ucuz bir teknik olması, otomasyona uygunluğu ve kompleks parça üretimine imkan vermesi nedeni ile ilgi çekmektedir. Bu teknikte, toz karışımlarına sıkıştırma yoluyla, sinterleme öncesi istenen şekil verilir. Bu metodu da kendi içerisinde iki grupta toplamak mümkündür [6].  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün basınçsız olarak sinterlenmesinde dikkate alınması gereken iki önemli faktör vardır. Başlangıç tozunun özellikleri bu faktörlerden birtanesidir. Çünkü sinterleme için termodinamik itici kuvvet artırılabilir ve süper ince tozlar kullanılarak sinterleme için difüzyon mesafesi azaltılabilir. Diğer faktör ise  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün bozunmasını önlemek amacı ile sinterleme atmosferinde reaksiyona girenlerin basıncını kontrol etmektir. Buda sinterlemeyi yüksek azot basıncı altında yapmak veya  $\text{Si}_3\text{N}_4$  – katkı maddesi kompozit parçaların benzer bileşimindeki toz yatak içine gömülmesiyle yapılabilir. Bu uygulama kompozit ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  + katkı maddesi) parçacık etrafında derhal bölgesel bir gaz dengesi oluşturarak bozunumu ve buharlaşmayı azaltır. Yüksek azot basıncı altında daha yüksek sinterleme sıcaklığı uygulanabilir. Bu durumda %97'den daha yüksek yoğunlukta parçalar üretilebilir ve bazı hallerde %99'dan daha yüksek yoğunluklarda elde edilebilmektedir. Amerika ve Japonya'daki çalışmalar da yüksek azot basıncı altında  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün sinterlenmesi ile yoğun  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramik parça üretiminin ekonomik bir yol olduğu belirtilmektedir [1].

#### 3.6.1.4. Sıcak izostatik presleme (HIPS)

Sıcak preslemeden tek farkı çok yönlü olan bu teknik her ne kadar yüksek maliyet getirirse de yüksek yoğunluğa bağlı kompleks parçaların üretilmesi açısından önemlidir. Şu ana kadar sıcak izostatik presleme metallerde, sert metallerde, piezoelektrik özelliği olan seramik malzemelerde, ferritlerde ve diğer oksitlerde ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO$ ,  $BeO$ ) kullanıldı. Bu uygulamaların çoğu seramik parçaların fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileşmiş olduğunu gösterdi[1,6].

Sıcak izostatik presleme ile üretilen  $Si_3N_4$  gibi yapısal malzemelerin yüzeyler hariç işlenmeye ihtiyacı yoktur. Sıkıştırılmış tozların dışında, SSN yada RBSN de bu yöntemle yoğunlaştırılabilir. Otoklava yerleştirilen numune inert olan argon yada azot gazı kullanarak yüksek basınç ve sıcaklığa maruz bırakılır.

Sıkıştırılmış tozlar ve RBSN, büyük ve açık porlara sahip oldukları için uygulanan gazın olumsuz etkilerini önlemek amacı ile numune önceden kapsülendir. Kontrollü olarak yapılan soğutma esnasında ise, cam kapsül kırılır ve kum püskürtülerek yüzey işlemi uygulanır. SSN'de ise açık porozite olmadığından kapsülleme yapılmaz. Burada amaç, mevcut olan kapalı porozitenin uzaklaştırılmasıdır[6].

Sıcak izostatik presleme avantajlı bir malzeme olarak bugünün en iyi sıcak preslenmiş  $Si_3N_4$  malzemeleri ile karşılaştırıldığında beklentiler üç konudur. Birincisi, homojen olarak uygulanan yük basıncı ile tam izostatik malzeme özellikleri verir. İkincisi, yaklaşık olarak 300 MPa'a kadar uygulanan basınç  $Si_3N_4$ 'ün yoğunluğunu artırmaktadır. Sonuç olarak sinterleme aktivitesi daha düşük tozlardan yoğun  $Si_3N_4$  üretilebilir. Bu tozların kompozisyonunda daha küçük miktarlarda yoğunlaştırıcı katkı elemanları ve daha fazla refrakter katkıları kullanılabilir. Üçüncü olarak, yüksek basınç uygulamak ise parça bünyesinde daha düzenli ve ince taneli yapı oluşumunu sağlamaktadır. Bu durum ise parça mukavemet değerinde bir artış sağlamaktadır [1].

## **BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **4.1. Silika (SiO<sub>2</sub>)**

Karbo-termal indirgeme prosesinde, Şile bölgesinden temin edilen SiO<sub>2</sub> kumu kullanılmıştır. Temin edilen kumun istenilen tane boyutuna getirilmesi için mineral hazırlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Başlangıç malzemesi içerisindeki fiziksel suyun uzaklaştırılması için 120 °C'de 12 saat bekletilmiştir. Etüv fırınından alınan 0,5-1 mm tane aralığında olan zengin SiO<sub>2</sub> kum öğütücüde 6 saat süreyle tane küçültme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütülen ürün sallantılı eleklerde 53-75µm tane aralığı elde edilmiştir. Kullanılan zengin SiO<sub>2</sub> başlangıç malzemesinin kimyasal ve XRD faz analizleri ileriki bölümde verilmiştir.

### **4.2. Karbon**

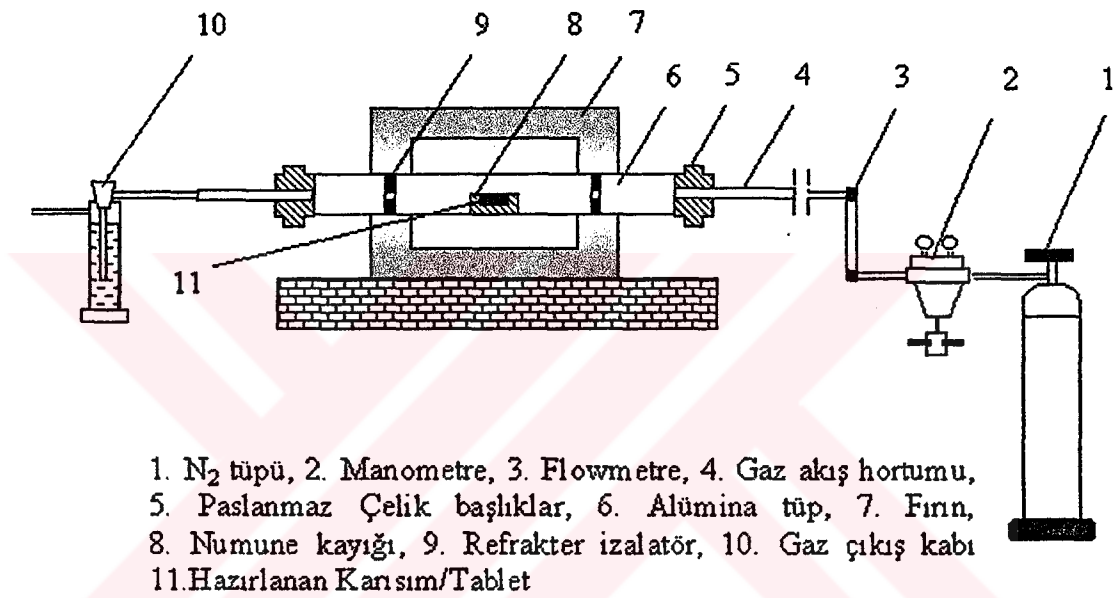
Karbon katı indirgeyici olarak metalurjik kok seçilmiştir. 1-3 mm tane aralığında temin edilen metalurjik kok, öğütme – eleme işlemine tabi tutularak 20µm ve altı tane aralığına getirilmiştir.

### **4.3. Azot**

Azot Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oluşumunu sağlayan en önemli reaksiyon parametrelerinden biri azot gazıdır. Deneylerde mümkün olduğu kadar oksijen içermeyen saf azot gazı kullanılmıştır. Deney gazı BOS firmasından temin edilmiştir.

#### 4.4. Kullanılan Fırın ve Deneysel Düzenek

Karbotermal nitrüleme ve indirgeme işlemi için 1600 °C kadar çıkabilen, ısıtma ve soğutması kontrol edilebilen ve programlanabilen (Protherm–Alser Teknik) atmosfer kontrollü fırın bir kullanılmıştır. Azot gazı debisi bir flowmetre yardımı ile ölçülmüştür. Gaz çıkışını kontrol amacı ile su dolu bir gaz çıkış kabı kullanılmıştır(Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Deneysel düzenek

#### 4.5. Karakterizasyon Analizi

Deneysel düzenekte kullanılan silika, indirgeme ve nitrüleme sonucu oluşan reaksiyon ürünleri aşağıdaki karakterizasyon metotlarıyla incelenmiştir.

##### 4.5.1. XRD analizi

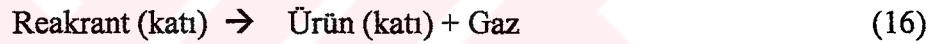
Başlangıç hammaddesi silika ve reaksiyon ürünlerinin faz yapıları x-ışınları difraksiyon analizi (Shimadzu XRD-6000 cihazı ile Cu-X ışını tüpü kullanılarak) ile tespit edilmiştir.

Bu yöntemle mineralin kristal yapısının minerolojik yapısı saptanır. Burada genellikle Cu gibi hedef bir elementten elde edilen  $K_{\alpha}$  karakteristik x-ışınları demeti analiz edilecek tozun üzerine gönderilir. Işın demeti maddenin üç boyutlu kristal kafesinden difraksiyona uğrar ve bu maddeye ait difraksiyon paternleri elde edilir. Bunun incelenmesi ve bileşimin belli standart ASTM paternleri ile karşılaştırılması sonucu, maddenin kristal özellikleri ve yapısı saptanmış olur.

#### 4.5.2. TG-DTA analizi

TG; kontrollü ısıtma programına tabi tutulan bir numunenin ağırlığının sıcaklıkta değişiminin ölçüldüğü tekniktir. TG, ağırlık değişiminin olduğu olaylarda ağırlık değişmesi hakkında nicel (quantitatif) bilgiler temin eder. Reaksiyonun stokiometrisinin doğrudan takibine imkan sağlar.

Mesela

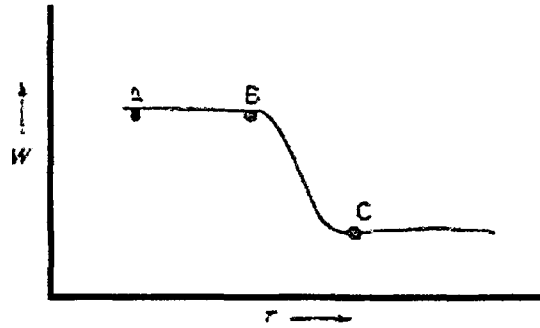


Veya



Boşluklara “ağırlık azalışı” ve “ağırlık artışı” ifadeleri sırası ile yazılır. Gaz açığa çıktığında reaksiyon (16)’de reaktant (veya numune) ağırlık kaybına uğrar. Reaksiyon (17)’de numunenin ağırlığı reaksiyon sonunda artar.

TG eğrilerinde veya kayıtlarında numune ağırlığı (W), y eksenine (ordinat) ve sıcaklık (T) x eksenine (apsis) kaydedilir. Şekil 4.2’de tipik bir TG eğrisi görülmektedir.



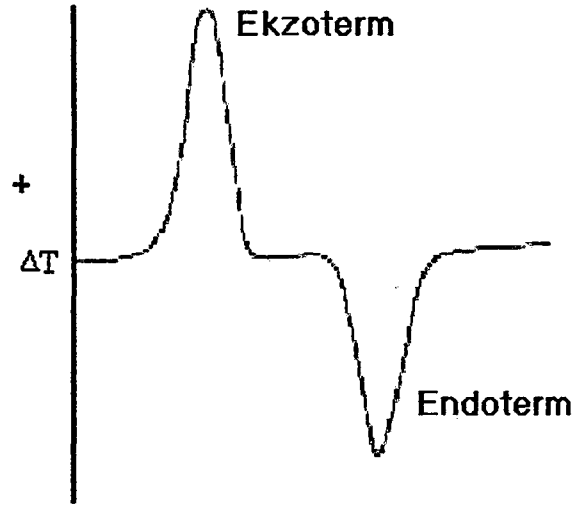
Şekil 4.2. Genel bir TG eğrisi [19]

Ağırlık kaybının grafiğe aktarılmasının çok çeşitli şekilleri vardır. Bu durum verilerin kullanılma şekillerine bağlıdır. Ağırlık kaybı ordinata doğrudan mg olarak veya bozunan numunenin mol kesri olarak kaydedilebilir.

Derimativ Termogravimetri (DTG); TG sonuçlarının zamana ve sıcaklığa göre birinci türevlerinin alınması ile elde edilen eğrilere DTG eğrileri denir. DTG eğrilerinde ordinatta,  $dw/dt$ , yani ağırlık kayıp hızı apsiste T bulunur.

DTA, numune sıcaklığı ile inert referans madde sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkının ( $\Delta T$ ) sıcaklıkla veya zamanla değişiminin ölçüldüğü bir tekniktir. Yine kontrollü termal program gereklidir.

Şekil 4.3'de idealize edilmiş bir DTA eğrisi görülmektedir. ( $\Delta T$ ) sıcaklık farkı, ordinata, t ise apsise kaydedilmiştir. Endoterm olaylar, aşağıya uzanan pikler vermektedir [19].



Şekil 4.3. İdealize edilmiş bir DTA eğrisi [19]

#### 4.5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu numunede karakteristik X-ışınları ve sürekli ışımlar da meydana gelmektedir. Karakteristik ışımlar, dalga boyu veya enerji dağılımlı X-ışını analitik sistemlerde değerlendirildiğinde, numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir.

Ürün karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu kullanılarak (SEM – IXRF ve SEM-EDX )  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ve SiAlON yapıları incelenmiştir.

#### 4.6. Deneysel çalışmada kullanılan parametreler

Deneysel çalışmalarda kullanılacak sıcaklık, zaman, karışım ve gaz akışı için uygulanacak debiler Tablo 4.1 'de verilmiştir.

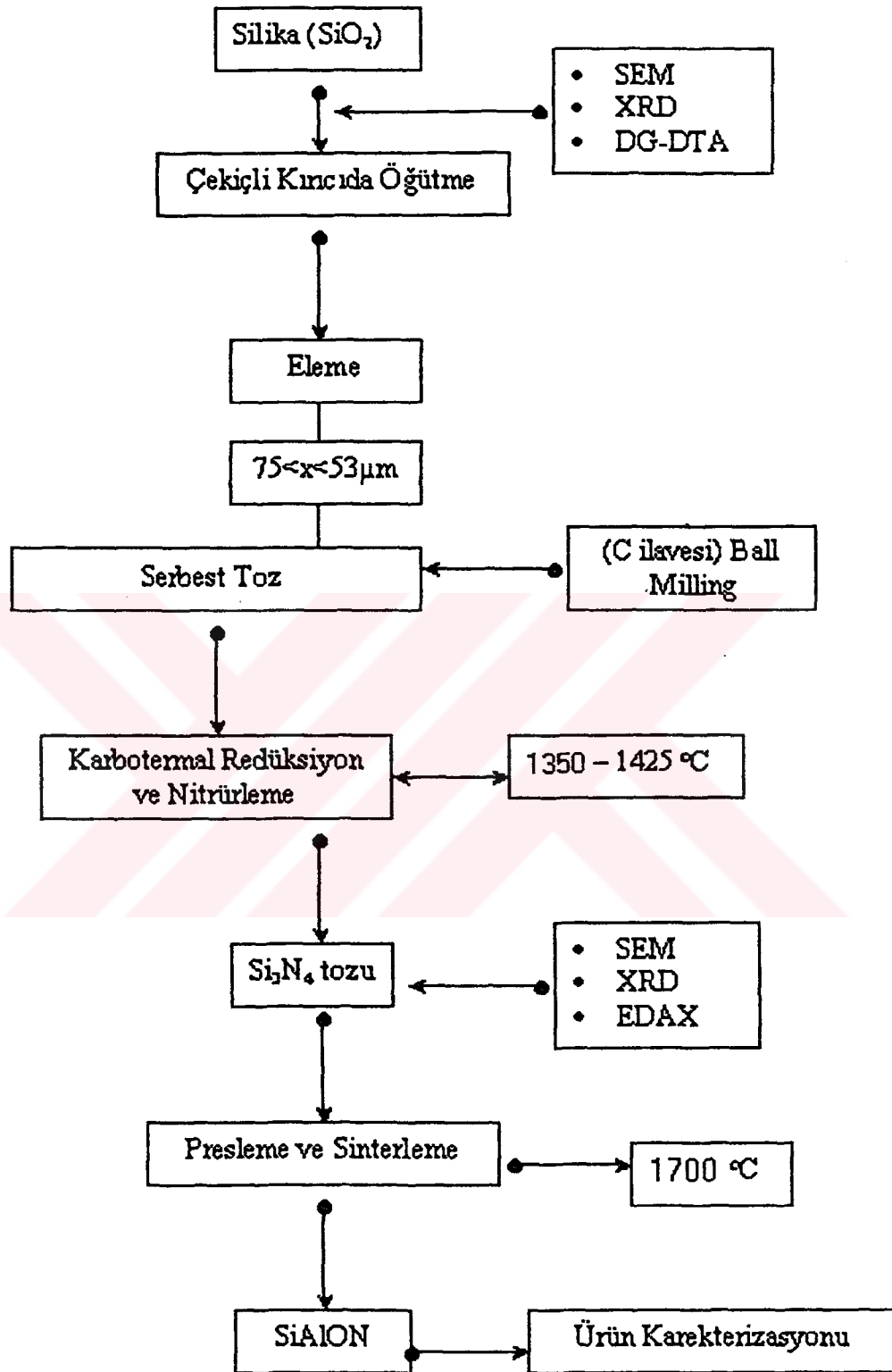
Tablo 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan parametreler

Sıcaklık (°C)	Zaman (h)			Karışım	Azot Akışı
1350	2	4	8	Serbest toz (SiO <sub>2</sub> /C)	1000ml
1375	2	4	8	Serbest toz (SiO <sub>2</sub> /C)	1000ml
1400	2	4	8	Serbest toz (SiO <sub>2</sub> /C)	1000ml
1425	2	4	8	Serbest toz (SiO <sub>2</sub> /C)	1000ml

#### 4.7. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tozu üretimi ve sinterlemesinde izlenecek yol

Endüstriyel malzemelerin maliyetini etkileyen en önemli faktör üretim aşamalarının çokluğu ve üretim maliyetidir. Doğadan çıkarılan ve belirli bir oranda SiO<sub>2</sub> içeren kil mineralleri, mineral proseslerinden geçirilmek suretiyle ham madde haline dönüştürülür. Bu çalışmada 0,5-0,75 mm arasında sınırlanmış zengin silika minerali kullanılmıştır. Temin edilen silika mineralinin, silisyum nitrür ürünü ve elde edilen ürünün, pelet halinde sinterlenmesi aşamasına kadar geçen üretim aşamaları Şekil 4.3'de verilmiştir.





