

**KARBOTERMAL SENTEZLEME METODU İLE  
ELDE EDİLEN SİLİSYUM OKSİ NİTRÜR  
TOZUNDAN 0'-SiAlON ÜRETİMİ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Berna AVDAN**

**Eskişehir, 2018**

**KARBOTERMAL SENTEZLEME METODU İLE ELDE EDİLEN SİLİSYUM  
OKSİ NİTRÜR TOZUNDAN 0'-SiAlON ÜRETİMİ**

**Berna AVDAN**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Semra KURAMA**

**Eskişehir**

**Anadolu Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Eylül 2018**

*Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1706F391 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.*

## ÖZET

### KARBOTERMAL SENTEZLEME METODU İLE ELDE EDİLEN SİLİSYUM OKSİ NİTRÜR TOZUNDAN O'-SiAlON ÜRETİMİ

Berna AVDAN

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eylül 2018

Danışman: Prof. Dr. Semra KURAMA

$Si_2N_2O$ ; düşük ısı iletkenliği, hava mükemmel oksidasyon direnci, yüksek eğilme mukavemeti ve düşük dielektrik sabiti ve kaybını koruyabilen gelişmiş bir mühendislik malzemesi olarak silikon-oksijen-azot sisteminde önemli bir bileşiktir. Bu mükemmel özelliklere sahip olan  $Si_2N_2O$ , çeşitli uygulamalarda umut verici bir adaydır. Örneğin, çubuk benzeri morfoloji veya fiber içeren tozlar, mühendislik materyal matrisinde kırılma tokluğunun takviyesinde fayda sağlayacaktır. Aksine, düşük en-boy oranı olan tozlara göre düşük dielektrik sabiti ve kaybı gerektiren alanlarda kullanım için daha uygun olacaktır. Burada, morfoloji kontrollü  $Si_2N_2O$  tozlarının sentezinin, daha da geliştirilmesi ileri teknoloji alanında genişletilmiş uygulamalarını önemli derecede etkilemektedir. Son zamanlarda karbon nano katmanlarla yüzey kaplı inorganik parçacıklardan oluşan çekirdek-kabuk yapılandırılmış tozlar konusunda çalışmalar görülmektedir. Bu tozlar inorganik parçacık yüzeyleri üzerindeki organik polimerlerin yerinde polimerleştirilmesi, ardından düşük sıcaklıkta piroliz yoluyla sentezlenmesi şeklinde yapılmaktadır. Önerilen bu projede, karbotermal sentez yöntemi kullanılarak silikon oksinitrit tozu üretimi sağlanmıştır. Böylece, yüksek sıcaklık uygulamaları için O'SiAlON seramiklerin üretiminde ince ve saf toz kullanılmıştır. Bu yöntem O'-SiAlON için kullanılacak başlangıç tozlarının ekonomik ve kolay bir şekilde üretilmesinde yararlı olacaktır.

**Anahtar Sözcükler:**  $Si_2N_2O$ , Karbotermal sentez, O'SiAlON, Mekanik özellikler

## ABSTRACT

### O'-SiAlON PRODUCTION FROM SILICON OXYNITRIDE POWDER OBTAINED BY CARBOTHERMAL SYNTHESIS METHOD

Berna AVDAN

Department of Materials Science and Engineering  
Anadolu University, Graduate School of Sciences, September 2018

Supervisor: Prof. Dr. Semra KURAMA

Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O is a significant compound in silicon–oxygen–nitrogen system, as an advanced engineering material which can keep low thermal conductivity, excellent oxidation resistance in air, high flexural strength, and low dielectric constant and loss. Having these excellent properties, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O has been a promising candidate in varied applications. For example, the powders with rod-like morphology or fiber will benefit the reinforcement of fracture toughness in engineering material matrix. On the contrary, the powders with low aspect ratio will be more suitable to use in areas requiring relative low dielectric constant and loss. Herein, synthesizing morphology-controllable Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O powders crucially affects their further development and extended applications. Recently, core-shell structured powders composed of inorganic particles that were surface coated with carbon nano layers were reported. These powders were synthesized through in situ polymerization of organic polymers on inorganic particle surfaces followed by low temperature pyrolysis. By using carbothermal method production of silicon oxynitride powder had been achieved. Therefore, fine and pure powder had been used for production O'-SiAlON ceramics for high temperature application. This method will be useful for production of procure powders for O'-SiAlON as economically and easy.

**Keywords:** Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, Carbothermal synthesis, O'-SiAlON, Mechanical properties

## TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca tez çalıŐmalarımnda bana yardımcı olan, kendisini başarıları ile örnek aldığım değerli hocam Prof. Dr. Semra KURAMA'ya,

Deneysel çalıŐmalarımnda bana tez danışmanım kadar teorik ve deneysel bilgileri ile yol gösteren değerli hocam Doç. Dr. Erhan AYAS'a,

Eđitim hayatım boyunca maddi ve manevi olarak desteđini hiç esirgemeyen, motivasyonum dűŐtűđűnde bana destek olarak yeniden çaba gűstermemi sađlayan ve her zaman bana anlayıŐ gűstererek yanımda olan sevgili aileme sonsuz teŐekkűrlerimi sunarım.

Berna AVDAN

Eylűl, 2018

## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....

Berna AVDAN

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI .....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI .....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. SİLİSYUM NİTRÜR (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) ESASLI SERAMİK MALZEMELER.....	3
2.1. Silisyum Nitrür Seramik Malzemeler.....	3
2.1.1. Silisyum nitrür malzemelerin yapısı.....	3
2.2. SiAlON Seramikleri.....	5
2.2.1. α-SiAlON seramikler.....	5
2.2.2. β-SiAlON seramikler.....	6
2.2.3. α-β faz dönüşümü.....	7
2.2.4. α/β kompozit seramikler.....	9
2.2.5. O'-SiAlON seramikler.....	9
2.2.5.1. O'-SiAlON seramiklerin oksidasyon davranışı.....	10
3. KARBOTERMAL SENTEZLEME METODU.....	13
3.1. Karbotermal Sentezleme Yönteminde Etkili Olan Parametreler .....	15
3.1.1. C/SiO <sub>2</sub> molar oranının etkisi.....	15
3.1.2. Nitrürlenme sıcaklığı.....	15
3.1.3. Nitrürlenme süresi.....	15
3.1.4. Safsızlıkların etkisi.....	16
3.2. Karbotermal Redükleme ve Nitrürlenme Yöntemiyle Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Toz Üretiminin Termodinamik Olarak İncelenmesi.....	16
4. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....	18
5. AMAÇ ve ÖNEM.....	19

<b>6. DENEYSSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>20</b>
<b>6.1. Kompozisyon Tasarımı.....</b>	<b>20</b>
<b>6.2. Başlangıç Tozlarının Hazırlanması.....</b>	<b>23</b>
6.2.1. Düşük C/SiO <sub>2</sub> oranında (<10) kompozisyonun hazırlanması.....	23
6.2.2. Yüksek C/SiO <sub>2</sub> (>10) oranında kompozisyonun hazırlanması.....	23
6.2.3. SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C kompozisyonunun hazırlanması.....	23
6.2.4. Metalik Si ve Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kompozisyonunun hazırlanması.....	24
<b>6.3. Hazırlanan Kompozisyonların Yüksek Sıcaklık Fırınında Nitrülenmesi İşlemi.....</b>	<b>24</b>
<b>6.4. Faz Analizleri.....</b>	<b>25</b>
<b>6.5. FTIR Analizleri.....</b>	<b>26</b>
<b>7. DENEYSSEL SONUÇLAR.....</b>	<b>27</b>
7.1. Nitrülenen Numunelerin Faz Analizi.....	28
7.2. FTIR Analizleri.....	33
<b>8. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>38</b>
<b>KAYNAKÇA.....</b>	<b>40</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>44</b>