Şekil 4.4. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tozu üretimi ve sinterlemesi deneysel çalışma akış şeması

## BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Silika'nın Karakterizasyonu

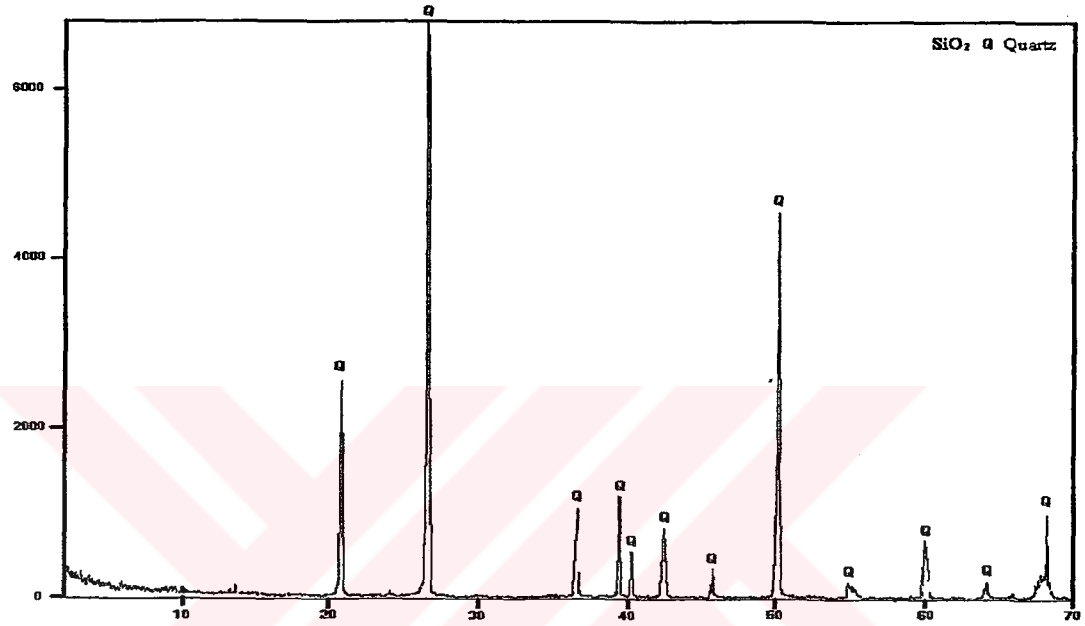
Mineral hazırlama işlemine tabi tutulan zengin  $\text{SiO}_2$  içeren tozun kimyasal analizi Tablo 5. 1. de verilmiştir. Bu tablodan da görüldüğü gibi başlangıç malzemesi  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozu üretimi için çok uygundur. Nihai ürün yeni  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozunun eldesinde kullanılan başlangıç malzemenin önemi büyüktür. Kullanılan başlangıç malzemesi literatür ile karıştırıldığında  $\text{SiO}_2$  oranı iki katı kadardır. ARIK [1] sepiyolit'de 50%, diyomit'de 82% ve kaolin'de 52%  $\text{SiO}_2$  içeren başlangıç hammaddeleri kullanılmıştır. KURT ve DAVIES 'in [20] deneysel çalışmalarında kullandığı başlangıç malzemesinde (sepiyolit) 47%  $\text{SiO}_2$ , J. Kr'est'an, P. S'ajgalı'k ve Z. Pa'nek'in yaptığı çalışmalarda ise 78%  $\text{SiO}_2$  içeren pyrophyllite kullanmışlardır. Bu çalışmada kullanılan malzeme diğer istenmeyen oksitler bakımından oldukça iyidir. Örneğin demir oksit oranı çok küçük olduğu için herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. Başlangıç malzemesinde istenmeyen demir oksidin oranı ise 0,2% oranı ile iki kat daha azdır. Bu durum başlangıç malzemesi için bir artı kabul edilebilir. Kimyasal analizine bakıldığında istenilen oksit olan  $\text{SiO}_2$  oranı 98%' dir. Sialon üretimi esnasında ilave oksit olarak katılan ve başlangıç malzemesinde kimi araştırmacılara göre bulunması avantaj olarak kabul edilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  oranlarının toplamı ise 1,5%' i geçmemektedir.

Tablo 5.1. Başlangıç malzemesinin bünyesindeki bileşik miktarı

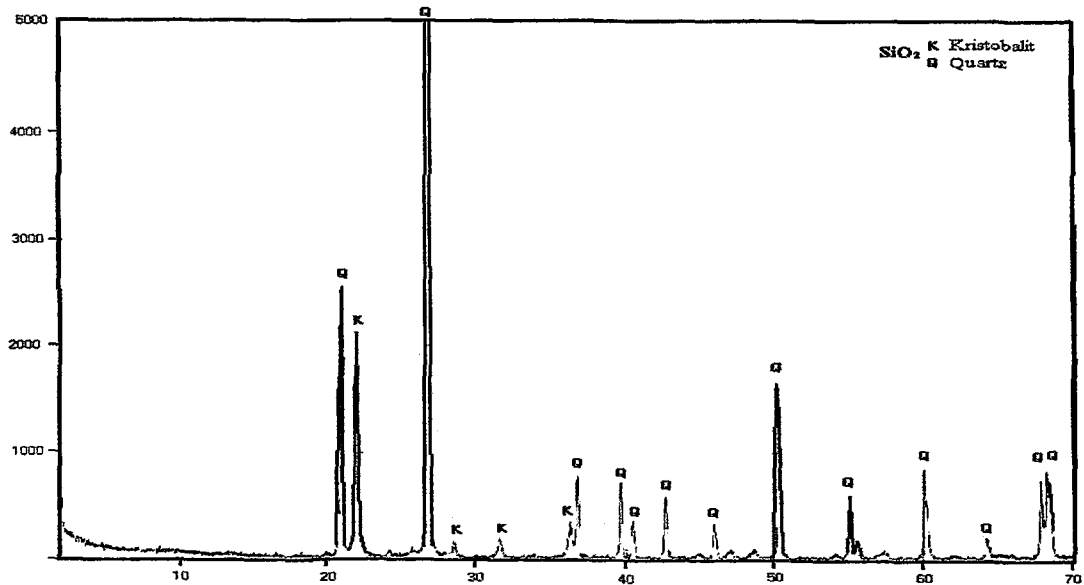
%Bileşik									
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{ZrO}_2$
0.942	0.131	0.042	0.203	0.079	0.112	0.007	<b>98.149</b>	0.237	0.049

Nitrüleme – indirgeme prosesinde amaç en yüksek oranda  $\text{Si}_3\text{N}_4$  elde etmektir. Kullanılan başlangıç malzemesinin XRD analizi Şekil 5.1 'de verilmiştir. Şekil 5.1

Nitrüleme – indirgeme prosesinde amaç en yüksek oranda  $\text{Si}_3\text{N}_4$  elde etmektir. Kullanılan başlangıç malzemesinin XRD analizi Şekil 5.1 'de verilmiştir. Şekil 5.1 de görüldüğü gibi anafaz olarak kuvars fazı bulunmaktadır. Birkaç küçük pikler ise  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve diğer oksitlere aittir.



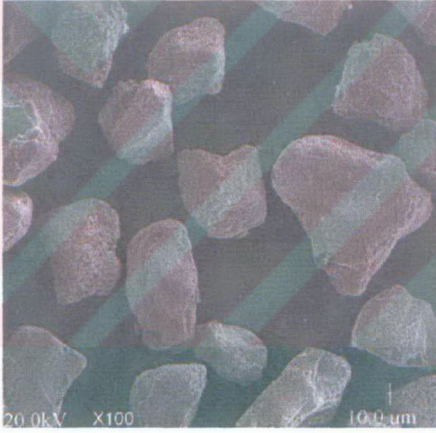
Şekil 5.1. Başlangıç malzemesinin X-RD analizi



Şekil 5.2. 1300 °C de 2 saat süre ile reaksiyona tabi tutulmuş silika'nın XRD analizi

Şekil 5.2 'de 1300 °C de 2 saat süre ile reaksiyona tabi tutulmuş silika'nın XRD analizi verilmiştir. İnceleme sonucunda kuvars yapının yanında ikinci bir faz olarak kristobalit oluşumu gözlenmiştir.

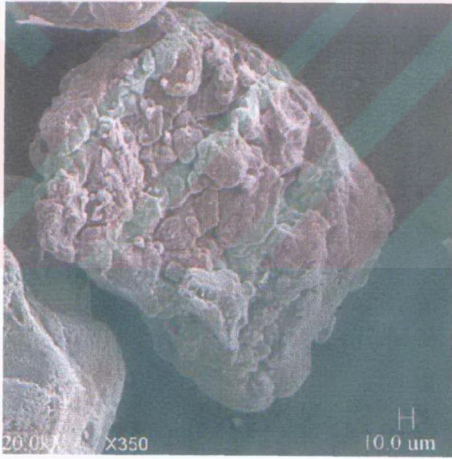
Yüzey özelliklerinin incelenmesi için çekilen SEM fotoğrafları Şekil 5.3'de verilmiştir. Silika taneleri yuvarlak yüzeyle taneler şeklinde olup, mikro poroziteler içermektedir.



(a)



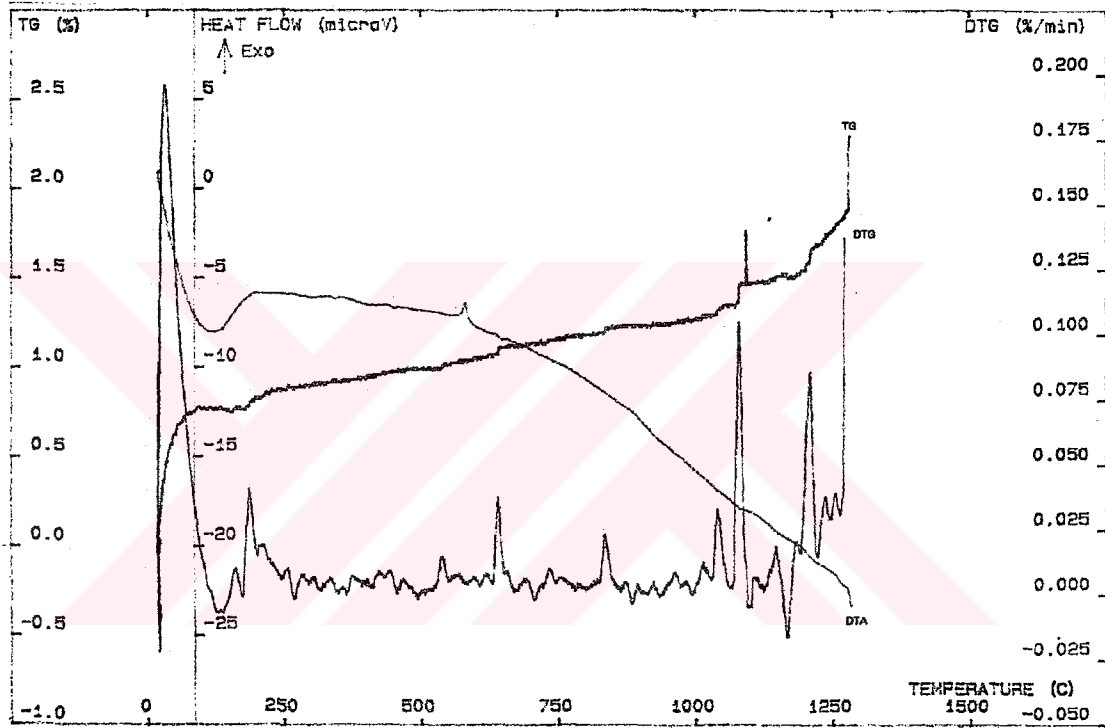
(b)



(c)

Şekil 5.3. Silika'nın SEM görüntüleri

Zengin SiO<sub>2</sub> tozuna ait TG-DTA analizi Şekil 5.4'de verilmiştir. Termal analiz 1250 °C dereceye kadar yapılmıştır. Elde edilen TG eğrisinde sıcaklığa bağlı olarak kütle artışı gözlemlenmiştir. TG eğrisi incelendiğinde yaklaşık 1250 °C ye kadar olan kütle kazanımı 1,80% kadardır. Genellikle kil mineralleri sıcaklığa maruz kaldıklarında kütle kazanımına uğramaktadır. Bu durum sistemdeki oksijeni emmesi olasılığı dahilindedir. DTA eğrisinde ise en önemli ekzotermik reaksiyon sıcaklığı yaklaşık 550 °C dir. Bu olay  $\alpha / \beta$  dönüşümü olarak açıklanabilir.



Şekil 5.4. Silika 'nın TG-DTG analizi

## 5.2. Nitrürleme – İndirgeme Prosesi

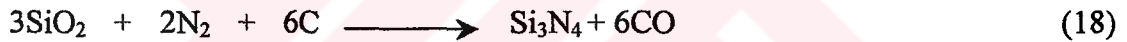
53 – 75µm tane aralığındaki zengin silika – karbon karışımı 8 saat bilyalı değirmende homojen bir karışım elde edebilmek için işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen karışımdan 5 gram olarak tartılmış ve karışım serbest bir şekilde Alumina kayık içine yerleştirilmiştir. Karışımlar belirlenen süreler içinde ve belirlenen sıcaklıklarda nitrürleme – indirgeme prosesine tabi tutulmuştur. Reaksiyon süresi sonunda elde edilen ürün incelendiğinde serbest toz üzerinde yünsü ve gri renkte bir kabuk oluşumu gözlemlenmiştir. Fakat bu tabakanın çok ince oluşumu analiz yapımı

için yeterli miktarda olmamıştır. Yeteri miktarda  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozunun oluşumu için reaksiyon sıcaklığının  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  den yukarı olması gerekmektedir. Nitrürleme – indirgeme prosesinde oluşabilecek reaksiyonlar Tablo 5.2 de verilmiştir.

Tablo 5.2. Nitrürleme – indirgeme prosesinde oluşabilecek reaksiyonlar

$\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$
$2\text{SiO}_2 + \text{N}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$
$3\text{SiO}_2 + 2\text{N}_2 + 6\text{C} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$
$\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$
$3\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow 3\text{Si} + 3\text{CO}_2$
$\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$

İndirgeme – Nitrürleme reaksiyonunda en önemli parametrelerden biride azot gazı akışıdır. Reaksiyon bölgesinde katı gaz reaksiyonu oluşmaktadır.



Reaksiyonun oluşması için 1 mol  $\text{SiO}_2$  ve 2 mol azot gazı gereklidir. Literatür çalışmaları incelediğinde çok farklı gaz akış oranları uygulanmıştır. ARIK yaptığı çalışmalarda azot akış hızını genel olarak  $4\text{ ve }5\text{ cm}^3/\text{dak}$  arasında seçmiştir. Bunun miktarı uygulamasının nedeni yüksek debideki azot gazının  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dönüşümüne sağladığı faydadan dolayı gerçekleştirmiştir. Yapılan bu çalışmada reaksiyon bölgesinde yeteri miktarda azot gazı toplanmasını sağlamak amacıyla azot gazı akış debisi, azot gazı çıkış debisinden bir miktar fazla tutulmuştur. Bu durum her iki giriş-çıkış gaz vanalarının yardımıyla sağlanmıştır. Sisteme, dakikada 1000 ml azot gönderilmiştir. Gaz çıkış vanasında ise akış miktarı 950 ml ayarlanmıştır. Giriş ve çıkış miktarları arasında 50ml 'lik bir fark oluşmaktadır. Oluşan bu fark reaksiyon tüpünde yayvan bir azot ortamı sağlayacaktır. Dolayısıyla serbest toz üzerinde 50ml 'lik bir azot basıncı oluşması söz konusudur. Buradan meydana gelecek farklar reaksiyon ürününde fazla miktarda  $\text{Si}_3\text{N}_4$  birikimi olarak oluşacaktır. Literatürden çok daha düşük azot akış debisi kullanılmı ürün maliyeti açısından önemlidir. Azot gazı girişi bir azot flowmetresi ile ölçülmüştür.