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
<b>Çizelge 3.1.</b> Sentezleme ile değişik $\text{Si}_3\text{N}_4$ üretim yöntemleri .....	13
<b>Çizelge 6.1.</b> Kullanılan başlangıç tozları, ticari isimleri ve içerdikleri fazlar.....	20
<b>Çizelge 6.2.</b> Numunelere uygulanan sıcaklık ve süre parametreleri.....	25

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. $\alpha$ (trigonal, P31c uzay grubu) ve $\beta$ (hegzagonal, P6 <sub>3</sub> /m uzay grubu) silisyum nitrür'ün kristal yapısı.....	4
Şekil 2.2. $\alpha$ -SiAlON birim hücresinde kristal yapıya giren metal ya da lantanit iyonu...	6
Şekil 2.3. SiAlON'un 1400°C'deki faz diyagramı.....	7
Şekil 6.1. Deneysel çalışmaları gösteren akım şeması.....	22
Şekil 6.2. Hazırlanan başlangıç toz kompozisyonları.....	23
Şekil 7.1. Düşük C/SiO <sub>2</sub> oranına sahip AC-Si 1 kodlu numunenin XRD grafiği.....	27
Şekil 7.2. Yüksek C/SiO <sub>2</sub> oranına sahip AC-Si 2 kodlu numunenin XRD grafiği.....	28
Şekil 7.3. Düşük ve yüksek C/SiO <sub>2</sub> oranlarına sahip numunelerin XRD grafiği.....	28
Şekil 7.4. AC-Si 2 kodlu numunenin kalsinasyon sonuç analizi.....	29
Şekil 7.5. C1-040418-14N kodlu numunenin XRD analizi.....	30
Şekil 7.6. C1-040418-17N kodlu numunenin XRD analizi.....	30
Şekil 7.7. C2-190418-14N kodlu numunenin XRD grafiği.....	31
Şekil 7.8. C2-190418-17 N kodlu numunenin XRD grafiği.....	32
Şekil 7.9. C2-190418-15N kodlu numunenin XRD analizi.....	32
Şekil 7.10. Bazı organik grupların frekans aralıkları.....	34
Şekil 7.11. C2-190418-14N kodlu numunenin FTIR analizi.....	35
Şekil 7.12. C2-190918-17N kodlu numunenin FTIR analizi.....	35
Şekil 7.13. C2-190918-14N (pembe) ve C2-190918-17N (mavi) kodlu numunelerin FTIR analizi karşılaştırması.....	36
Şekil 7.14. C2-190918-15N kodlu numunenin FTIR analizi.....	37

## GÖRSELLER DİZİNİ

### Sayfa

<b>Görsel 7.1.</b> Sırasıyla, AC-Si1 ve AC-Si2 kodlu numunelerin nitrülenme aşaması sonrası.....	29
<b>Görsel 7.2.</b> C1-040418-17N ve C2-190418-17N kodlu numuneler nitrüleme aşaması sonrası.....	31

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	: Silisyum nitrür
<b>Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O</b>	: Silisyum oksinitrür
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	: Alüminyum oksit
<b>SiO<sub>2</sub></b>	: Silisyum dioksit
<b>α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	: Nierit, α Silisyum nitrür
<b>β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	: β-silisyum nitrür
<b>Al</b>	: Aluminyum
<b>O</b>	: Oksijen
<b>N</b>	: Azot
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	: İtiryum (III) Oksit
<b>CRN</b>	: Karbotermal indirgeme-nitrürleme
<b>KTİN</b>	: Karbo-Termal İndirgenmesi ve Nitrürülenmesi
<b>HCl</b>	: Hidroklorik asit
<b>SiC</b>	: Silisyum karbür
<b>G</b>	: Gibbs Serbest Enerji Değeri
<b>λ</b>	: Dalga boyu
<b>A°</b>	: Armstrong
<b>KBr</b>	:Potasyum bromür
<b>FTIR</b>	: Foruier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
<b>IR</b>	: İnfrared ışırma

## 1.GİRİŞ

Silisyum nitrür ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) seramikleri üstün dayanımları, mükemmel elektrik yalıtımı özelliği, düşük yoğunluk, düşük termal genişleme katsayısı, aşınma ve korozyona karşı mükemmel direnç, yüksek sıcaklıklarda olağanüstü termal şok direnci ve sürünme direnci özellikleri nedeniyle; mühendislik, metalurji, havacılık ve yüksek sıcaklık endüstrilerinde yüksek performanslı yapısal malzemeler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Silisyum oksinitrür ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ); düşük ısı iletkenliği, mükemmel oksidasyon direnci, yüksek eğilme mukavemeti, düşük dielektrik sabiti ve kaybını koruyabilen gelişmiş bir mühendislik malzemesi olarak silikon-oksijen-azot sisteminde önemli bir bileşiktir [1]. Bu mükemmel özelliklere sahip olan  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , çeşitli uygulamalarda umut verici bir adaydır. Örneğin, çubuk benzeri morfoloji veya fiber içeren tozlar, mühendislik materyal matrisinde kırılma tokluğunun takviyesinde fayda sağlayacaktır [2,3]. Aksine, düşük en-boy oranı olan tozlara göre düşük dielektrik sabiti ve kaybı gerektiren alanlarda kullanım için daha uygun olacaktır [4]. Burada, morfoloji kontrollü  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  tozlarının sentezinin, daha fazla geliştirilmesi ileri teknoloji alanında geliştirilmiş uygulamaları önemli derecede etkilemektedir.

Tek fazlı SiAlON seramikler arasında O'-SiAlON ( $\text{Si}_{2-z}\text{Al}_z\text{O}_{1+z}\text{N}_{2-z}$ ,  $0 < z < 0,2$ ) seramikleri, diğer yüksek oksijen içerikli tek fazlı SiAlON seramiklere göre en iyi oksidasyon direncine sahiptir. Bu nedenle, yüksek sıcaklıkta termal koruyucu malzemelerin geliştirilmesinde en umut veren adaydır ve birçok uygulama alanı mevcuttur. Bu uygulama alanları arasında; oksidasyon direncinin yüksek olduğu, yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalar ve yüksek şeffaflık özelliğine sahip uygulamalar gösterilebilir.

Son zamanlarda karbon-nano katmanlarla, yüzey kaplı inorganik parçacıklardan oluşan çekirdek-kabuk yapılandırılmış tozlar konusunda çalışmalar görülmektedir. Bu tozlar inorganik parçacık yüzeyleri üzerindeki organik polimerlerin yerinde polimerleştirilmesi, ardından düşük sıcaklıkta piroliz yoluyla sentezlenmesi şeklinde yapılmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalar, tozlardan basınçsız sinterleme yolu ile iki aşamalı karbotermal nitridasyon yöntemi kullanılarak, transparan AlON sentezlemiştir. Yapılan çalışmada, amorf bir maddenin alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) yüzeyindeki karbon tabakasının nitridasyon işlemi sırasında  $\text{Al}_2\text{O}_3$  parçacıklarının birleşmesini ve büyümesini güçlü bir biçimde engelleyebileceğini göstermiştir [4].

Literatürde yapılan araştırmalar organik bileşik ve asit/baz sistemi ile silisyum dioksit (SiO<sub>2</sub>)'in başlangıç malzemesi olarak kullanıldığı bir karışımın karbotermal nitridasyon işlemi ile silisyum oksit nitrür toz üretiminde/sentezinde kullanımına yönelik bir veri olmadığını göstermektedir. Bu yöntemin daha önce transparan nitrür bazlı seramiklerde denenmiş olması dışında bir bilgi tespit edilememiştir. Ayrıca, literatürde belirtildiği gibi karbotermal nitrürleme sentez metodu toz morfolojisinde kontrol imkânı da sağlamaktadır. Bu da hem sentez başlangıç malzemelerinden kaynaklı hem de prosesten kaynaklı olarak kontrollü ve ekonomik toz sentezi imkânını sağlayacaktır. Elde edilecek olan silisyum oksit-nitrür tozunun O'-SiAlON toz üretiminde kullanımını da ileri teknoloji malzemesi olan bu seramiğin özelliklerindeki değişikliği gösterecektir.

## 2. SİLİSYUM NİTRÜR (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ESASLI SERAMİKLER

### 2.1. Silisyum Nitrür Seramikler (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

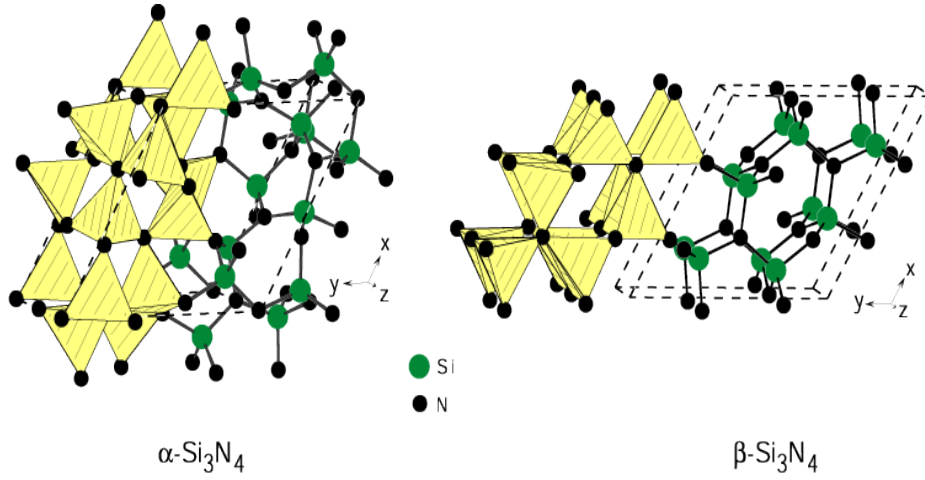
Silisyum nitrür (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) seramikleri; iyi yüksek ısıya dayanım, ısı şok dayanımı, kimyasal stabilite, yüksek mekanik dayanım, sürtünme direnci, yüksek ısıl iletkenlik ve yüksek sıcaklıklarda bile aşınmaya karşı dayanım gibi mükemmel özellikler sergilemesi ile umut verici bir mühendislik malzemesidir [5,6]. Bu sebeplerden dolayı, yaygın olarak kullanılmaktadır. Düşük ısıl genleşme katsayısı sayesinde silisyum nitrür malzemeler dış çevrenin ani ısı değişimleri etkisiyle kolayca deforme olmaz ya da kırılmaz. Bu yüzden, silisyum nitrür iyi bir refrakter malzeme olarak kullanılabilir. Metal işleme alanında, silisyum nitrür seramik metal kesiminde önemli bir malzemedir [7]. Mükemmel mekanik performans ve yüksek ısıl iletkenliğinden dolayı, silisyum nitrür yüksek güce sahip elektronik cihazlarda potansiyel bir ısı yalıtımlı alt katman malzemesi olarak düşünülebilir. Silisyum nitrür malzemeleri sentezlemek için yaygın olarak; iki valanslı köklerin ısıl ayrışma yöntemi, indirgenme nitrürleme yöntemi, direk nitrürleme yöntemi ve buhar faz işlemleri kullanılır [8].

#### 2.1.1. Silisyum nitrür malzemelerin yapısı

Silisyum nitrür'ün sinterlenmiş ve reaksiyon bağlı olmak üzere temelde iki formu mevcuttur. Ayrıca, ince film şeklinde ve amorf formları da bulunmaktadır. Her bir form kendine özgü üretim yöntemi, kompozisyon, yapı ve özellikler göstermektedir. Bu yapılar temelde Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün fiziksel ve kimyasal özelliklerini taşımaktadır.

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üzerinde yapılan ilk çalışmalar  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (nierit,  $\alpha$  Silisyum nitrür) oluşumunu ortaya koymaktadır. Deville ve Wöhler 1859 yılında dünyanın oluşumu sırasında silisyum ve azotun reaksiyona girdiğini savunmuşlardır [9]. 1896 yılında SiO<sub>2</sub>'nin karbotermal indirgenmesi ile Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üretimi ile ilgili bir Alman patenti ortaya konulmuştur. Weiss ve Engelhand 1910 yılında Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> yapısında Si ve N 3:4 stokiometrik oranında oluştuğunu belirlemişlerdir. Başlangıçta SiO<sub>2</sub>'nin azot ile etkileşiminde; SiN<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub> ve Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fazları gözlenmiştir. 1950'lerdeki x-ışınları analizlerinde, her ikisi de hegzagonal forma sahip  $\alpha$  ve  $\beta$  olmak üzere iki formu olduğu ortaya konmuştur.  $\beta$ -silisyum nitrür ( $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) fazında atomlar, c-ekseni boyunca  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> için ABAB... ve  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> için ise ABCDABCD..... şeklinde sıralanır.  $\alpha$ - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> yapısında, her bir silisyum tetrahedralin merkezinde bulunur ve her azot trigonal içinde yer alır. Her üç silisyum ile

düzlemsel koordinasyon oluşur ve böylece üç  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tetrahedrası ile bağlanır (Bkz. Şekil 2.1) [10].