Deneyleerde dört farklı sıcaklık değeri belirlenmiştir. 1350 °C de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşumu zamana bağlı bir reaksiyondur. Sıcaklık yükseldikçe özellikle 1375 – 1425 °C arası sistemin en verimli olduğu değerdir. Kayık içerisine konulan 5 gr 'lık karışım belirlenen sıcaklıklar ve süreler neticesinde gerçekleştirilen KTİN işlemlerine tabi tutulmuştur. Kayık kenarlarında ve numunenin yüzeyinde işlem özelliğine bağlı yoğunlukta yünsü bir yapı oluşmuştur. Kayık içerisindeki yünsü yapı alttaki karışım ile birlikte deney sıcaklığı ve süresine bağlı olarak ayrı ayrı muhafaza edilmiştir. Elde edilen ham ürün içerisindeki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  'ü ayrıştırabilmek bir dizi işlemler uygulanmıştır. Bunlar sırası ile;

- İndirgeme ve nitrürleme sonucu elde edilen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozu içindeki reaksiyona girmemiş karbon 900 °C 'de hava ortamında yanma işlemine tabi tutulmuştur.
- Yanma işlemine takiben, azot gazı ile reaksiyona girmemiş  $\text{SiO}_2$  tozları, elde edilen üründen ayrıştırılmıştır. Bu işlem için 5%'lik NaOH çözeltisine yanma işlemine tabi tutulmuş ürün katılarak 100 °C'de 30 dakika kaynatılma suretiyle yapılmıştır. Sodyum silikat şeklinde çözeltiye geçen reaksiyona girmemiş Silisyumdioksit katı-sıvı ayrıştırma işlemi sonucu  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozundan ayrılmıştır.
- Elde edilen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozu birkaç defa su ile yıkama ve alkol ile kurutma işlemi sonucu nihai ürün elde edilmiştir.

Bu işlemler neticesinde elde edilen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozunun yapısını incelemek üzere yapılan analiz sonuçları aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

### 5.3. XRD Analizleri

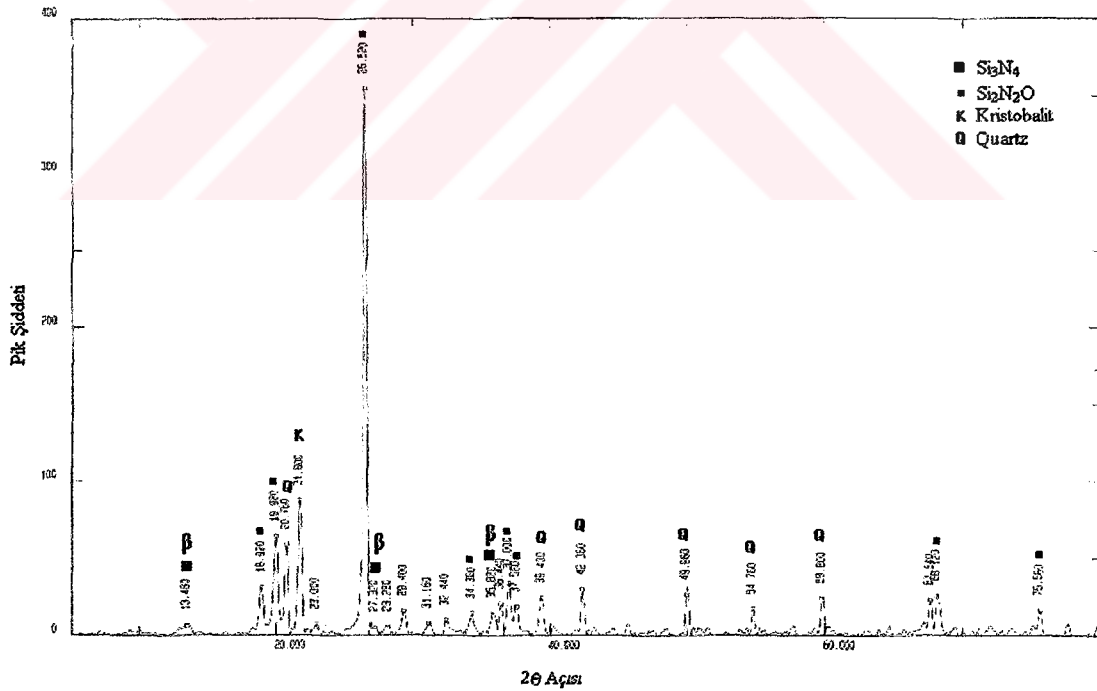
Deney şartlarına bağlı meydana gelen dönüşümleri belirlemek üzere farklı sıcaklık sürelerinde yapılan KTİN işlemi sonucunda elde edilen bütün numunelerin XRD analizleri yapılmıştır. Ürün numunelerin XRD analizlerinde Rigaku Dimaks 2200 Difraktometre cihazı kullanılmıştır.

$\text{Si}_3\text{N}_4$   $\alpha$  ve  $\beta$  olmak üzere iki farklı morfolojik yapı oluştururken her iki durumda da hegzagonal kristal kafes yapısına sahiptir. Bu bakımdan her iki yapının XRD

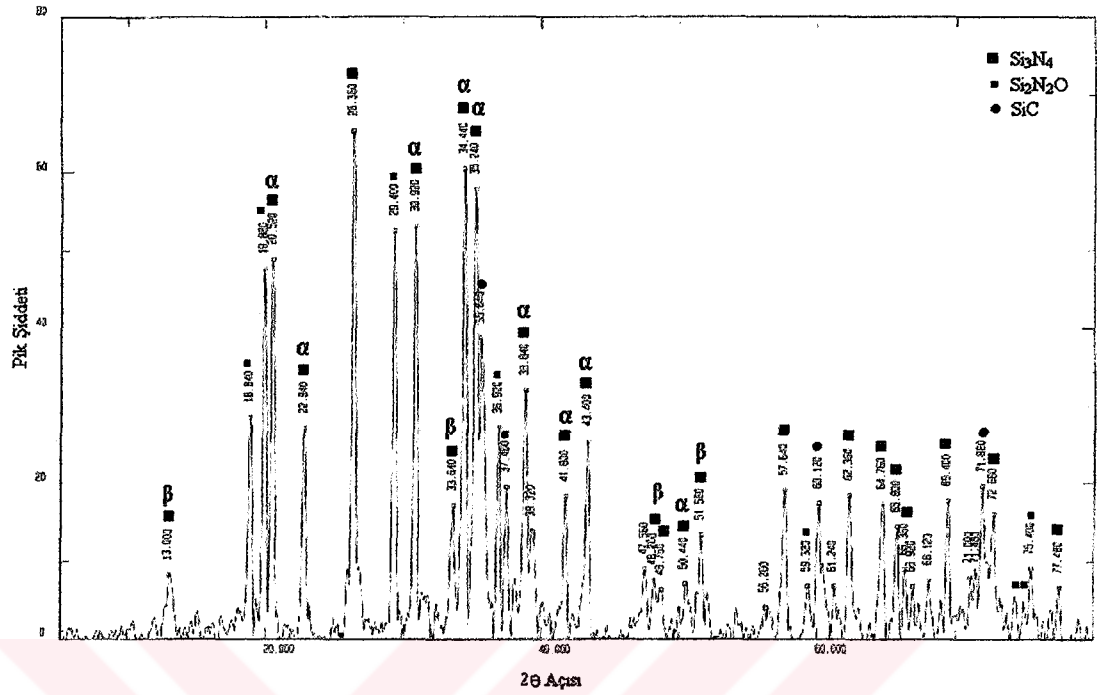


analizleri yapıldığında “d” değerleri ve konumları büyük oranda çakışmaktadır. Bu nedenden ötürü  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  için belirleyici olarak kullanılacak “d” değerleri : 4.27, 2.87, 2.57, 2.52, 2.30 olarak,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  için ise 6.56, 3.29, 2.66, 2.49 ve 1.75 kabul edilmiştir(25).

1350 °C ‘de yapılan 2 saat olarak gerçekleştirilen KTİN uygulamasında sadece  $\text{SiO}_2$  ‘nin ısıl işleminde ortaya çıkan pikler elde edilmiştir. Sıcaklık 1375 °C ‘ye yükseltildiğinde yapılan 2 saatlik KTİN neticesinde  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , SiC, Kristobalit, Kuvars ve dönüşümün yeni başladığı anlaşılan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pikleri görülmektedir. (Şekil 5.5).  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , “d” değeri 6.56, 3.27 ve 2.50 olan piklerde,  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ‘e ait pikler olarak ortaya çıkmıştır. Sürenin 2 saat ve deney sıcaklığının 1425 °C olduğu deney ortamında ise Kuvars ve Kristobalit halindeki  $\text{SiO}_2$  ‘nin sistemden uzaklaştığı,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  piklerinin arttığı ve SiC piklerinin varlığı tespit edilmiştir (Şekil 5.6).

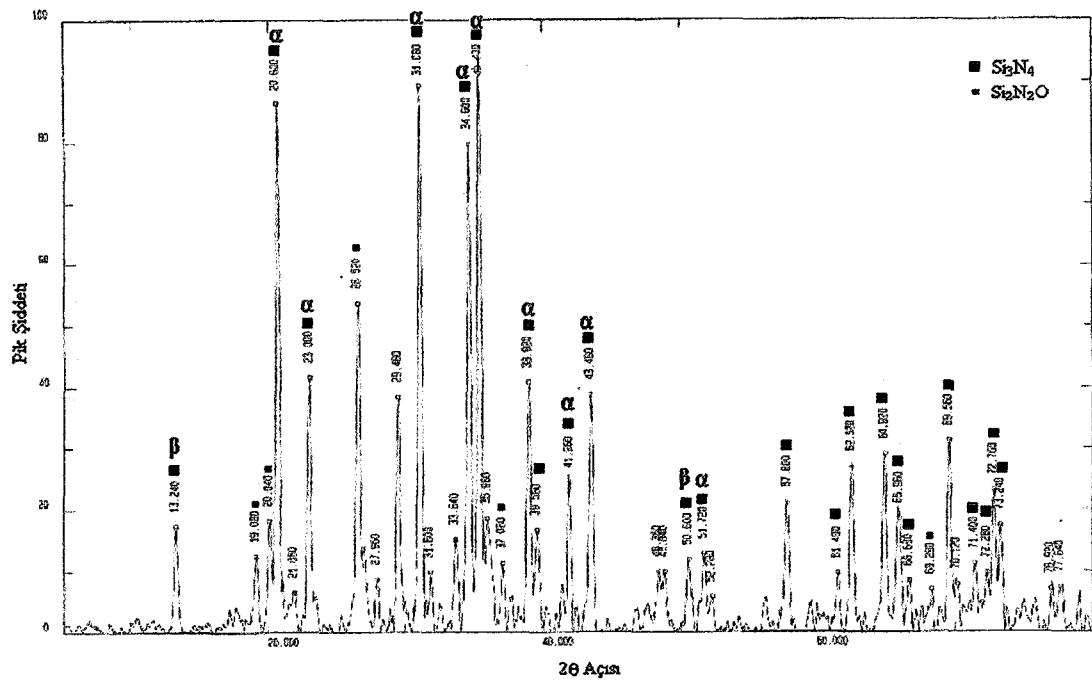


Şekil 5.5. 1375 °C ‘de 2 saat süreyle KTİN işleme tabi tutulmuş numunenin XRD analiz sonucu



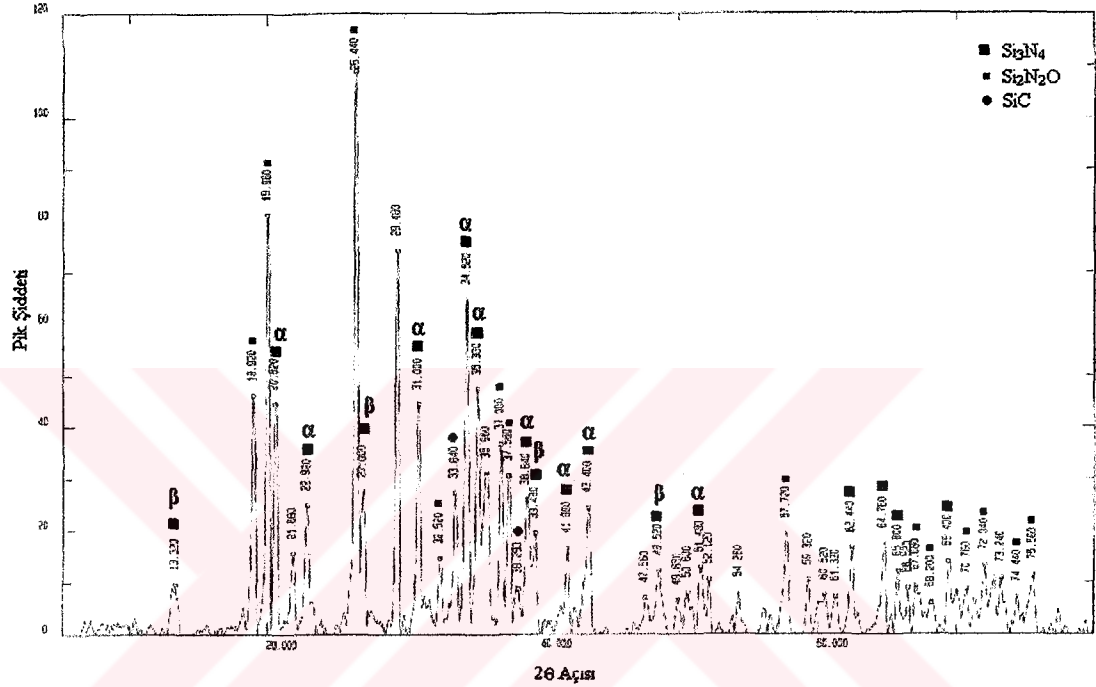
Şekil 5.6. 1425 °C 'de 2 saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin XRD analiz sonucu

1350 °C 'de 4 saat süreli KTİN işleminde ise 2 saatlik deneyden daha farklı olarak daha belirgin Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> piklerine rastlanmıştır. SiO<sub>2</sub> 'nin herhangi bir türü sistemde bulunmamaktadır. Süre arttıkça aynı sıcaklık değerinde meydana gelen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dönüşümünün hızlandığı görülmüştür (Şekil 5.7).



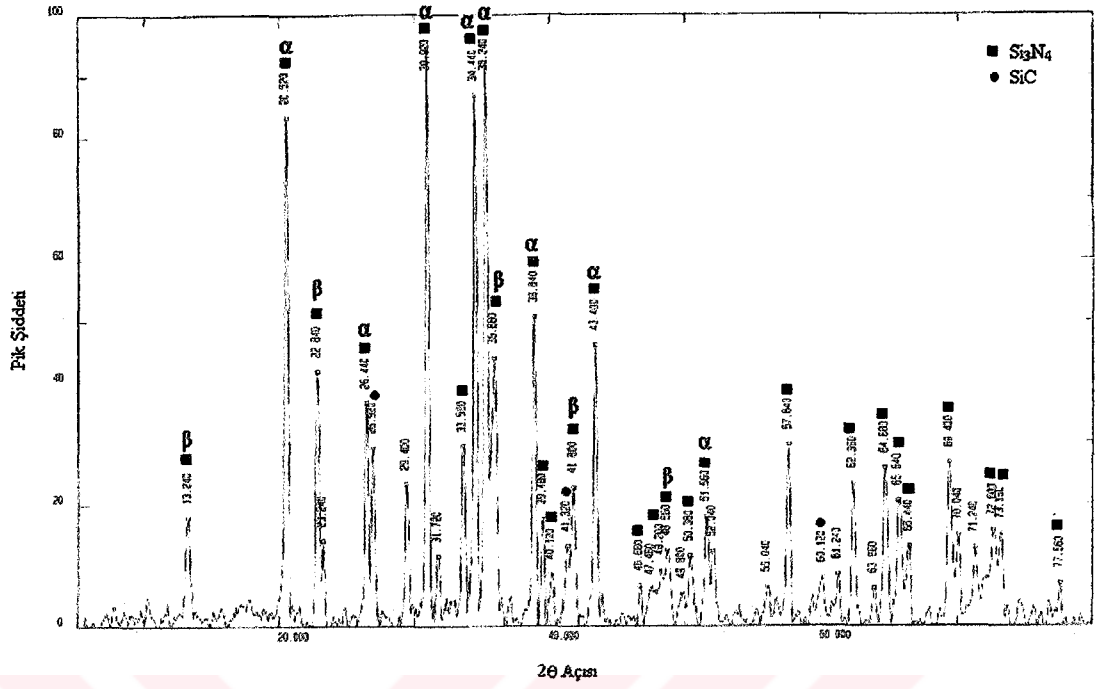
Şekil 5.7. 1350 °C 'de 4 saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin XRD analiz sonucu

4 saatlik süreyi sabit tutup sıcaklığı 1375 °C 'ye çıkarıldığında  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  piklerinin arttığı görülmüştür. Bu artışın nedeni sisteme bir kaçak olabileceği üzerinde durulmuştur. Sistem yeniden kontrol edilmiş ve deneylere sıcaklığı yükselterek devam edilmiştir (Şekil 5.7).



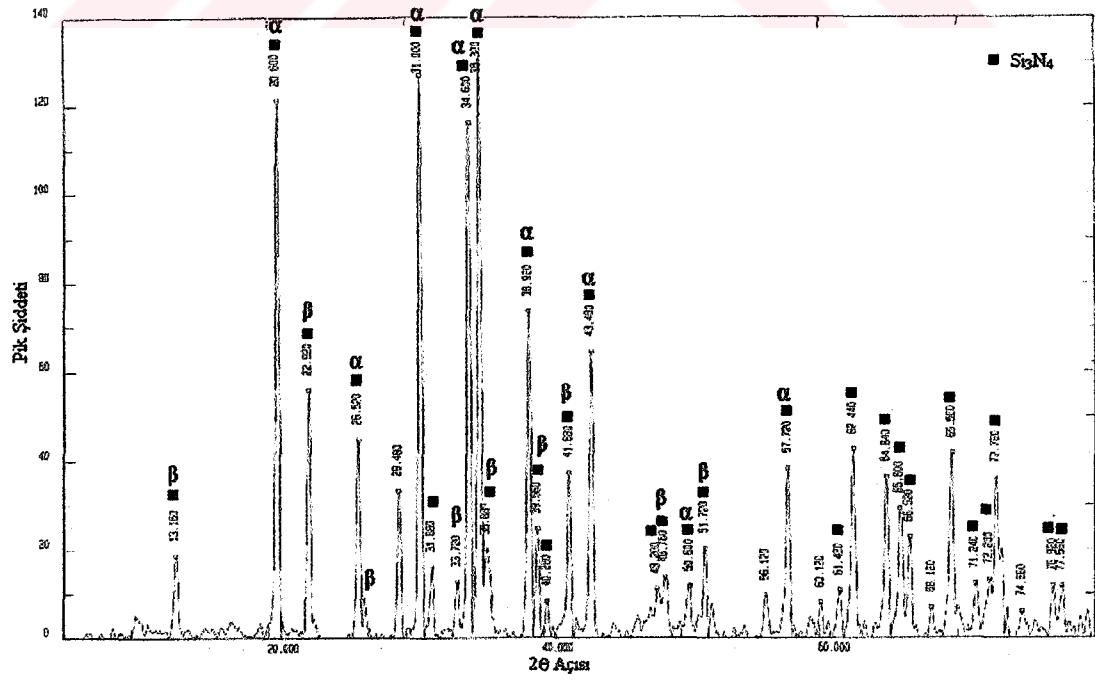
Şekil 5.8. 1375 °C 'de 4 saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin XRD analiz sonucu

Sıcaklığı 1400 °C ve süresi 4 saatlik deneyde  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dönüşümünde ciddi bir gelişme görülmüştür. İstenmeyen fazlardan  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  sistemi terk etmeye başladığı, sadece SiC piklerinin varlığını koruduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.9). 4 saatlik KTİN işlemlerinde en iyi sonuçların alındığı ve en şiddetli piklerin elde edildiği sıcaklık 1400 °C olmuştur. Ürün dönüşümünde  $\alpha$  fazı ağırlık kazanmıştır.

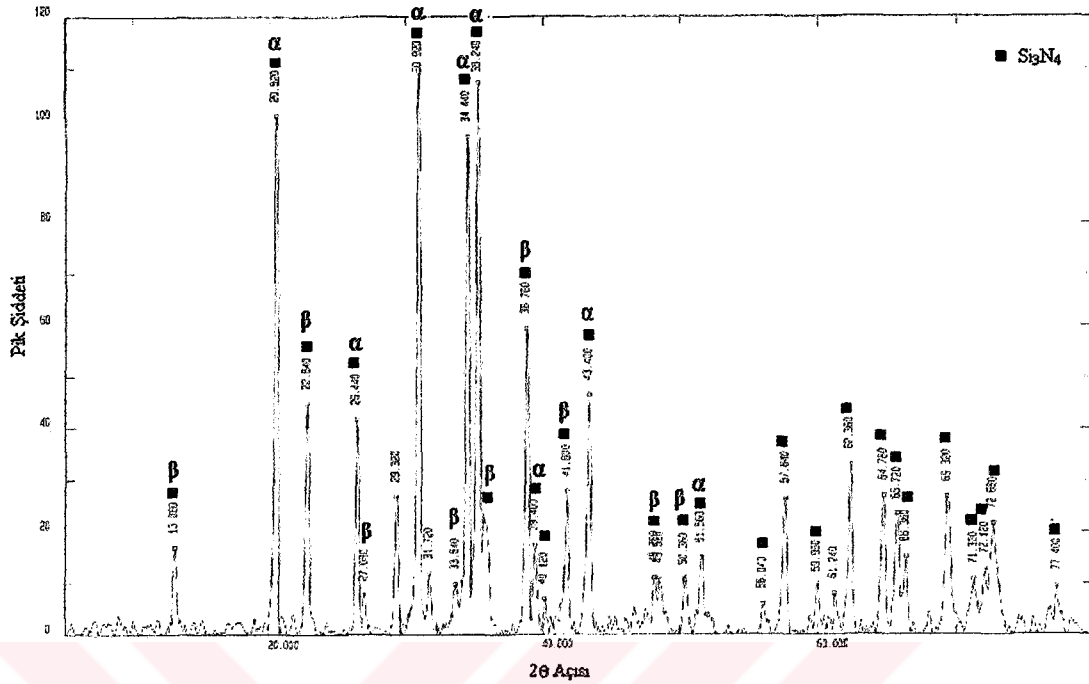


Şekil 5.7. 1400 °C 'de 4 saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin XRD analiz sonucu

Deney süreleri 8 saate çıkarıldığında  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dönüşümünün tam olarak gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 5.10, Şekil 5.11).



Şekil 5.10. 1375 °C 'de 8 saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin XRD analiz sonucu



Şekil 5.11. 1400 °C 'de 8 saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin XRD analiz sonucu

8 saat süreyle 1375 °C ve 1400 °C sıcaklıklarda yapılan KTİN işlemlerinin XRD analizleri dönüşümün süre ve sıcaklığa bağlı arttığını ispatlamıştır. Elde edilen pik şiddetlerine bağlı olarak yapılan incelemelerin sonucunda  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dönüşümünün büyük bir kısmı  $\alpha$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  olarak gerçekleşmiştir.  $\alpha$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  teorik oranı %83,  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ise %17 'dir.

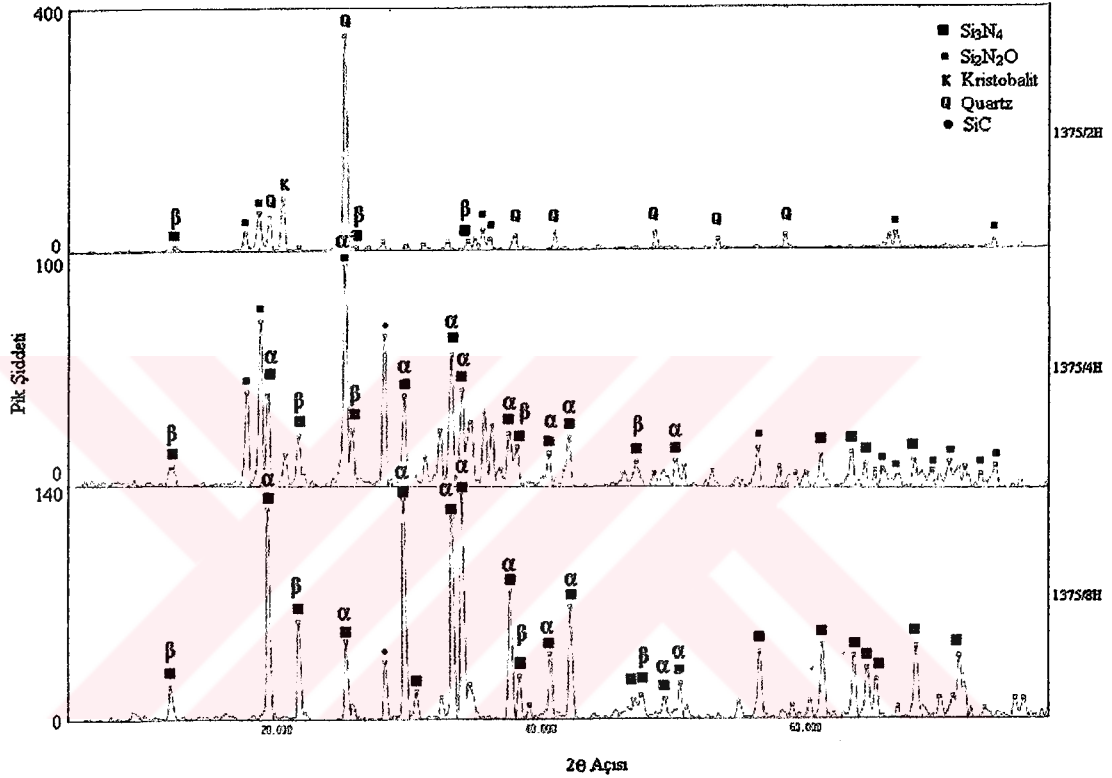
### 5.3. XRD Analizleri Sonuçlarının Karşılaştırılması

Deney süreleri için 2, 4 ve 8 saatlik süreler, deney sıcaklıkları için ise 1350, 1375, 1400 ve 1425 °C 'lik değerler kullanılmıştır. Deney sıcaklığına ulaşılabilmesi için atmosfer kontrollü fırının sıcaklık artış değeri 10 °C/dak seçilmiştir. Soğuma hızı ise 20 °C/dak 'dır.

#### 5.3.1. Deney sıcaklıklarına göre XRD analizlerinin karşılaştırılması

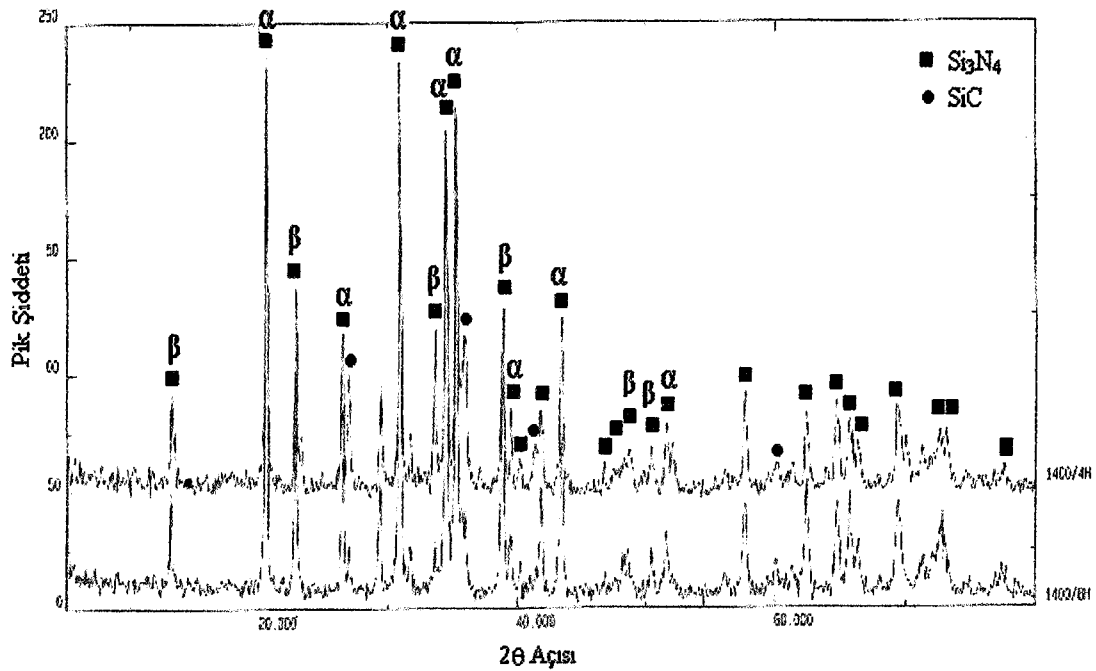
1375 °C sıcaklık değerinde 2, 4 ve 8 saatlik KTİN uygulamaları yapılmıştır. Sıcaklığın aynı sürenin farklı olduğu bu çalışmada,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dönüşümü açık bir şekilde

görülmektedir. Bu dönüşümün süre her arttırıldığında hızlandığı ve istenmeyen fazların kaybolduğu görülmüştür. 8 saatlik deneyde  $\text{Si}_3\text{N}_4$  'ün tam anlamıyla oluştuğu tespit edilmiştir. Deney süresinin arttırılması reaksiyon ürününün ve sistemdeki safsızlıkların giderilmesinde olumlu yönde katkı sağlamıştır (Şekil 5.12).



Şekil 5.12. 1375 °C 2, 4, 8 saatlik saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin XRD analiz sonucu

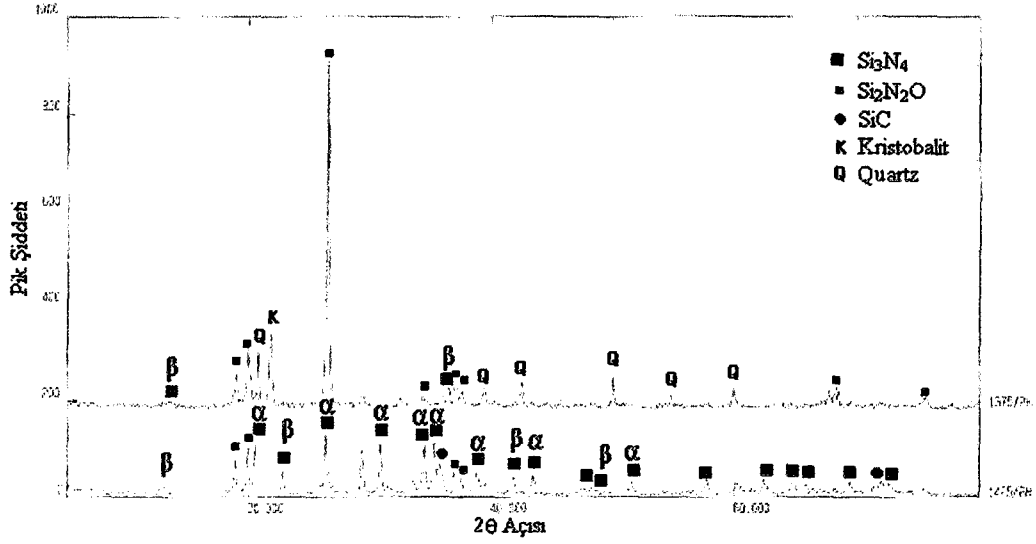
1400°C 4 ve 8 saatlik KTİN işlemlerinde elde edilen sonuçlar 1375 °C sıcaklık değerlerinde elde edilen değerlere göre nispeten daha iyi olduğu anlaşılmıştır. 4 saatlik deneyde görülen SiC fazının varlığı deney sıcaklığı 8 saate çıkarıldığında kaybolduğu gözlenmiştir. Bu sıcaklık içinde sistemin en verimli olduğu değer 8 saat olarak gerçekleşmiştir (Şekil 5.13).



Şekil 5.13. 1400 °C 2, 4 ve 8 saatlik saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin XRD analiz sonucu

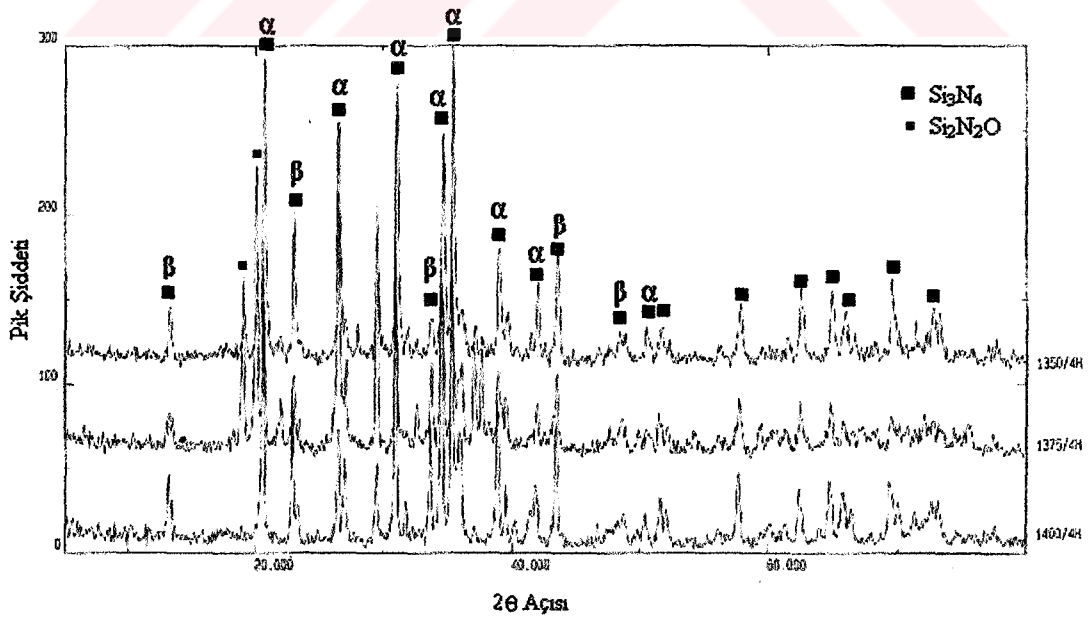
### 5.3.2. Deney sürelerine göre XRD analizlerinin karşılaştırılması

KTİN işleminde deney süreleri için 2, 4 ve 8 saatlik süreler kullanılmıştır. Aynı süreler fakat farklı sıcaklıklardaki sonuçlar irdelendiğinde, sıcaklık artışının  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşumuna olumlu yönde etki ettiği XRD analizleri sonucunda ortaya çıkmıştır. 2 saat 1375 ve 1425°C 'de yapılan işlemlerinin karşılaştırılması Şekil 5.14 'de verilmiştir. XRD analizinde görüldüğü gibi 1375 'de çok az bir  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşumu görülürken, sıcaklık 50 °C artırılıp 1425 °C 'ye çıkarıldığında dönüşümün çok daha fazla olduğu tespit edilmiştir. 2 saat süreli gerçekleşen deneylerde kayık üzerinde oluşan pamuksu elyaf yapının tabakası çok az olmakla birlikte, kayık kenarlarına doğru yaklaşıldıkça yapı biraz daha belirgin bir hal almaktadır. 1375 °C 'de dönüşüm  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  yönünde gerçekleşirken, 1425°C temel  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  pikleri görülmeye başlanmıştır.