Şekil2.1.  $\alpha$  (trigonal,  $P31c$  uzay grubu) ve  $\beta$  (hegzagonal,  $P6_3/m$  uzay grubu)

*silisyum nitrür'ün kristal yapısı [11]*

Silisyum nitrür, üstün özelliklerinden dolayı büyük ilgi çekmiştir. Silisyum nitrürü sentezlemek için, yeni ve etkili deneysel yöntemlere önem verilmiştir. Bu yöntemler arasında kimyasal buhar biriktirme yöntemi [12], karbotermal indirgenme yöntemi [13], kendiliğinden yayınımlı yüksek sıcaklık sentezi (SHS) [14], sol jel yöntemi [15] ve katı faz piroliz [16] yöntemleri geçtiğimiz birkaç yıl içinde gelişim göstermiştir. Bununla birlikte, sayılan bütün yöntemler yüksek sıcaklık reaksiyonu ( $1100\text{ }^\circ\text{C}\sim 1700\text{ }^\circ\text{C}$ ) gerektirir ve sentezlenen numunelerin çoğu düşük kristal ve amorf yapı gösterir. Son zamanlarda,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kristallerini hazırlamak için düşük sıcaklıklarda ( $600\text{ }^\circ\text{C}\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ ) etkili ve makul ölçüde düzenleyen solvotermal metod bulunmuştur. Buna rağmen, hazırlanan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  karışık faz yapısına sahip ve küçük kristal boyuta sahiptir. Bu yüzden hala saf faz yapısına sahip  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kristallerinin etkili bir şekilde düşük sıcaklıklarda üretilmesi için çalışmalar devam etmektedir [6]. Silisyum nitrürde buharlaşma ve yüzey difüzyonunun, yoğunlaşmayı geciktirici etkilerini karşılayacak yeterli derecede hacimsel difüzyon olmaması nedeni ile sinterlenme zordur. Bu düşük hacimsel difüzyon yapının kovalent bağlı olması ile açıklanmaktadır. Bu sebeple yoğun silisyum nitrür bazlı malzemeler sadece sinterlemeye yardımcı olan katkı maddeleri ilavesi ile oluşturulmaktadır [17].



## 2.2.SiAlON Seramikleri

SiAlON seramikleri, Japonya’da Oyama ve Kamigato ile; İngiltere’de ise Jack ve Wilson tarafından birbirinden bağımsız bir şekilde keşfedilmiştir [16]. SiAlON, silisyum nitrür üzerine kurulmuş olan geniş bir seramik alaşım sistemidir. SiAlON seramiklerinin keşfedilmesinden sonra, takip eden süreçte tamamen yoğunlaşmış çok kristalli bünyeler basınçsız sinterleme tekniği ile üretilmiştir. SiAlON fazlarının çoğunluğu ortaya konmuş ve incelenmiştir [18].

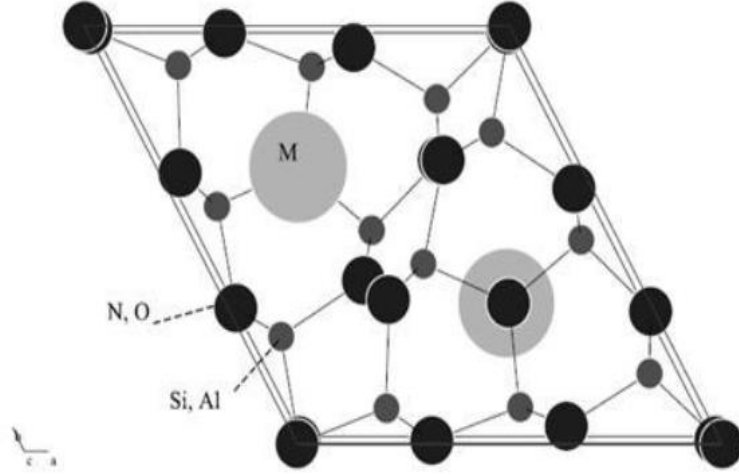
Silisyum nitrür ve SiAlON seramikleri; kırılma tokluğu, sertlik ve mukavemet gibi özelliklerin benzersiz bileşimine sahip olan ve birçok kullanım alanına sahip olan malzemelerdir. Bu seramiklerin güvenilirliğini daha çok arttırmak için uğraşarak birçok sinterleme katkısı kullanılmıştır [19]. SiAlON seramikleri Silisyum (Si), Alüminyum (Al), Oksijen (O) ve azot (N) oluşan yapılardır. Silisyum nitrür bileşenleri gibi SiAlON seramikleri de 3 basit formda bulunur. Her formu diğeriyle benzer yapıya sahip alpha ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) ve silisyum oksinitrit yapıları bulunur. SiAlON yapısında, Si atomları Al tarafından; N atomları O tarafından yer değiştirme ile değerlik elektron ihtiyaçlarını tamamlarlar. Oluşan çözelti, SiAlON, orijinal çözüldüden ( $Si_3N_4$ ) daha üstün özelliklere sahiptir [20].

SiAlON seramikler, mükemmel yüksek sıcaklık, mekanik, ısı ve kimyasal özellikleri ile bilinmektedirler. Sahip olduğu, yüksek mukavemet, düşük sürtünme katsayısı, yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci, yüksek sıcaklıkta iyi mukavemet ve oksidasyon-korozyon direnci gibi özellikler SiAlON’lara pek çok alanda uygulama alanı sağlamaktadır [21].

### 2.2.1. $\alpha$ -SiAlON seramikler

$\alpha$ -SiAlON seramiklerinin yüksek sertlik ve mukavemete sahip olması, onu mühendislik uygulamaları açısından ilgi çekici hale getirmiştir.  $\alpha$ -SiAlON,  $Si_3N_4$ ’ün bir türevidir ve Si ile Al’un yer değiştirmesi sonucu oluşan yük dengesizliği nedeniyle metal katyonlarının (M) birim hücreler arası boşluklara yerleşmesi ile oluşur. Belirli miktarda O ile N yer değiştirir.  $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{(16-n)}$  formülü ile ifade edilir ve x değeri en küçük 0,3 veya 0,5 olabilirken, 2’den büyük değer alamaz [22].  $\alpha$ -SiAlON seramikleri  $\alpha$ - $Si_3N_4$ ’ün Si-N tabakalarının *ABCDABCD* sırasında dizilmeleri ile oluşmaktadır [23].  $\alpha$ -SiAlON’un birim hücresinde iki atomlar arası boşluk vardır, bu boşluklara ilave atomlar girebilmektedir (Bkz. Şekil 2.2).  $\alpha$ -SiAlON’un oluşumunda iki türlü yer değiştirme

mekanizması görülür. İlk yer değiştirme,  $\beta$ -SiAlON'a benzer olarak Si ve N atomları eşit miktarda Al ve O atomları ile yer değiştirmesidir. İkinci mekanizma ise, ( $\text{Si}^{+4}$ ) iyonu ile ( $\text{Al}^{+3}$ ) ve ( $\text{N}^{-3}$ ) iyonu ile  $\text{O}^{-2}$ 'nin kısmi yer değiştirmesidir [18].