Şekil 5.14. 2 saatlik süreler ve farklı sıcaklıklarda KTİN işlemine tabi tutulmuş numunelerin XRD analiz sonuçlarının karşılaştırılması

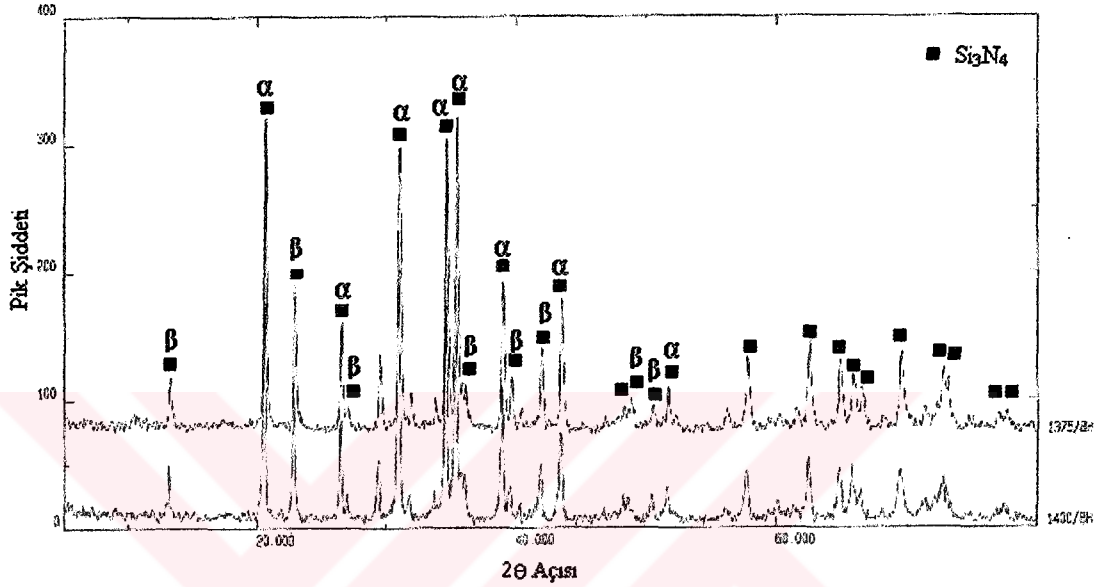
4 saat süreli 1350, 1375 ve 1400 °C sıcaklıklarda yapılan KTİN işlemlerinin karşılaştırılmalı analizi Şekil 5.15 'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda  $S_2N_2O$  piklerinin sıcaklık arttıkça sistemden kaybolduğu tespit edilmiştir. Genel itibarı ile bütün sıcaklıklarda ana pikler  $Si_3N_4$  fazına aittir.



Şekil 5.15. 4 saatlik süreler ve farklı sıcaklıklarda KTİN işlemine tabi tutulmuş numunelerin XRD analiz sonuçlarının karşılaştırılması



Deney süreleri 8 saat olarak belirlenen deneylerde en üst düzey sonuca ulaşılmıştır. Hem 1375 °C hem de 1400 °C 'de elde edilen sonuçlar Şekil 5.16 'de görüldüğü gibi  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dönüşümünü tam olarak sağladığı belirlenmiştir. İstenmeyen safsızlıklar sistemden uzaklaşmış ve piklerin genelinin  $\text{Si}_3\text{N}_4$  'e ait olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.16. 8 saatlik süreler ve farklı sıcaklıklarda KTİN işlemine tabi tutulmuş numunelerin XRD analiz sonuçlarının karşılaştırılması

#### 5.4. SEM – EDX Analizleri

Değişik sıcaklık ve sürelerde yapılan KTİN işlemine tabi tutulan numunelerin XRD analizleri yapılarak dönüşüm durumları tespit edilmiştir. XRD sonuçlarına göre SEM-EDX çalışmaları kullanılan numuneler en iyi dönüşümlerin elde edildiği 4 ve 8 saat süre, 1350, 1375, 1400 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen toplam 5 adet numune belirlenmiştir. Öncelikle numunelerin taramalı elektron mikroskopunda (SEM) karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemi sonucunda elde edilen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün morfolojik yapıları 600X ve 2000X büyütme ve 15 kV enerjide ikincil elektronlardan faydalanılarak elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerin lineer elementer analizleri belirlenen çizgi uzunluğunda gerçekleştirilmiş ve numunelerin bazı bölgelerinden noktasal analizleri alınarak içerisinde bulunan elementler incelenmiştir. Bu

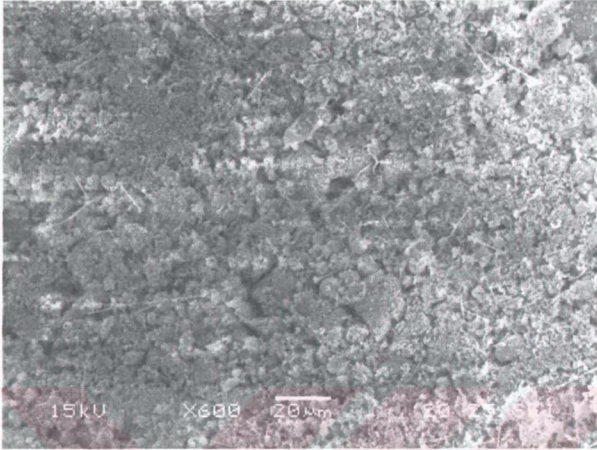
incelemelerin hepsi için Assan Alüminyum Ar-Ge bölümündeki SEM EDX cihazı kullanılmıştır.

#### 5.4.1. SEM Analizleri

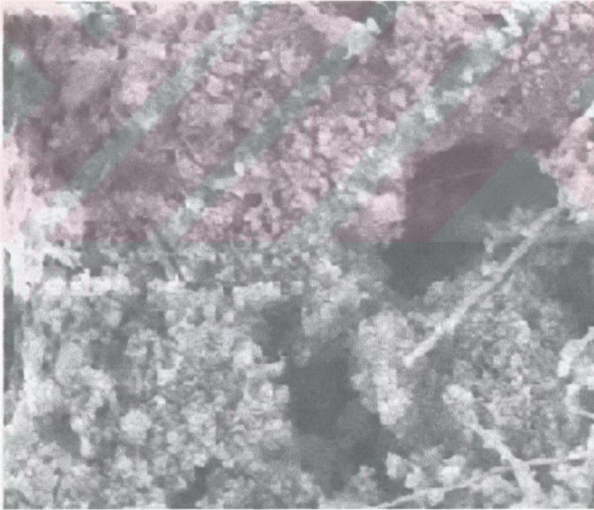
1350 °C'de 4 saat KTİN işleme tabi tutulmuş numunenin SEM analizleri incelendiğinde numunenin büyük bir kısmında dönüşümün gerçekleştiği görülmektedir. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> yapının morfolojisi çok az elyaf yapıda iken genellikle yumrular şeklinde görülmektedir. XRD analizlerinde varlığı tespit edilen S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O fazı, oksitlerin toz yüzeyinde oluşturduğu poroziteler olarak görünmüştür (Şekil 5.17). 1375 °C'de 4 saat olarak yapılan deneyde XRD analizlerinde belirlenen S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O fazının varlığı açıkça görülmektedir. Sistemde elyaf yapıdaki Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> çok az miktarda bulunurken, genel görünüm 1350 °C'dekine çok benzerlik göstermektedir.

4 saat süreli karbo-termal indirgeme ve nitrüleme deneylerinin XRD analizleri en iyi dönüşümün 1400 °C'de oluştuğunu göstermiştir. SEM görüntülerinde bunları desteklemektedir. Yapı sıcaklık arttıkça fiberimsi fazların artışı göstermektedir. Fiber yapılı α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve yumru biçimsel özelliğe sahip β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> numuneden alınan görüntülerde açık bir şekilde gözükmemektedir. Karbon karası hiçbir şekilde sistemde bulunmamaktadır.

Sabit azot akış ortamında, sıcaklık ile beraber sürenin artması fiber yapıdaki α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'lerin çap ve boylarını arttırmaktadır [21]. 1375 ve 1400 °C'de 8 saat süreli yapılan deneylerin sonuçları dönüşümün tam manasıyla sağlandığını göstermektedir. Zaman ve sıcaklığa bağlı olarak α/β faz dönüşümünden dolayı içerisinde fiber oldukça ağırlık kazanmış, yumru yapılarda ise azalma olmuştur.

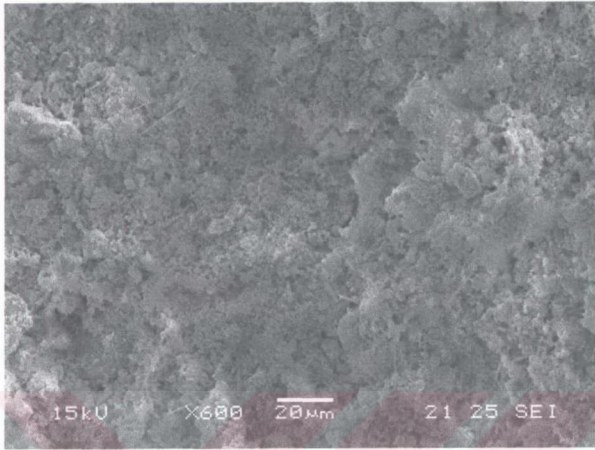


(a)

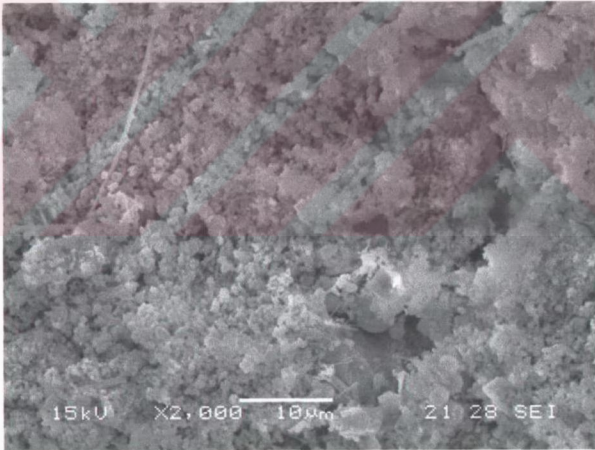


(b)

Şekil 5.17. 1350 °C'de 4 saat KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin SEM görüntüleri (a) 600X (b) 2000X

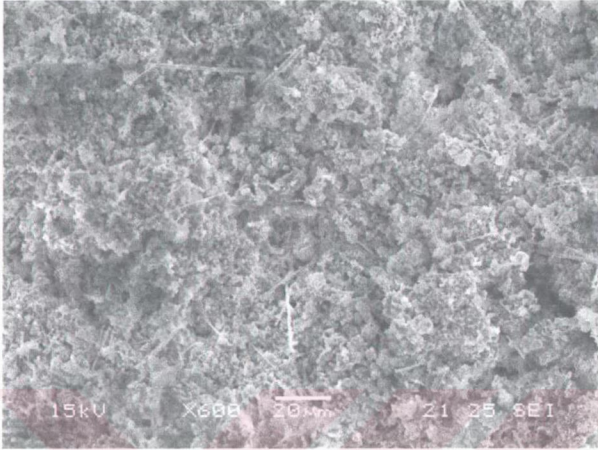


(a)

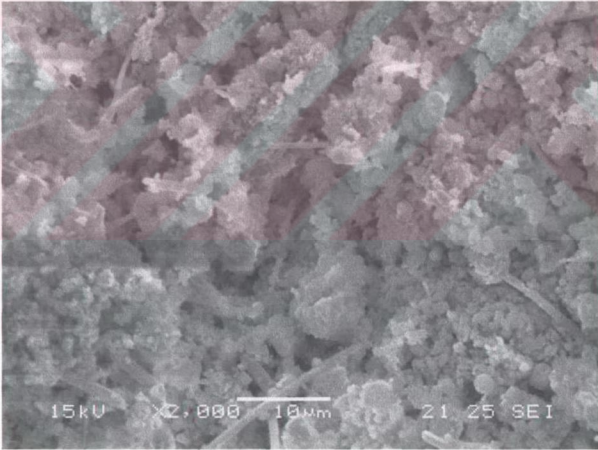


(b)

Şekil 5.18. 1375 °C'de 4 saat KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin SEM görüntüleri (a) 600X (b) 2000X

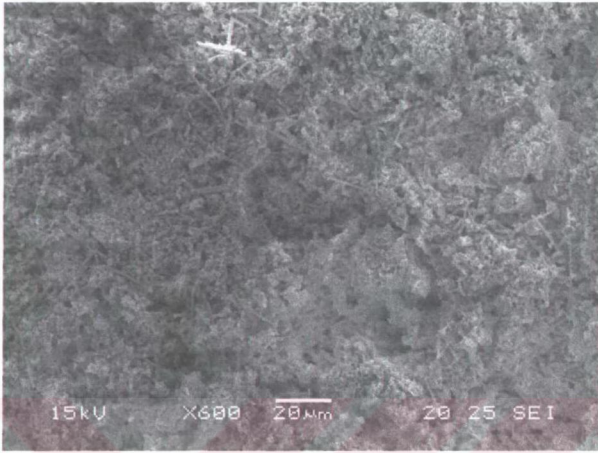


(a)

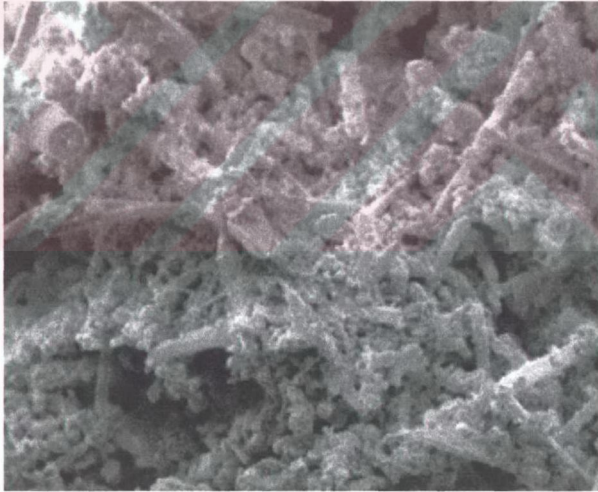


(b)

Şekil 5.19. 1400 °C'de 4 saat KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin SEM görüntüleri (a) 600X (b) 2000X

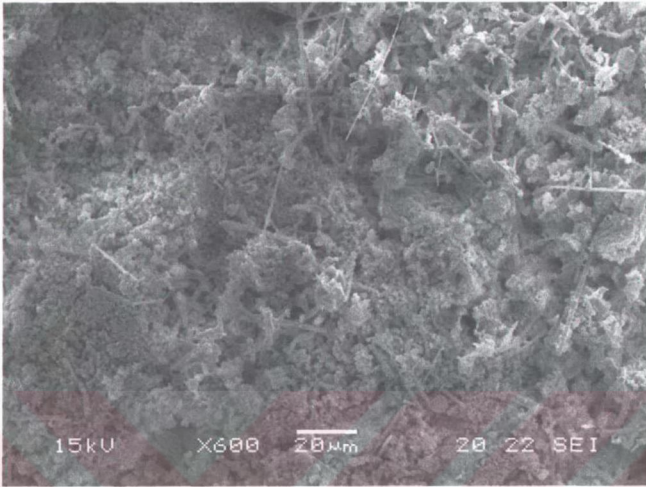


(a)

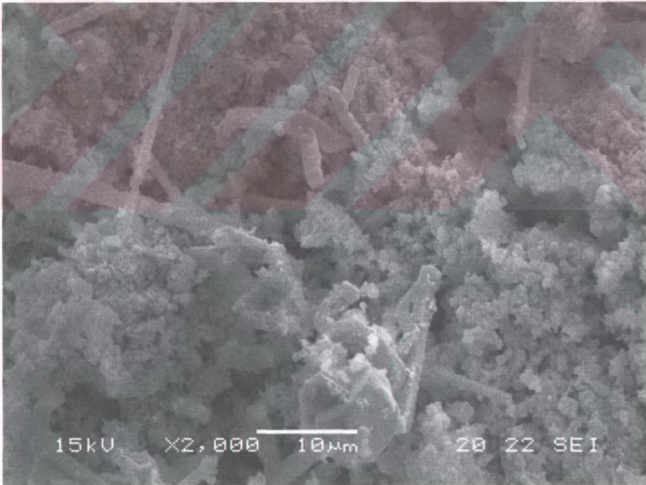


(b)

Şekil 5.20. 1375 °C'de 8 saat KTİN işlemine tabi tutulmuş numunenin SEM görüntüleri (a) 600X (b) 2000X



(a)



(b)

Şekil 5.21. 1400 °C'de 8 saat KTIN işlemine tabi tutulmuş numunenin SEM görüntüleri (a) 600X (b) 2000X

### 5.4.2. EDX Analizleri

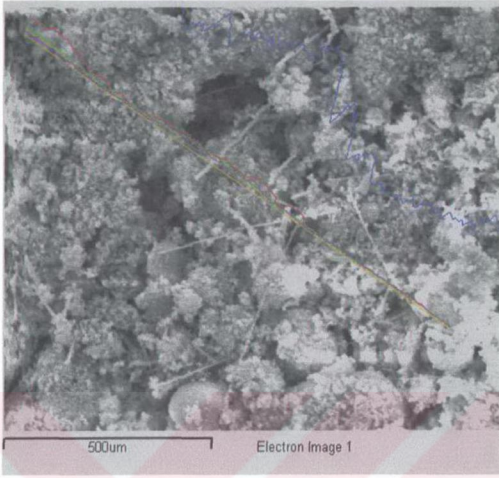
4 ve 8 saat süreli yapılan karbo-termal indirgeme ve nitrüleme sonucu elde edilen dönüşüm numunelerinin SEM analizleri ile morfolojik yapıları incelenmiştir. Aynı numunelere SEM mikroyapı görüntüsü üzerinde lineer analiz yapılarak elementlerin doğrusal bir çizgi üzerindeki dağılımları ve aynı bölge içerisinde geneli temsil eden bir alanın elementsel dağılımı belirlenmiştir.