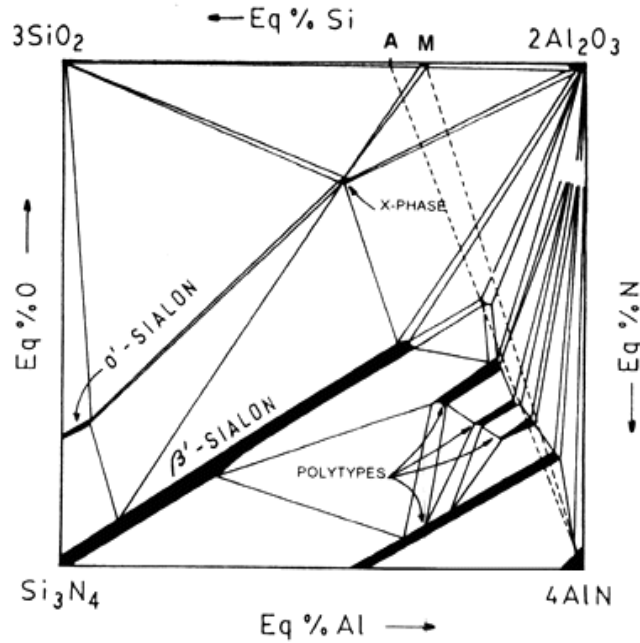
Şekil 2.2.  $\alpha$ -SiAlON birim hücrelerinde kristal yapıya giren metal ya da lantanat iyonu [21]

Tamamen yoğun bir yapıya sahip olan tek fazlı  $\alpha$ -SiAlON,  $\text{O}'\text{SiAlON}$  ve  $\beta$  SiAlON ile karşılaştırıldığında basınçsız sinterlemek oldukça zor olmaktadır. Oda sıcaklığında basınçsız sinterleme ve sıcak presleme arasında oldukça küçük farklar bulunmaktadır. Sırasıyla; kırılma tokluğu 4 ve 4.5MPa.m<sup>1/2</sup>, sertlik değeri (HV10) 1900 ve 2100, 3 nokta gerilme mukavemeti 600 ve 900 değerlerini almaktadır.  $\alpha$ -SiAlON'un sahip olduğu bu değerler, dikkat çekici özellikte görülmüştür.  $\alpha$ -SiAlON, İtiryum(III) Oksit ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) ile birlikte hazırlandığında ise, iyi oksidasyon direnci sağlamakta olduğu görülmüştür [24].  $\alpha$ -SiAlON taneleri  $\beta$ -SiAlON'a göre daha düşük mukavemet ve tokluğa sahip olan küçük ve eş eksenli morfolojiye sahip olma eğilimindedir. Bununla birlikte  $\alpha$ -SiAlON seramikleri,  $\beta$ -SiAlON'dan daha yüksek mukavemete sahiptir.

### 2.2.2. $\beta$ -SiAlON seramikler

$\beta$ -SiAlON Si-N ve Al-O'in eş zamanlı olarak eşit miktarda yer değiştirmesi ile oluşmaktadır ve  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$  ( $0 \leq z \leq 4,2$ ) formülü ile ifade edilmektedir. Bu formülde z, 0'dan 4.2'ye kadar değişebilir.  $\beta$ -SiAlON'un homojenlik bölgesinde, faz diyagramının  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -( $\text{Al}_2\text{O}_3$ AlN) çizgisine kadar uzanmaktadır.  $\alpha$ -SiAlON fazı eş eksenli taneler olarak gözlenirken,  $\beta$ -SiAlON 4/6 yön oranı ile fazı uzanmış çubuksu taneler olarak mikroyapıda gözlenmektedir [25].  $\beta$ -SiAlON formülünde z = 0 olduğunda yapı silisyum nitürdür. Z değerinin artmasıyla birlikte katı çözeltide daha fazla Al ve O bulunur ve yapıda

genişleme olur. Sonuç olarak yapının yoğunluğu düşer [26].  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramikleri, mikroyapıda bulunan whisker benzeri tanelerin çatlak oluşumunu saptırması veya köprülemesi sayesinde en iyi şekilde kırılma direnci sağlar. Tarihsel olarak, bu seramik malzemelerde kırılma dayanımının morfolojik özellikleri sayesinde durdurabildiğine inanılmaktaydı. Yalnızca birkaç yayında bu malzemelerdeki ikincil fazın kırılma tokluğu üzerindeki etkisi açıkça belirtilmiştir[27].  $\beta$ -SiAlON katı çözeltiler ve bütün çözeltiler gibi buhar basıncı her zaman çözünenen,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'den, daha düşüktür. Bu sebeple sistemde düşük sıcaklıklarda ergiyebilen cam oluşturma eğilimleri daha fazladır, böylece sıvı faz sinterlemeleri  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e göre daha kolay olmaktadır. Bu özellikle SiAlON seramikler için çok önemli bir avantaj sağlamaktadır [28]. Şekil 2.3'te ise  $1400^\circ\text{C}$ 'de SiAlON sisteminin eşdeğer miktara göre çizilen faz diyagramı görülmektedir. Faz diyagramının sol alt köşesinden sağ köşeye doğru gidildikçe;  $3\text{Si}^{+4}$  dereceli olarak  $4\text{Al}^{+3}$  ile yer değiştirdiği, aşağıdan yukarıya çıkıldıkça da  $4\text{N}^{-3}$  atomunun  $6\text{O}^{-2}$  atomuyla yer değiştirdiği görülmektedir [29].



Şekil 2.3. SiAlON'un  $1400^\circ\text{C}$ 'deki faz diyagramı [23]

### 2.2.3. $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON faz dönüşümü

$\text{Si}_3\text{N}_4$  esaslı seramiklerin karakteristik özelliği, sinterleme sırasında meydana gelen  $\alpha \rightarrow \beta$  faz dönüşümüdür. Bu dönüşüm, yoğunlaşmayı artırırken; iğnemesi, seramik malzemelerin toklaşmasını ve yüksek dayanım sağlayan  $\beta$ -SiAlON tanelerinin oluşmasını desteklemektedir.  $\alpha \rightarrow \beta$  SiAlON dönüşümünün  $\alpha$  ile  $\beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  tanelerinin

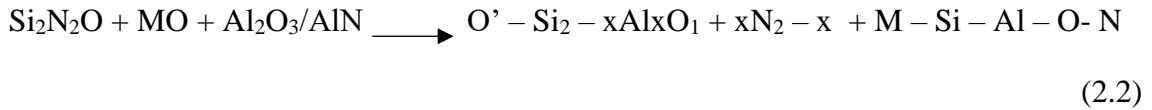
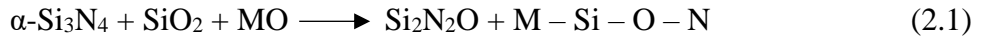
arasındaki, 1450°C'nin üzerinde  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün daha kararlı olmasından kaynaklanan, polimorfik dönüşümün aksine, tamamen kimyasal olarak kontrol edilebilen bir dönüşümün olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple, başlangıç kompozisyonunu seçerken en önemli parametre; ürünün  $\alpha$  ve  $\beta$ -SiAlON olmasının, mutlaka sıcaklığa ve diğer süreç parametrelerine bağlı olarak belirlenmesidir. Ancak, bu konu üzerinde yapılan son çalışmalar, yüksek sıcaklıklarda  $\alpha$ -SiAlON ürünü veren belirli bir  $\alpha$ -SiAlON kompozisyonunun, sinterleme sonrası düşük sıcaklıklardaki ısı işlemlerle  $\beta$ -SiAlON'a dönüştürülebileceğini göstermektedir [30]. Bunlarla birlikte,  $\alpha \rightarrow \beta$  dönüşümü, mikroyapıda ve kompozisyon tasarımında dikkat gerektirir. Dönüşüm sorunlarını aşmak için birçok çözüm getirilmiştir. Mikroyapı iyileştirmeleri takip edilerek dönüşüm kompozisyonunda gelişmiş özellikler görülmektedir. Özellikle bu malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirmek için bir başka yol da, işlevsel olarak, yüzeylerinin  $\alpha$ -SiAlON açısından zengin olduğu dereceli bir şekilde tasarım yapmaktır. Bu şekilde, yüzeyde yüksek bir  $\alpha$ -SiAlON sertliği kullanılabilir ve çekirdeğin  $\beta$ -SiAlON'un yüksek tokluğundan yararlanılabilir [31].