#### 5.4.2.1. Elementlerin lineer analiz dağılımları

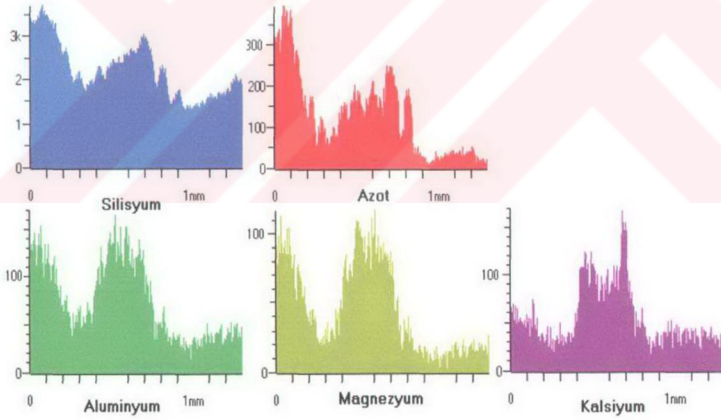
1350 °C 'de 4 saat süreli KTİN sonrası yumru parçaların çok olması ve fiber yapının ise az olması SEM analizlerinde tespit edilmişti. Aynı bölgede 1 mm 'lik bir çizgi boyunca yapılan analiz neticesinde ortaya çıkan elementlerin pikleri incelendiğinde genel yapıda Si ve N 'nin etkin olduğu gözlemlenmektedir. Yapı içerisinde bulunan Mg, Al ve Ca 'nın ise yapıda oksijen ile birleşerek oksit bileşikler oluşturması sonucu yapıda kalmış olabileceği üzerinde durulmuştur. Bu bileşiklerin varlığı zaten hammadde olarak kullanılan SiO<sub>2</sub> 'nin karakterizasyonu esnasında da ortaya konulmuştur. Çizgisel boyda Si en etkin elementdir. Özellikle 0.5 mm civarında Al, Mg ve Ca elementleri varlığı gözlemlenmiştir. 1375 °C 'de 4 saat süreli deneyde lineer analiz boyunun 0.4 mm 'lik bölüme denk düşen kısımlarında oksijen piklerinin oluşumu görülmüştür. Bu pikler Si ve N pikleri ile uyumluluk göstermektedir. XRD analizinde Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O fazlarına ait piklerin fazlalığı çıkan sonucun doğru olduğunu göstermektedir. 1400 °C 'de 4 saat süreli deneyde lineer boyun 0.4 ve 1 mm 'lik bölümlerinde Ca pikleri de bulunmaktadır. Bu durum XRD analizinde ortaya çıkan Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O fazının dışında bir fazın bulunabileceği düşünülmüş, EDX sonuçları ise bu düşüncenin doğruluğunu ispatlamıştır. Fazın, silikat minerallerinden camsı ve triklinik kafes yapısına sahip vollastonit (CaSiO<sub>3</sub>) olduğu anlaşılmıştır. Bu yapı bütün sıcaklık değerleri ve sürelerinde düşük miktarda varlığını korumuştur.

8 saat süreli 1375 ve 1400 °C sıcaklıklarında elde edilen dönüşüm numunelerinin genel formu Si ve N üzerinde oluşan piklerdir. Vollastonit varlığı özellikle 1375 °C 'de lineer boyun 0.2mm 'sinde kendini göstermiştir.



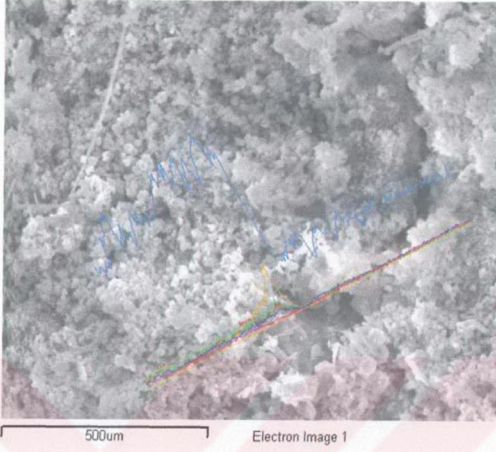


(a)

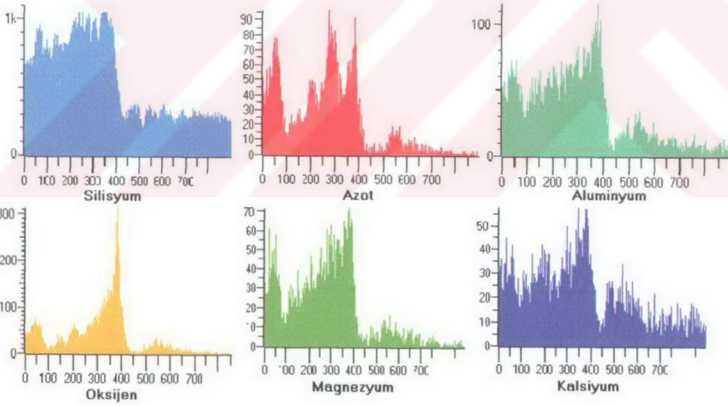


(b)

Şekil 5.22. 1350 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile KTİN (a) SEM mikroyapı görüntüsü üzerinde lineer analiz sonuçları (b) Elementlerin lineer analiz dağılımları

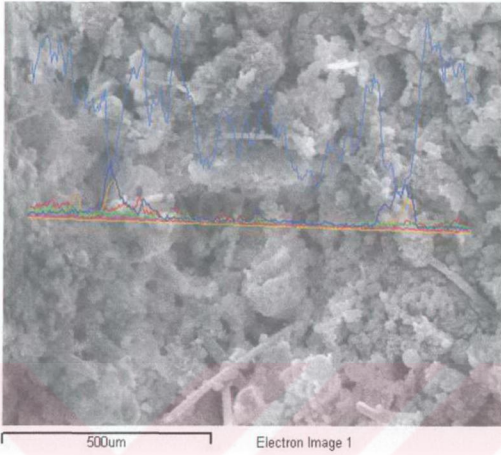


(a)

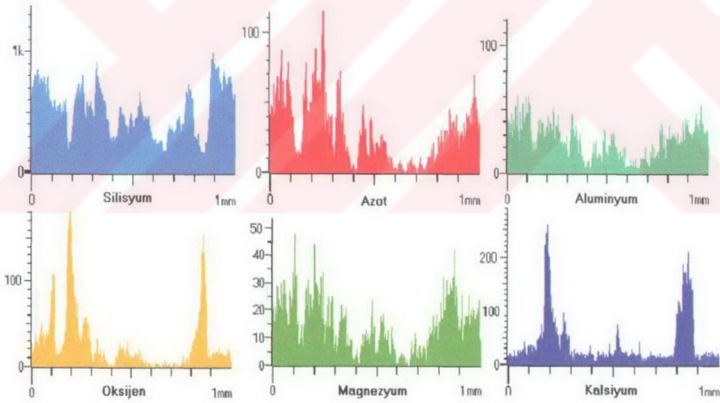


(b)

Şekil 5.23. 1375 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile KTİN (a) SEM mikroyapı görüntüsü üzerinde lineer analiz sonuçları (b) Elementlerin lineer analiz dağılımları

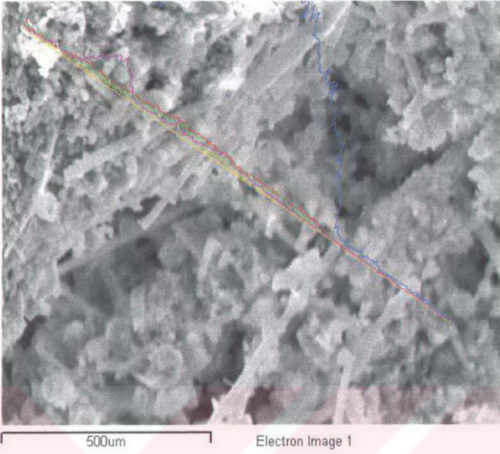


(a)

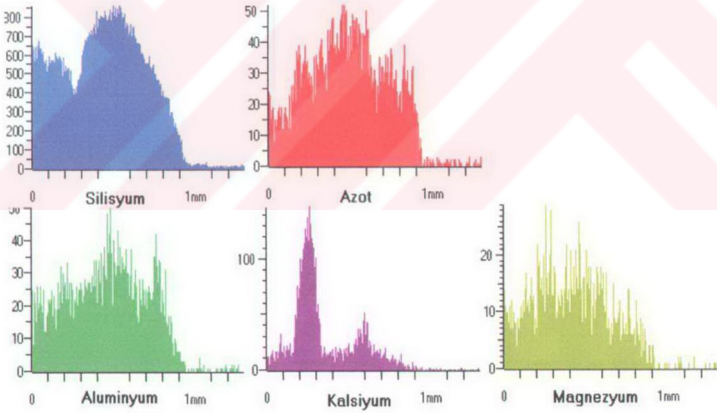


(b)

Şekil 5.24. 1400 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile KTİN (a) SEM mikroyapı görüntüsü üzerinde lineer analiz sonuçları (b) Elementlerin lineer analiz dağılımları

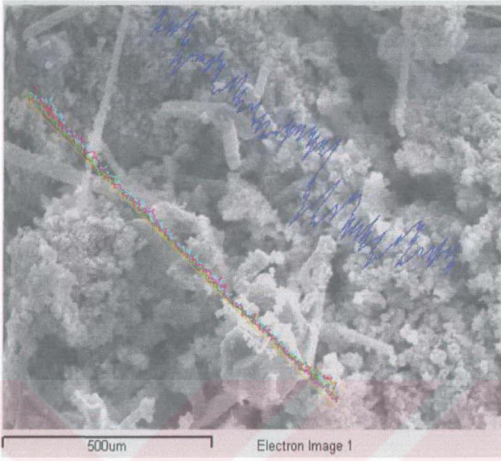


(a)

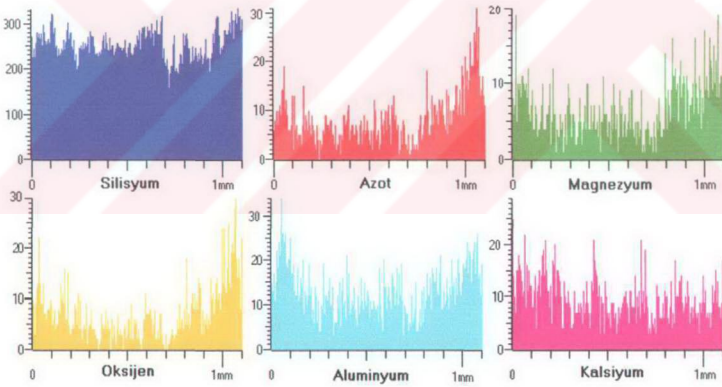


(b)

Şekil 5.25. 1375 °C sıcaklıkta 8 saat süre ile KTİN (a) SEM mikroyapı görüntüsü üzerinde linear analiz sonuçları (b) Elementlerin linear analiz dağılımları



(a)



(b)

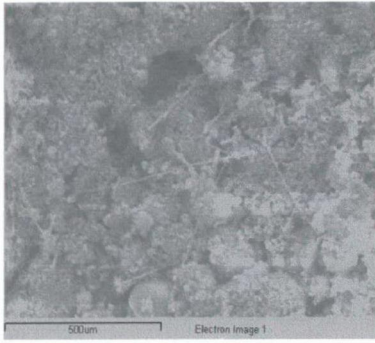
Şekil 5.26. 1400 °C sıcaklıkta 8 saat süre ile KTİN (a) SEM mikroyapı görüntüsü üzerinde lineer analiz sonuçları (b) Elementlerin lineer analiz dağılımları

### 5.5.2. Elementlerin noktasal analiz diyagramları

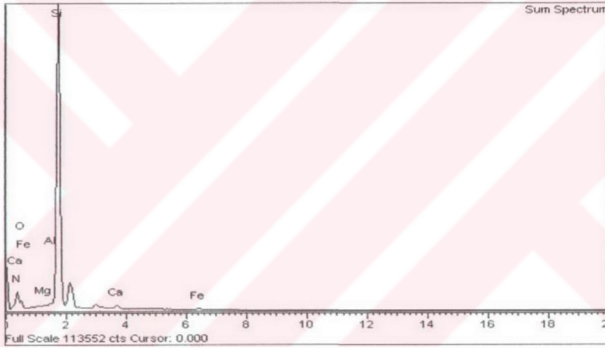
4 ve 8 saat süreli yapılan karbo-termal indirgeme ve nitrüleme sonucu elde edilen temsil etmektedir. Sonuçların hepsinden anlaşılacağı gibi sistemde herhangi bir şekilde karbon karası bulunmamaktadır. Yapıda mevcut olan Silisyumun büyük bir bölümü azot ile bağlanmıştır. 4 saat süreli deneylerde oksijen dönüşüm numunelerinin hepsinde noktasal analiz gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri analizin gerçekleştirildiği alanı oranının fazla olması XRD analizinde görülen MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO ve Vallostonit ile açıklanabilir. Ayrıca sistemdeki S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O oksijenin diğer bağlandığı bileşiktir. Bu tip oksitlerin sistemde kalıntı olarak bulunması, bu tozdan üretilecek parçalar için bazı avantajlar ve dezavantajlar sağlamaktadır. Avantaj olarak seramik parçanın gözenek miktarını azaltırken, yoğunluğu ve tokluğu artırmaktadır. Dezavantajı ise seramik parçanın tane sınırlarında oluşturdukları camsi yapı ile yüksek sıcaklıklarda mukavemeti düşürmektedir.

XRD analiz sonuçlarına ve SEM görüntülerine göre numunelerin hepsinde Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dönüşümünün sağlandığı görülmüştür. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dönüşümünün en verimli hali 8 saat süreli deneylerde ortaya çıkmıştır. Tabii sıcaklığın dönüşüm üzerindeki etkisi yadsınamaz bir gerçektir. Sürelere göre yapılan karşılaştırmalar her zaman 1400 °C 'de çok daha iyi sonuçların elde edildiğini göstermiştir. SEM görüntüleri bunu çok net bir şekilde göstermektedir. Özellikle α- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oluşumunda sıcaklığa bağlı olarak uzun deney süreleri büyük önem taşımaktadır.

Noktasal analizler incelendiğinde sonuçların literatürdekilerden en büyük farkının kalıntı oksitlerin azlığı olduğu anlaşılmaktadır. Bunun sebebi kullanılan başlangıç malzemesinin %98 civarında SiO<sub>2</sub> 'den oluşmasıdır.



(a)

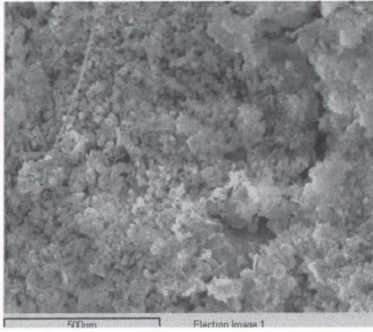


(b)

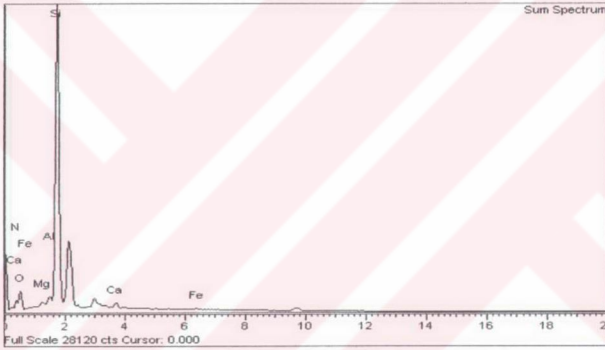
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
N K	22.13	0.1898	38.28	0.36	50.95
O K	15.94	0.3118	16.78	0.40	19.55
Mg K	0.28	0.8370	0.11	0.02	0.08
Al K	0.11	0.9461	0.04	0.02	0.03
Si K	132.11	0.9983	43.44	0.30	28.83
Ca K	2.23	0.9159	0.80	0.03	0.37
Fe K	1.40	0.8120	0.56	0.05	0.19
Toplam			100.00		100

(c)

Şekil 5.29 1350 °C'de 4 saat KTİN işlemi gören numunenin geneli temsil eden bir alanın nokta analizi (a) Geneli temsil eden alanın görüntüsü 2000X (b) Numunenin noktasal analiz diyagramı (c) Elementer analiz



(a)



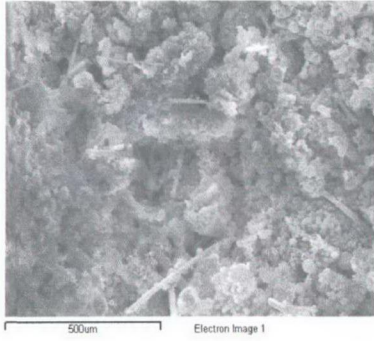
(b)

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
N K	9.23	0.1733	21.23	0.89	29.70
O K	32.49	0.4335	29.84	0.64	36.56
Mg K	1.26	0.8198	0.61	0.05	0.49
Al K	1.52	0.9233	0.66	0.06	0.48
Si K	111.75	0.9726	45.76	0.63	31.93
Ca K	2.87	0.9124	1.25	0.07	0.61
Fe K	1.34	0.8161	0.65	0.13	0.23
Totals			100.00		100.00

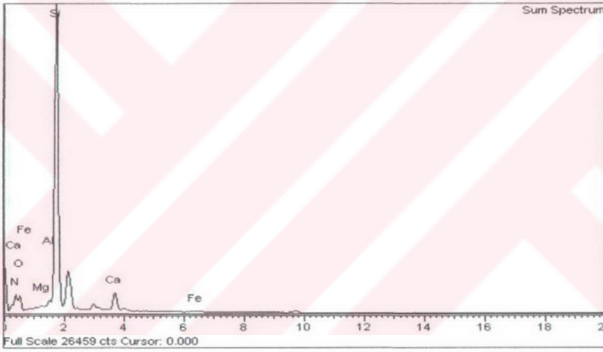
(c)

Şekil 5.29 1375 °C'de 4 saat KTIN işlemi gören numunenin geneli temsil eden bir alanın noktasal analizi (a) Geneli temsil eden alanın görüntüsü 2000X (b) Numunenin noktasal analiz diyagramı (c) Elementer analiz





(a)

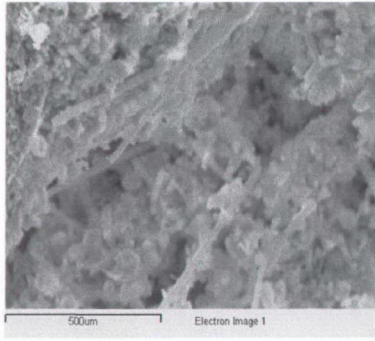


(b)

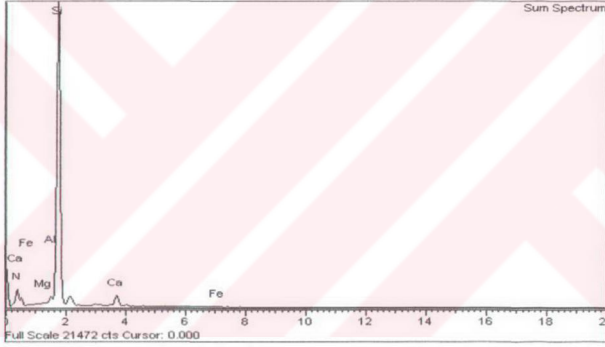
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
N K	16.39	0.1638	29.16	0.93	40.19
O K	27.72	0.3457	23.37	0.79	28.19
Mg K	0.72	0.8118	0.26	0.05	0.20
Al K	1.33	0.9220	0.42	0.05	0.30
Si K	140.65	0.9765	41.98	0.67	28.86
Ca K	13.73	0.9221	4.34	0.10	2.09
Fe K	1.34	0.8127	0.48	0.10	0.17
Toplam			100.00		100.00

(c)

Şekil 5.29 1400 °C'de 4 saat KTİN işlemi gören numunenin geneli temsil eden bir alanın noktasal analizi (a) Geneli temsil eden alanın görüntüsü 2000X (b) Numunenin noktasal analiz diyagramı (c) Elementer analiz



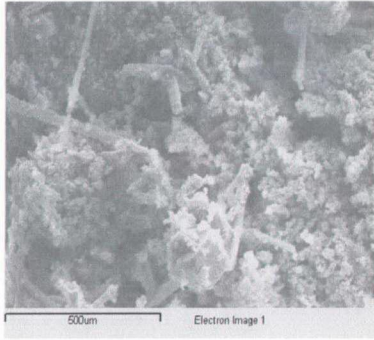
(a)



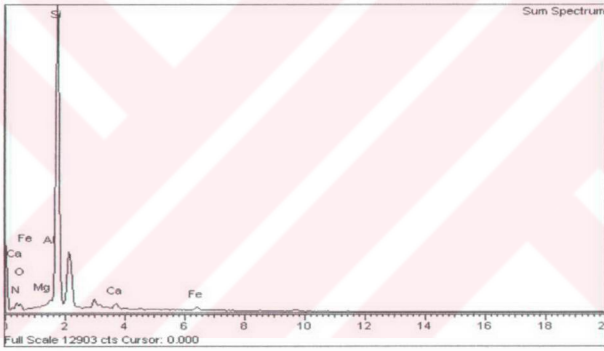
(b)

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
N K	16.97	0.1458	26.69	0.82	36.11
O K	8.87	0.3618	16.75	1.18	21.17
Mg K	0.44	0.9334	0.17	0.05	0.17
Al K	1.85	1.0299	0.66	0.06	0.32
Si K	151.89	1.0472	52.89	0.76	40.59
Ca K	6.33	0.9044	2.36	0.10	0.89
Fe K	1.06	0.8144	0.47	0.12	0.74
Totals			100.00		100.00

Şekil 5.30 1375 °C'de 8 saat KTİN işlemi gören numunenin geneli temsil eden bir alanın noktasal analizi (a) Geneli temsil eden alanın görüntüsü 2000X (b) Numunenin noktasal analiz diyagramı (c) Elementer analiz



(a)



(b)

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
N K	6.11	0.1506	25.95	1.52	38.13
O K	8.87	0.3618	15.67	1.18	20.16
Mg K	0.28	0.8774	0.21	0.08	0.17
Al K	0.64	0.9828	0.42	0.09	0.32
Si K	86.07	1.0189	54.02	1.31	39.58
Ca K	2.44	0.9033	1.73	0.12	0.89
Fe K	2.58	0.8201	2.01	0.24	0.74
Totals			100.00		100.00

(c)

Şekil 5.31. 1400 °C'de 8 saat KTİN işlemleri gören numunenin genel temsil eden bir alanın noktasal analizi (a) Genel temsil eden alanın görüntüsü 2000X (b) Numunenin noktasal analiz diyagramı (c) Elementer analiz.

### 5.6. Silisyum Nitrürün Sinterlenmesi

Silisyum nitrürlerin bilinen üstün özelliklerini elde edebilmek ancak silisyum nitrürden teorik yoğunluğuna yakın yüksek yoğunlukta blok parça elde etmekle mümkün olabilmektedir. Silisyum nitrür tozların birbirlerine sinter olabilmeleri özellikle sahip olduğu güçlü kovalen bağ yapısından dolayı önemli güçlükler içermektedir[5]. Sinterlenmeleri için çok yüksek sıcaklıklar gerekmektedir (1800 °C) fakat bu yüksek sıcaklıklarda  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Si ve  $\text{N}_2$  olarak ayrışmaya başlamaktadır[11]. Sinterleme esnasında sıvı faz oluşumunda katılan ilave elemanların etkisi büyüktür. Katkı elemanı olarak MgO,  $\text{Y}_2\text{O}$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gibi oksitler kullanılarak sıvı faz oluşumu sağlanmaktadır.

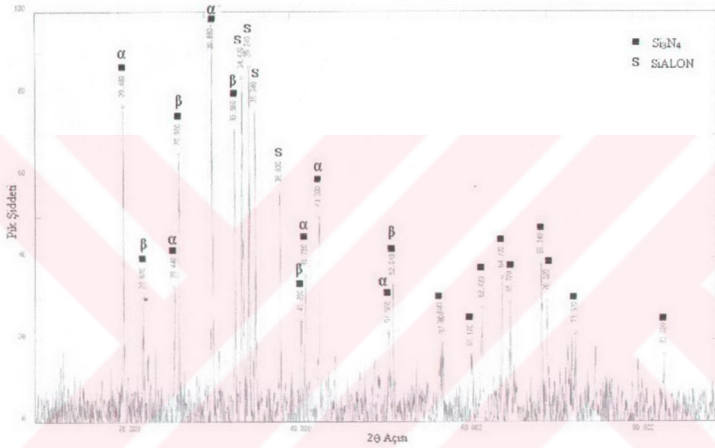
Yapılan bu çalışmada KTİN işlemi sonucunda elde edilen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozlarından 4 ve 8 saat süreli deneyler neticesinde elde edilen tozlar ayrı ayrı preslenmiştir. Preslenmeden önce ilave katkı elemanı katılmamıştır. Bunun sebebi başlangıç malzemesinde ve KTİN işlemleri sonucunda elde edilen tozların içerisinde yeteri miktarda bulunmaktadır. Presleme işlemi tek yönlü olarak yapılmış ve basınç 30 MPa olarak seçilmiştir. Presleme sonucunda elde edilen iki pelet Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği bölümüne bağlı laboratuarda bulunan atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık fırınında, azot gazı atmosferinde 1700 °C sıcaklıkta ve 1 saat süre ile sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterleme işlemi neticesinde elde edilen ürünlerin XRD ile yapıda oluşan fazlar, Optik Mikroskop ile mikroyapıları ve SEM-EDX ile elde edilen görüntülerin elementer analizleri yapılmıştır. Sinterlenen peletlerin kodları ve sinterleme koşulları Tablo 5.3. de verilmiştir.

Tablo 5.3. Peletlerin kodları ve sinterleme koşulları

Pelet No	$\text{Si}_3\text{N}_4$	Sinterleme Sıcaklığı °C	Sinterleme Ortamı
M1	4h – KTİN sonucu elde edilmiş	1700	Vakumlanmış ve Azot gazı ile doldurulmuş fırın ortamı
M2	8h – KTİN sonucu elde edilmiş		

### 5.6.1. XRD analizleri

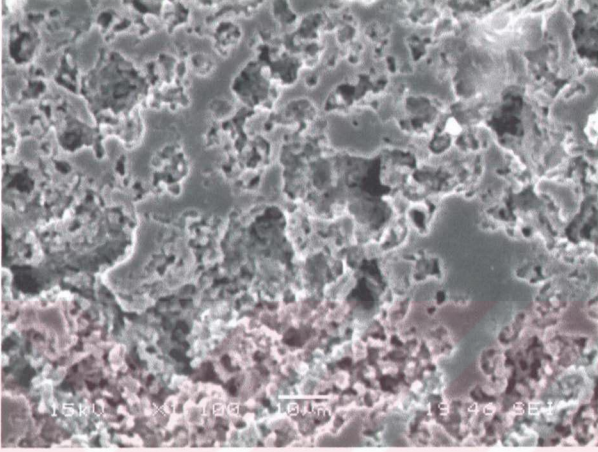
Sinterleme sonucunda elde edilen peletlerden sadece M2 peletine XRD analizi uygulanmıştır. XRD analizi sonucunda  $\alpha$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün yanında SiAlON fazının olduğu görülmüştür. Sistemde yabancı bir faz bulunmamaktadır.



Şekil 5.32. M2 peletinin XRD analizi

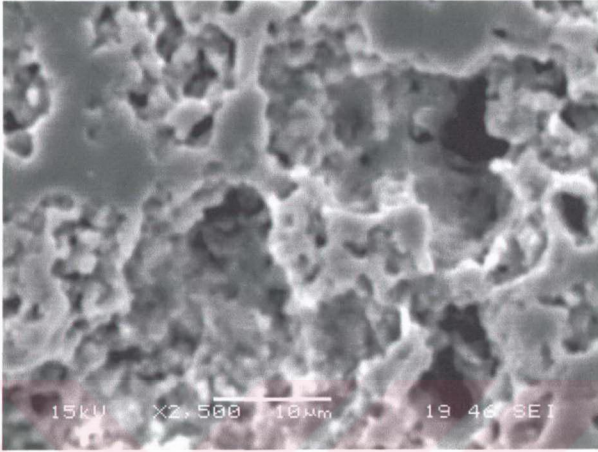
### 5.6.3. Sinterlenen $\text{Si}_3\text{N}_4$ tozunun SEM analizleri

KTİN işleme işlemi ile üretilen tozların preslenmesi ve sinterlenmesi sonucunda elde edilen M1 ve M2 peletlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde sinterlenmenin tam anlamı ile gerçekleşmediği görülmektedir. Bir kere yapıda gözenek oluşumu çok yüksek miktarda olmuştur. Bunun nedeni olarak presleme basıncının düşük olması gösterilebilir. Belli bölgelerde sinterleme olayının gerçekleştiği görülmektedir. Sinterleme M2 peletinde biraz daha yoğun gerçekleşmiş ve gözeneklilik M1 peletine göre daha olduğu görülmüştür. M1 peletinin M2 peletinden olan farkı, safsızlıkların M1'de daha fazla olmasıdır. Bunun nedeni KTİN işleminin gerçekleştirilme sürelerinden kaynaklanmaktadır.

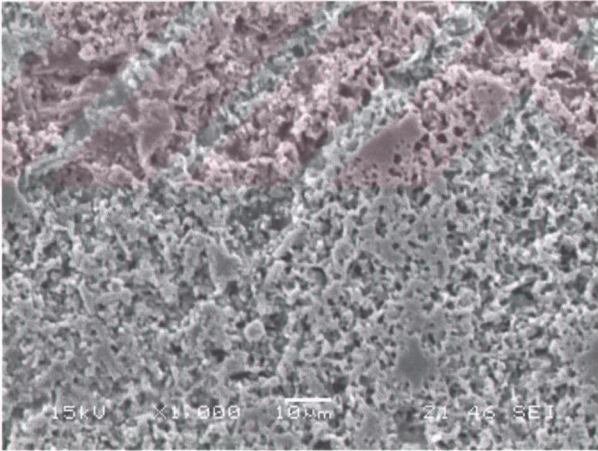


Şekil 5.33. M1 peletinin 1700 °C sinterlenmesi sonucunda elde edilen SEM görüntüsü – 1100X

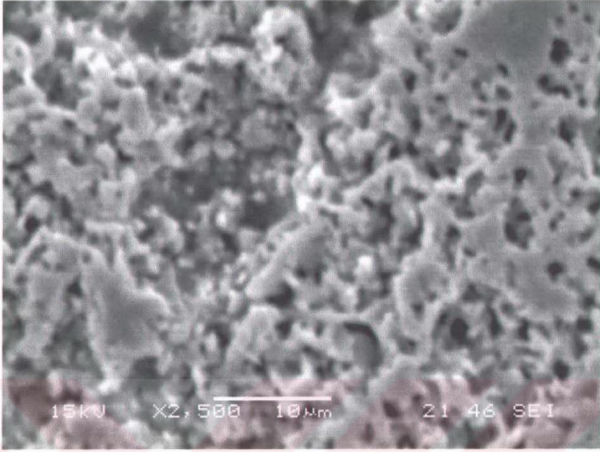
Şekil 5.33'de görüldüğü gibi genellikle sinterleme sıcaklığı olarak belirlenen sıcaklıkta tane büyümesi oluşmuştur. Tane büyümesinin oluşumu, başlangıç maddesinde var olan  $Al_2O_3$  ve  $MgO$  oksitlerinin sıvı faz oluşumuna yeterli oranda olduğu söylenebilir. Sinterlenmiş numunelerde büyük oranda porozite görülmektedir. Bilindiği gibi normal şartlar altında  $Si_3N_4$  tozlarının soğuk olarak preslenip ve sinterlenmesi sonucu istenilen yoğunluğa ve mukavemete ulaşılammaktadır. Oluşan bu gözenekli yapı tek yölü soğuk presleme sonucu meydana gelmiştir.



Şekil 5.34. M1 peletinin 1700 °C sinterlenmesi sonucunda elde edilen SEM görüntüsü – 2500X



Şekil 5.35. M2 peletinin 1700 °C sinterlenmesi sonucunda elde edilen SEM görüntüsü – 1000X



Şekil 5.36. M2 peletinin 1700 °C sinterlenmesi sonucunda elde edilen SEM görüntüsü – 2500X



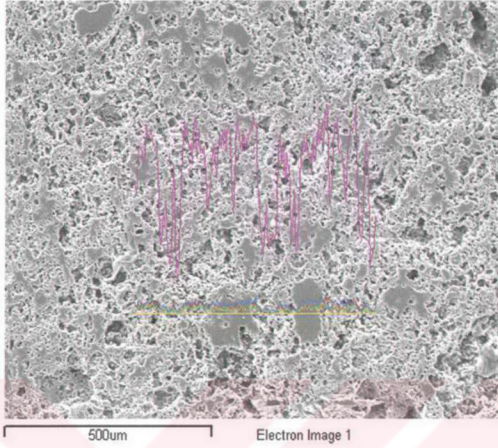
#### 5.6.4. Sinterlenen $\text{Si}_3\text{N}_4$ tozunun EDX Analizleri

Şekil 5.37 ve 5.39'da  $1700^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmiş ve parlatılmış numunelere ait SEM görüntüleri ve bu görüntülere ait belirli bir alanda yapılmış çizgisel tarama sonuçları verilmiştir. Şekil 5.41'de görüldüğü gibi üretilen SiAlON peletlerinin çok gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bununla beraber belirli bölgelerde homojen ve istenilen bir tane büyümesi gerçekleşmiştir.

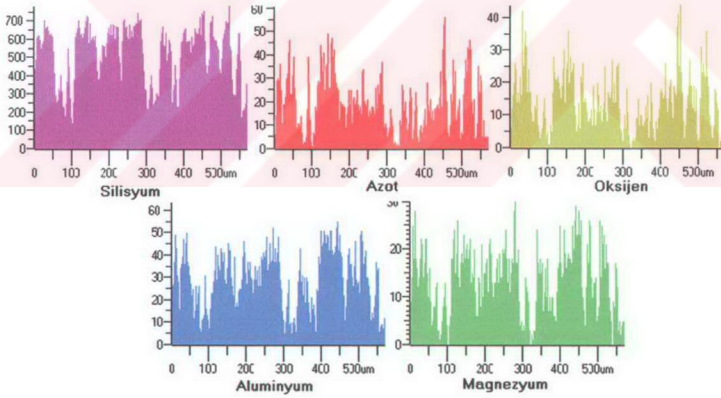
Çizgisel tarama sonuçlarına bakıldığında üretilen SiAlON içinde bulunan Si ve N elementinin homojen ve yoğun bir dağılımı görülmektedir. Özellikle düzgün sinterlenmiş yüzey alanı dikkate alındığında bu bölgelerde Si, Al ile beraber yoğunluk artışı göstermektedir.

Çizgi taramasında oluşan elementlere ait yoğunluk oranlarında ise Alüminyuma bağlı iniş ve çıkışlar gözlemlenmiştir.

Çizgisel tarama sonuçları, XRD sonuçları ile karşılaştırıldığında SiAlON fazı oluşumu numunede gerçekleşmiştir. Diğer bir ifade ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozu hiçbir ilave madde katılmaksızın, direk olarak SiAlON üretimi için kullanılabilir.