#### 2.2.4. $\alpha/\beta$ -SiAlON kompozit seramikler

$\alpha$  ve  $\beta$ -SiAlON seramiklerinin üstün özelliklerini birleştirmek amacıyla  $\alpha/\beta$ -SiAlON kompozitler geliştirilmiştir.  $\alpha/\beta$ -SiAlON kompozitler,  $\alpha$ -SiAlON katı çözümleri ile  $\beta$ -SiAlON fazı arasında bulunan bütün kompozisyonlardan oluşan toz karışımının sinterlenmesiyle oluşur.  $\beta$ -SiAlON fazı Si<sub>6-z</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>8-z</sub>,  $z \leq 0.8$  olduğunda oluşurken,  $\alpha$ -SiAlON fazı ise M<sub>x</sub>Si<sub>12(m+n)</sub>Al<sub>(m+n)</sub>O<sub>n</sub>N<sub>(16-n)</sub> ve  $x \approx 0.35$  ve  $n \leq 1.3$  değerlerinde daha karardır.  $\alpha/\beta$ -SiAlON yapının oluşması camsı fazın miktarını azaltmaktadır.  $\alpha/\beta$ -SiAlON kompozit malzemelerin oluşumu  $\alpha/\beta$  ve N/O oranına bağlı olmakla birlikte, kararlılığı sağlayan katyona da bağlıdır.  $\alpha/\beta$ -SiAlON kompozitler, bileşenlerine göre daha kolay sinterlenir. SiAlON kompozitlerin oluşumunda  $\beta$ -SiAlON taneleri mukavemet ve kırılma tokluğunu artırırken,  $\alpha$ -SiAlON taneleri ise sertliği belirler.  $\alpha/\beta$ -SiAlON kompozit seramiklerin yüksek sıcaklık mukavemetleri de oldukça iyidir. Birçok iyi özelliklere sahip olmasına karşın,  $\alpha/\beta$ -SiAlON malzemelerinin 1400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda özelliklerinde sorunlar oluşmaktadır. Sistemdeki tane sınırı fazı sürünme ve oksidasyon davranışlarını etkilemektedir [32].

### 2.2.5.O'-SiAlON seramikler

Silisyum nitür ve silisyum nitür temelli SiAlON malzemelerin mühendislik uygulamalarında en çok ilgilenilen nitür seramikleri olmasına rağmen, diğer potansiyel adaylar silisyum oksinitür ve buna bağlı olarak da O'-SiAlON malzemelerdir. O'-SiAlON malzemeler, sabit M/X=2/3 metal/metal olmayan malzemeler oranı üzerinden bulunur. Si<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>N<sub>2-x</sub>O<sub>1+x</sub> genel formülü ile ifade edilir ve x değeri 0<x<0.2 aralığında tanımlanır. O'-SiAlON malzemelerin, kristal yapısı değişmeden, sadece belli oranlarda (%7,5 ağırlığında, 1400-1800°C'de) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün silisyum oksinitrit içinde yer alabileceği bildirilmiştir [33]. O'-SiAlON 2 reaksiyon ile oluşur; birincisi α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün belli miktarda silisyum dioksit ile reaksiyona girmesi ile ikincisi ise Si<sup>+4</sup> ve N<sup>-3</sup>'ün Al<sup>+3</sup> ve O<sup>-2</sup> tarafından belirli oranlarda yer değiştirmesi ile oluşur. Bu reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir (2.1, 2.2):



O'-SiAlON malzemeler ısı- mekanik özellikleri bakımından, diğer nitür seramikler gibi yüksek performans seramik malzemeler için umut vaat eden aday durumundadır. Ayrıca O'-SiAlON malzemeler refrakter sanayiinde, özellikle yüksek sıcaklık kritik bölgelerindeki uygulamalar için kompozit formda kullanılmaktadır. O'-SiAlON'ların temel avantajı, yüksek sıcaklıklarda erimiş demir içermeyen metallere ve tuzlara karşı mükemmel oksidasyon direnci ve korozyon dayanımıdır [33,34]. Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O oluşumunda yüksek saflıkta Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiO<sub>2</sub> karışımının yüksek sıcaklıklara ısıtılması çok zordur. Yüksek sıcaklıklara ulaşmada temel problem, sıvı faz sinterlemeyi arttırmak için silisyum oksinitritin önemli kütle kaybı ile ilişkilendirilmektedir. Kütle kaybı, 1750°C'de 30 dakika boyunca silisyum nitür ve silikanın molar %11 karışımında %30 oranında gözlenmektedir [33].

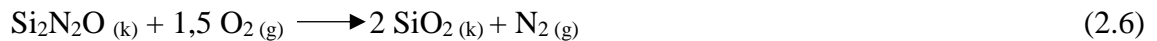
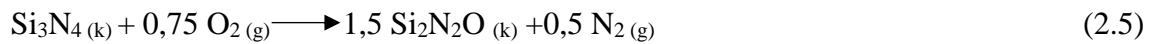
1775°C'de basınçsız sinterleme uygulanarak Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + SiO<sub>2</sub> karışımına Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eklenmesi sonucu oldukça yüksek yoğunluk (%98-%99 teorik yoğunluk) oluşur, bunun sebebi densifikasyonun sıvı fazın varlığı ile kolaylaşmasıdır.

Düşük sıcaklıklarda basınçsız sinterleme sonucu yüksek miktarda poroz malzemeler oluşur fakat sıcak basınç yöntemi ile veya sıcak-izostatik basınçlama ile 1600°C'de bile tamamıyla yoğun malzemeler elde edilebilmektedir. Tek fazlı Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O

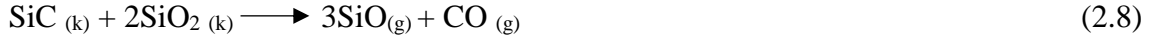
yapısının mekanik özelliklerini tanımlamak zordur çünkü sinterleme katkısı kullanılmadan hazırlamak zordur. Bununla birlikte, 1900°C'de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterleme katkısı ile sıcak preslenmiş malzemeler üzerinde yapılan ölçümlerden elde edilen ancak neredeyse saf, kristalin Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O'dan oluşan, Vickers sertliği (HV10) 1600 ve kırılma tokluğunun 3,3 MPa.m<sup>1/2</sup> bulunması iyi bir yaklaşımdır [21]. O'-SiAlON yapısında genellikle tokluğun zayıf olması ile ilgili olası açıklama, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O kristalleri ile SiO<sub>2</sub> (camsı faz bakımından zengin olan) arasındaki güçlü bağdan dolayı çatlak doğrudan cam ve kristal arasına ilerler. Bu sebeple, dökülme ya da çatlak-dallanması etkileri kırılma tokluğu ile ilgilidir. Bu hipotez, bulguları edinen 2,5 MPa.m<sup>1/2</sup> kırılma tokluğuna ve Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O malzemelerin camsı tane sınırı fazına sahip olduğunu yayınlayan Ohashi ve ekibi tarafından desteklenmiştir [35,36]. Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O malzemelerin iyi oksidasyon direncine sahip olduğunun kanıtı 1967 yılında bulunmuştur. Tamamen yoğun Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, 1600°C'ye kadar iyi bir oksidasyon direnci sergiler [37].

#### **2.2.5.1. O'-SiAlON seramiklerin oksidasyon davranışı**

Silisyum nitrürün tek kristalli silisyum ve silisyum karbürle benzer olmasından dolayı, termodinamik olarak stabil olmaması nedeniyle oksijen oda sıcaklığında bile kolayca reaksiyona girer. Oksitleyici bir ortamda kinetik stabilite tipik olarak bir pasivasyon tabakası silisyum ile elde edilir, bu da daha sonra substratın oksijen naklini engeller. Aşağıda verilen oksidasyon reaksiyonları, silika-oluşturucu seramiğin bir oksitleyici ortama maruz kalması üzerine gerçekleşir [38].



SiO<sub>2</sub>, genel oksitlerin herhangi birindeki en düşük oksijen geçirgenlik özelliklerinden birine sahiptir [39] ve etkili bir koruyucu tabaka oluşturur. Genel olarak Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün kinetiği oksijen tarafındaki basınç ve sıcaklığın güçlü bir işlevidir. Yukarıda tanımlanmış olan reaksiyonlara ek olarak, oksit tabakası ve substrat yüzeyi arasındaki reaksiyonlar aynı zamanda 2.7-2.9'daki reaksiyonlar ile de gerçekleşebilir:



$\text{Si}_3\text{N}_4$  oksidasyon oluşumu, aktif ve pasif olmak üzere 2 rejimde ilerleyebilir.  $\text{PO}_2 > \text{PSiO}_2 + \text{PN}_2$  olarak sürdürülen durumlarda pasif oksidasyon gerçekleşir, koruyucu  $\text{SiO}_2$  tabakası oluşur. Aksi durumda,  $\text{PO}_2 < \text{PSiO}_2 + \text{PN}_2$  olduğunda, stabil  $\text{SiO}_2$  tabakasına zıt olarak  $\text{SiO}_2$  buhar formu oluşur ve aktif oksidasyon gerçekleşir.

$\text{Si}_3\text{N}_4$  oksidasyon kinetiği çoğunlukla Deal-Grove teorisine bağlı olarak doğrusal-parabolik ilişkisi ile açıklanır [38]. Bu modelde, erken evrelerde oksit tabakasının çok ince olduğu varsayılır, oksidasyon süreci reaksiyon yönü ile kontrol edilir. Reaksiyon kontrollü bölge arayüzeyinde oksidasyon lineer kinetik kuralına uygun davranır. Oksidasyon kalınlaşma oksit tabakası ile daha da ilerledikçe, substratın oksijen kaynağı oksit tabakasından yavaş difüzyon işlemi ile geciktirilir. Parabolik oksidasyon geçişine doğrusal olarak gerçekleşir. Toplam olarak oksidasyon kinetiği kuralı Deal-Grove tarafından tanımlanmıştır (Bkz formül alttaki). Formülde;  $x$  oksidasyon tabakası kalınlığını,  $t$  süreyi,  $A$  ve  $B$  sıcaklık/basınç bağımlı sabitleri ve  $\tau$  ise bir başlangıç oksit tabakasının varlığına karşılık gelen zaman sabitini ifade eder.

$$x^2 + Ax = B(t + \tau) \quad (2.10)$$

Yüksek sıcaklıklarda uzun süreli oksidasyon sürecinde, çoğunlukla silisyum oluşumlu seramik oksidasyonu aşağıda verilen (2.11) parabolik büyüme denklemi ile ifade edilir.  $B$  simgesi, parabolik oran sabitini simgeler.

$$x^2 = B.t \quad (2.11)$$

Ticari olarak  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramikleri, farklı oranlarda sinterleme katkıları kullanılarak üretilir. Katkı maddelerine ihtiyaç duyulması, seramiğin ayrıştığı sıcaklıklarda bile, Si ve N ile düşük iç içe difüzyon mukavemetleri arasındaki güçlü kovalent bağlanmanın ortak doğasından kaynaklanır. Sinterleme katkıları kullanıldığında bile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramik yoğunlaşmasını arttırmak için yüksek basınç uygulanır. Katkı maddesi ile indüklenen yoğunlaştırma genellikle daha yüksek mekanik özelliklere sahip olurken, genellikle oksidasyon direncinde değişen derecelerde degradasyona neden olur [38].

Nadir toprak element oksitleri,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün iyi oksidasyon direncini korumayı hedeflerken, yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerin artırılması için muhtemelen en ümit verici katkı maddeleridir.

SiAlON oksidasyon çalışmaları,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramiklere kıyasla sınırlıdır.



### 3.KARBOTERMAL SENTEZLEME METODU

Kovalent bağılı  $\text{Si}_3\text{N}_4$  önemli seramik hammaddelerindendir. Bunun sonucu olarak silisyum nitrür bağılı malzemelerin birçok özellikleri de kovalent bağı getirdiği yüksek bağ enerjisi sebebiyle oldukça iyidir. Fakat ergime sıcaklığı yüksek olduğu için, silisyum nitrür döküm teknikleriyle değil toz metalurjisi yöntemiyle üretilebilir. En ekonomik üretim yöntemini bulmak için sürekli çalışmalar yapılmaktadır. Bu yönde çalışmalar büyük hızla devam etmektedir. Bu yönde ortaya konulan bazı çalışmalar Çizelge 3.1’de gösterilmektedir [40].

**Çizelge 3.1.** Sentezleme ile değişik  $\text{Si}_3\text{N}_4$  üretim yöntemleri ve reaksiyonları [38,39]

(1) Metalik silisyum tozunun direk nitrürlenmesi $3\text{Si}(\text{s}) + 2\text{N}_2(\text{g}) \xrightarrow{1200-1500^\circ\text{C}} \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$
(1) $\text{SiO}_2$ ’in Azot Ortamında Karbo-Termal İndirgenmesi ve Nitrürlenmesi (KTİN) $3\text{SiO}_2(\text{s}) + 6\text{C}(\text{s}) + 2\text{N}_2(\text{g}) \xrightarrow{1200-1700^\circ\text{C}} \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) + 6\text{CO}(\text{g})$
(2) Yanma ile Sentezleme $3\text{Si} + \text{N}_2 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$
(3) Buhar-Faz Reaksiyonu $3\text{SiCl}_4(\text{g}) + 4\text{NH}_3(\text{g}) \xrightarrow{1100-1350^\circ\text{C}} \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) + 12\text{HCl}(\text{g})$ $3\text{SiH}_4(\text{g}) \longrightarrow 4\text{NH}_3(\text{g}) + 12\text{H}_2(\text{g})$
(4) Silisyum Dimide’nin Çökmesi ve Bozunumu $\text{SiCl}_4(\text{l}) + 6\text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{Si}(\text{NH})_2(\text{s}) + 4\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ $3\text{Si}(\text{NH})_2(\text{s}) \xrightarrow{1600^\circ\text{C}} \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g})$
(5) Lazer ile Sentezleme $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{CO}_2 \text{ Lazer}} \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$
(7) Plazmayla Sentezleme $3\text{Si}_3\text{H}_4 + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Plazma}} \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$ $3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Plazma}} \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$

Çizelge 3.1’de verilen süreçlerden her biri kendine ait avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Proses (1), hâlihazırda mevcut olan ham maddeleri kullanır ve reaksiyona bağlı silikon nitrürü üretmek için kullanılmaktadır. Bununla birlikte, reaksiyonun ekzotermik olması kontrolü zorlaştırmaktadır ve bu işlemle üretilen toz topaklanmaktadır ve gelişmiş uygulamalar için kullanılmadan önce yoğun olarak öğütülmesi gerekmektedir.