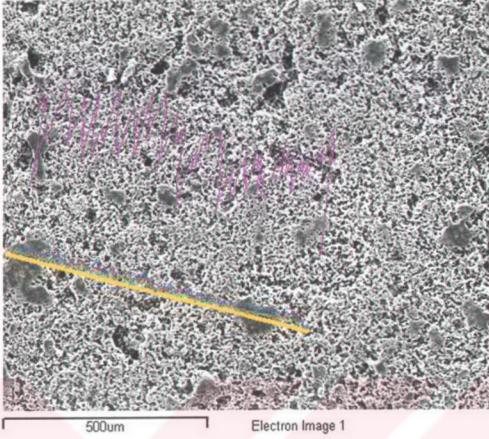


(a)

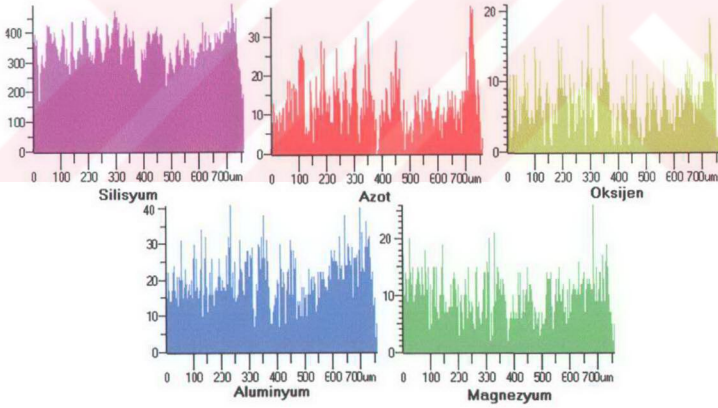


(b)

Şekil 5.37. M1 peletinin 1700 °C sinterlenmesi sonucunda elde edilen numunenin (a) SEM mikroyapı görüntüsü üzerinde lineer analiz sonuçları-250X (b) Elementlerin lineer analiz dağılımları

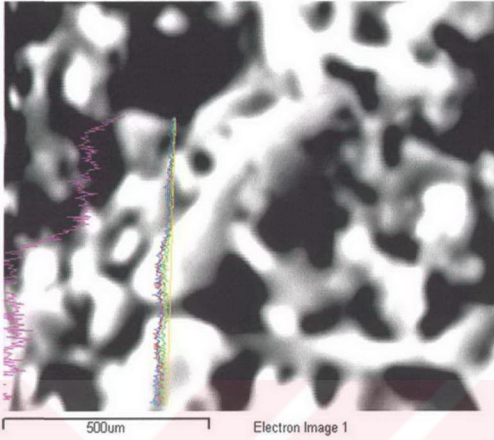


(a)

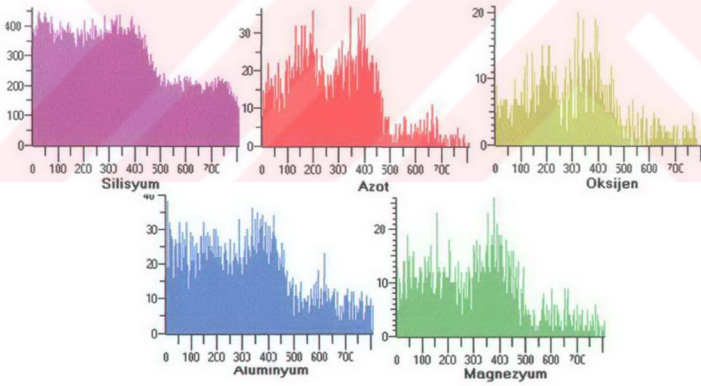


(b)

Şekil 5.38. M2 peletinin 1700 °C sinterlenmesi sonucunda elde edilen numunenin (a) SEM mikroyapı görüntüsü üzerinde lineer analiz sonuçları-250X (b) Elementlerin lineer analiz dağılımları



(a)



(b)

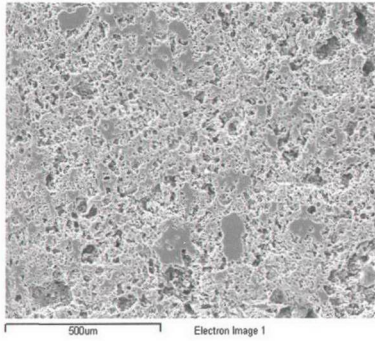
Şekil 5.39. M2 peletinin 1700 °C sinterlenmesi sonucunda elde edilen numunenin (a) SEM mikroyapı görüntüsü üzerinde lineer analiz sonuçları-7500X (b) Elementlerin lineer analiz dağılımları

### 5.6.5. Sinterlenen $\text{Si}_3\text{N}_4$ tozunun noktasal analizi

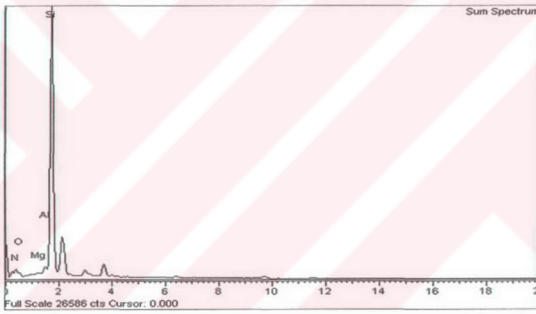
Sinterleme sonucu elde edilen numunelerin ikisinde noktasal analiz yapılmıştır. SEM görüntüleri analizin gerçekleştirildiği alanı temsil etmektedir. Sonuçların hepsinde yapıda Si, N, O, Al ve Mg varlığı gözlenmiştir. M1 peletinde O oranı 9.35 %'dir. Bu oranın fazla oluşu kullanılan tozdaki dönüşümün tam olarak sağlanamamasından kaynaklanmaktadır. M2 peletinde bu oran çok daha azdır. Çünkü bu pelet'te kullanılan tozların saflığı ve dönüşümü M1'e göre daha fazladır.

SiAlON seramiklerinin sinterlenmesinde kullanılan ilave katkı elemanlarından  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve MgO sistemde bulunmaktadır ve bunların toplam oranı 1-1.5% mertebesindedir. İlave katkı elemanı yapılmaksızın gerçekleştirilen sinterleme işleminde presleme basıncının düşük olması gözenekliliğin nedenlerinden birisi olmuştur. Sinterlemenin düzgün bir sonuç vermemesinin bir diğer nedeni ise sistemdeki oksit bileşiklerinin yetersiz kalmasıdır. Oluşturdukları sıvı faz gözeneklerin büyük olması ve tane irileşmesi nedeni ile yeterli iyi bir sinterleme sağlayamamıştır.

M1 ve M2 peletlerinin noktasal ve elementer analizleri Şekil 5.40 ve Şekil 5.41 'de verilmiştir.



(a)

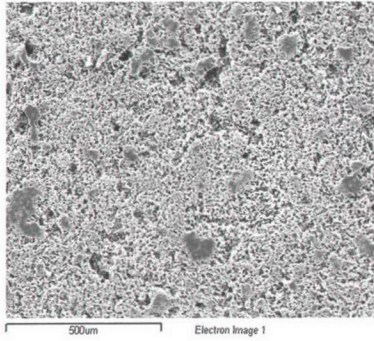


(b)

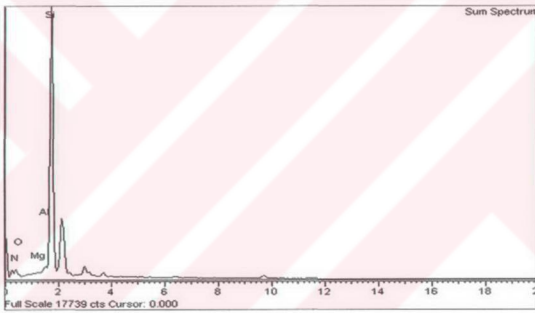
Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
N K	7.13	0.1319	21.64	1.76	33.67
O K	8.67	0.3715	9.35	0.95	12.73
Mg K	0.46	1.0085	0.18	0.07	0.16
Al K	2.92	1.0975	1.06	0.08	0.86
Si K	183.22	1.0827	67.77	1.66	52.58
Totals			100.00		100.00

(c)

Şekil 5.40. M1 peletinin 1700 °C'de azot ortamında sinterlenmesi sonucunda elde edilen numunenin, geneli temsil eden bir alanın noktasal analizi (a) Geneli temsil eden alanın görüntüsü 250X (b) Numunenin noktasal analiz diyagramı (c) Elementer analiz



(a)



(b)

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
N K	4.11	0.1172	20.42	2.97	33.80
O K	0.47	0.3543	0.77	1.53	1.11
Mg K	0.04	1.1032	0.02	0.10	0.02
Al K	1.77	1.1843	0.87	0.12	0.75
Si K	152.34	1.1393	77.92	3.13	64.32
Totals			100.00		100.00

(c)

Şekil 5.41. M2 peletinin 1700 °C'de azot ortamında sinterlenmesi sonucunda elde edilen numunenin, geneli temsil eden bir alanın noktasal analizi (a) Geneli temsil eden alanın görüntüsü 250X (b) Numunenin noktasal analiz diyagramı (c) Elementer analiz

## BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kuvars  $\text{SiO}_2$ 'den karbo-termal indirgeme ve nitrürleme metodu ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  yapıda teknolojik seramik toz üretimi ve elde edilen ürününde sinterlenmesi sonucunda elde edilen sonuçların karakterizasyonu yapılmıştır. Deneysel verilerde  $1375\text{ }^\circ\text{C} - 8$  saat için  $80\%\alpha - 20\%\beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  elde edilmiştir.  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ise bu oranlar zamana bağlı olarak  $5\%$  civarında  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  lehine artış göstermektedir. Üretilen toz  $30\text{ Mpa}$  basınç altında preslenip sinterlenmiş ve sinterlenen numunenin karakterizasyonu yapılmıştır. Elde edilen bulguların dikkate alınarak ve çalışmanın sonuçlarının daha ilerki aşamalara taşınabilmesi için aşağıdaki öneriler verilmiştir.

- Kuvars  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tipi seramik toz üretimi için uygun bir başlangıç malzemesidir. Bu çalışmada en iyi dönüşüm  $8$  saat süreli KTİN işlemi neticesinde ulaşılmıştır. Daha uzun süreli deney süreleri sonuca olumlu olarak yansiyabilir.
- $\text{SiO}_2 - \text{C}$  karışımının  $\text{Si}_3\text{N}_4$  üretimi için ideal deney sıcaklığı yaklaşık  $1375-1400\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklığın KTİN işleminde  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar çalışılabilir.
- Bu çalışmada  $\text{SiO}_2$  içerisine karıştırılan karbon karası için stokiometrik oranın  $4$  katı seçilmiştir. Bu oran değiştirilerek farklı katlar denenebilir.
- Azot akış hızı  $1000\text{ ml/dak}$  olarak uygulanmıştır. Bu değer fazlaştırmak ve aynı zamanda tüp içindeki azot basıncını sağlayacak ekipmanlar vasıtası ile daha yoğun bir nitrürleme işlemi yapabilir.
- $1400\text{ }^\circ\text{C} - 8$  saat süreli KTİN işlemi neticesinde  $83\%\alpha - 17\%\beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  elde edilmiştir. Ticari olarak kullanılan  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'de ise bu oran  $95\%\alpha - 5\%\beta$



şeklinde. Bu değerler dikkate alındığında üretim prosesinin optimizasyonu sağlanabilir. Ayrıca ticari olarak piyasada bulunan toz ile üretilen tozun karakterizasyonları açısından karşılaştırılmaları yapılabilir.

- $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün sinterlenmesinde kullanılması gereken sinterleme basıncı 30Mpa'nın 3 veya 4 katı daha büyük seçilirse istenen yoğunluğa daha kolay ulaşılabilir.
- Sinterleme işlemi farklı süreler ve sıcaklıklarda denenebilir.



## KAYNAKLAR

- [1] ARIK, H., : “Sepiyolitten Karbo-Termal İndirgeme ve Nitrürleme Yoluyla Silisyum Nitrür ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) Seramik Tozu Üretimi Parametrelerinin Araştırılması”, Gazi Üniversitesi – Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs 1996, s.3-36
- [2] KUŞKONMAZ, N., : “Pirinç Kabuğundan Silisyum Nitrür Tozunun Sentezi”, Doktora, İstanbul Teknik Üniversitesi – Fen Bilimleri Enstitüsü, Eylül 1993, 1-33
- [3] ARIK, H.ve SÜLEYMAN, S., : “Silisyum Nitrür Tipi Seramiklerin Üretilmesi ve Mekanik Özellikleri”, I. Ulusal Toz Metalurjisi Konferansı, Gazi Üniversitesi – ANKARA, 16-17 Eylül 1996
- [4] ERTUĞ, B., ADDEMİR, O., : “Hegzagonal Bor Nitrür Seramik Tozlarının Temel Endüstriyel Üretim Yöntemleri”, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi,
- [5] KURT, T., : “Diyomit’ten Karbo-Termal İndirgeme ve Nitrürleme Yoluyla Silisyum Nitrür ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) Seramik Toz Üretimi”, Gazi Üniversitesi – Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eylül 2002,
- [6] KUŞHAN, Ş.R., : “ $\text{Si}_3\text{N}_4$  Başlangıç Tozlarının  $\alpha$ -SIALON Seramiklerinin Mikroyapısına Etkisi”, Anadolu Üniversitesi – Fen Bilimleri Enstitüsü, Eylül 2000, 1-41
- [7] ARIK, H., : “Synthesis of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  by the carbo-thermal reduction and nitridation of diatomite”, Journal of the European Ceramic Society, 2003

[8] SAYGINER, A.S., : “Pirinç Kabuklarından Karbotermik Redüksiyon ve Nitrüleme Yöntemiyle SiC- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Seramik Kompozit Tozu Sentezi”, İstanbul Teknik Üniversitesi – Fen Bilimleri Enstitüsü, Ekim 1995,1-19

[9] SİLAN, M., : “Pressureless Sintering of Silicon Nitride With Yttrium Oxide and Aluminum Oxide As Sintering Additives”, Middle East Technical University, Temmuz 1993, 5-8

[10] ŞAHİN, F.Ç., : “Kaolenden Karbotermal Redüksiyon ve Nitrüleme ile Sinterlenebilir β-Sialon Tozlarının Sentezi”, İstanbul Teknik Üniversitesi – Fen Bilimleri Enstitüsü, Ekim 1997, 1 – 44

[11] MAZZONI, A. D., AGLIETTI, E. F., : “Mechanism of the carbonitriding reactions of SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> minerals in the Si-Al-O-N system”, 1998

[12] QIU, J.Y., TATAMI, J., ZHANG, C., KOMEYA, K., MEGURO, T., ve CHENG, B., : “Influence of starting material composition and carbon content on the preparation of Mg-α SiAlON powders by carbothermal reduction-nitridation”

[13] GÖKÇE, S., : “Sert Metal Bileşiklerinin Üretimi Dersi Ödevi”, İstanbul Teknik Üniversitesi - Fen Bilimleri Enstitüsü - Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Nisan 2002

[14] KINIKOĞLU, S., : “İleri Teknolojik Seramik Malzemeler”, Yıldız Teknik Üniversitesi , s.25-29, 1993

[15] WEIMER, A.W., : “Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing”, s.389, 392-399, 401,403

[16] YÜCEL, O., : “Sert Metal Bileşiklerinin Üretimi Ders Notları”, İTÜ Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Y.Lisans, s.12,14, 2002

[17] KUŞKONMAZ, N., TOY, Ç., O, ADDEMİR ve TEKİN, A., : “Karbotalmal Redüksiyon ve Nitrüleme ile  $Si_3N_4$  Seramik toz Sentezini Etkileyen Parametreler”, 7. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt I., s.587-599, Ankara, 4-8 Mayıs 1983

[19] GÜNAY, V., : “ $Si_3N_4$  Seramiklerinin Sinterlenmesi”, 7. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt I., s.717-721

[19] DODD, J.W., TONGE K.H., : ”Termal Yöntemler”, Gazi Üniversitesi – Fen Edebiyat Fakültesi – Kimya Bölümü, Ankara 1997, 7-10

[20] KURT, A.O. ve DAVIES J., : “Synthesis of  $Si_3N_4$  using sepiolite and various sources of carbon”, Journal of Material Science, 36, 5895-5901, 2001

[21] KUŞKONMAZ, N., TOY, Ç., O, ADDEMİR ve TEKİN, A., : “ $Si_3N_4$ ’ün Karbotalmal Sentezi Sırasında Oluşan Viskir Morfolojisinin İncelenmesi”, 7. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt I., s.625-634, 4-8 Mayıs 1983

[22] Krest’an, J., Sajgalik, P., Panek, Z., : “Carbothermal reduction and nitridation of powder pyrophyllite raw material”, Journal of the European Ceramic Society 24, 791-796, 2004

[23] ARIK, H., ABİR, Ç., : ”Sepiyolitten Karbo-Termal İndirgeme Ve Nitrüleme (KTİN) İle  $Si_3N_4$  Eldesinde Safsızlıkların  $\alpha$ - $\beta$ - $Si_3N_4$  Dönüşüm Oranlarına Etkisi”, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 11, (2), 73-86, 1996

[24] ÖZKÖK, Ö., : ”  $\alpha$ - $Si_3N_4$  İçeren Alüminyum Matrisli Kompozit malzeme üretimi ve özelliklerinin araştırılması”, Gazi Üniversitesi – Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2004

[25] ARIK, H., : “Kaolinden Karbo-Termal İndirgeme ve Nitrürleme Yöntemiyle  $\beta$ -Sialon Tipi Teknolojik Seramik Toz Üretimi”, Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü, Ankara, 2003



## ÖZGEÇMİŞ

24.03.1978 tarihinde Ankara 'da doğdu. İlk ve orta öğretimini Ankara 'da tamamladı. Ankara Gazi Endüstri Meslek Lisesinin Metal İşleri Bölümünden 1994 yılında mezun oldu. 2 yıl sonra Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Karabük Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümünü kazandı. 2000 yılında mezun oldu ve aynı yıl Gölcük Mesleki Eğitim Merkezinde Metal Öğretmeni olarak asli görevine başladı. Gölcük Mesleki Eğitim Merkezindeki görevini halen sürdürmekte olup, aynı zamanda Halk Eğitim Merkezi bünyesinde ve yine Mesleki Eğitim Merkezi bünyesinde verilen bilgisayar kurslarında eğitimlik, Ford-Otosan Gölcük fabrikasında kalite ve kaynak yöntemleri üzerine eğitimler vermektedir.