Proses (2), karbotermal indirgeme, en ucuz işlemdir, ancak üretilen silisyum nitrürün safsızlıklara, yüksek oksijen içeriğine, düşük verime ve genellikle yüksek bir dereceye kadar aglomerasyonuna sahiptir.

(5). proses yüksek yüzey alanlı ve yüksek partikül boyutuna sahip çok yüksek kaliteli silisyum nitrür tozu üretmektedir, ancak bunlar oldukça pahalıdır [41].

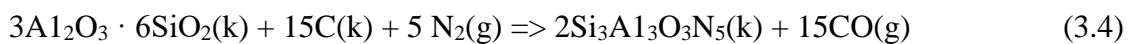
Bu teknikler arasında nitrojen tabanlı atmosferde bir indirgeme ajanı varken uygulanan SiO<sub>2</sub>’nin (kuvartz veya kil minerali şeklinde) karbotermal indirgenmesi kolayca ve ucuz bulunabilir hammaddeler ile kitle toz üretiminin ekonomisi ve potansiyelinden dolayı özel bir ilgiyi hak etmektedir. Saflık düzeyindeki bazı sınırlamaların dışında bu yöntem toz özellikleri açısından diğerleri ile kıyaslanabilir ve diğer yöntemlere nazaran en ucuz procestir. Özellikle ucuz, kolayca bulunabilir toprak mineralleri kullanılarak yüksek teknoloji seramik tozlarının sentezlenmesinde karbotermal indirgeme-nitrürleme (CRN) adı verilen bu toz üretim tekniğinin potansiyel kullanımı olasılığının çok yüksek olduğu gösterilmiştir. CRN tekniği, oksit tabanlı doğal kil mineralleri (esas olarak Al-Mg-silikatları) ve ince kum / kuartz (SiO<sub>2</sub>)’ye uygulanmaktadır.

CRN tekniği, eşzamanlı olarak oksitlerin indirgenmesine ve aşağıdaki basit kimyasal tepkimelerle atmosfer kontrollü bir ortamda termal aktivasyon ile ince tozlar halinde seramik bileşimler oluşturmak üzere nitrojenin sistemdeki kalıntıları ile tepkimeye girmesine dayanmaktadır [42]:

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oluşması için;



ve SiAlON oluşması için;



Ancak, bu tepkime, bir atmosfer basınç altında sonuçlanana kadar birkaç ara aşamadan geçmektedir. Denklem 3.3’te silika kuartz formundadır veya sentetik silika olarak procesten geçmiştir. Bunun yerine, CRN prosesinde yararlı olduğu görülen çok

yüksek spesifik yüzey alanına sahip sepiolit gibi bazı kil mineralleri de saflaştırma sonrasında SiO<sub>2</sub> kaynağı amaçlı kullanılabilir [43,44].

Şimdiye kadar karbotermal indirgenme yoluyla pek çok doğal malzemedeki Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> elde etmeye yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu uygulamalarda hammaddenin yanında temel değişkenler; C/SiO<sub>2</sub> molar oranı, nitrürleme sıcaklığı, nitrürleme süresi ve safsızlıkların etkisi şeklinde gösterilmektedir [45].

### **3.1. Karbotermal Sentezleme Yönteminde Etkili Olan Parametreler**

#### **3.1.1. C/SiO<sub>2</sub> Molar oranının etkisi**

Karbo-Termal İndirgenmesi ve Nitrürleme (KTİN) prosesi sonrası Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, dönüşümü artan C/SiO<sub>2</sub> oranı ile artış göstermektedir. Bu oran 20'ye kadar kullanılmasına rağmen 4'ten daha büyük olduğunda çok az etkiye sahiptir. Bu oran aşırı miktarda olursa;

- SiO<sub>2</sub>'deki nem içeriğini azaltır.
- Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O'ün oluşumunu engelleyen oksijenin kısmi basıncını düşürür.
- SiO<sub>2</sub> tozlarının sinterlenmesinden kaçınmak için yapıda ayrı ayrı kalmasını sağlar.
- SiO<sub>2</sub>'nin oluşmasına sebep olan indirgeyici eleman olarak rol oynar.
- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün çekirdeklenmesi için aktif rol oynar [45,46].

#### **3.1.2. Nitrürleme sıcaklığı**

Reaksiyon oranı reaksiyon sıcaklığına bağlıdır ve dahası, reaksiyon sıcaklığındaki artış, genel olarak dönüşüm oranındaki artış ile sonuçlanmaktadır. Dönüşümün çoğu ise 1425°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Bunun sebebi, SiO<sub>2</sub>'nin bu sıcaklıklarda etkili bir biçimde üretilmesinden kaynaklanmaktadır. 1400°C'nin altındaki sıcaklıklarda önemli miktarlarda SiO dönüşümü gerçekleşmemektedir. Kullanılan farklı başlangıç numuneleri ve gaz içeriklerinden kaynaklanan farklı nitrürleme sıcaklıkları olsa da, genellikle KTİN için en uygun sıcaklık aralığı 1400-1500°C aralığı olarak gösterilmektedir [46].

#### **3.1.3. Nitrürleme süresi**

KTİN ile Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sentezlenmesinde nitrürleme süresi oldukça önemli ölçüde nitrürleme sıcaklığına, karışım halindeki karbon karasına ve silika kaynağı olan tozun

kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak değişim göstermektedir. Karbon karasının ve silikanın boyutu küçülüp yüzey alanı artarken daha hızlı reaksiyon gerçekleşmektedir. Genellikler kullanılan deney süreleri ise 2, 4, 6, 8 ve 10 saattir [47].

#### 3.1.4. Safsızlıkların etkisi

Bazı fazları elde etmek ve işlem özelliklerini arttırmak için, silika, alümina, refrakter oksitler, alüminyum nitrür ve silisyum karbür, nitrüleme öncesi silikonun içerisine ilave edilebilmektedir. Bu ilavelerin kullanılması nitrüleme oranının artmasını sağlamaktadır. Safsızlıklar ya da ilavelerin varlığı, nitrülenmiş malzemelerin faz içeriğine de etki etmektedir. Örneğin, CaO ve MgO,  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> içeriğini arttırırken, demir safsızlıkları da  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> içeriğini arttırmaktadır [48].

### 3.2. Karbotermal Redükleme ve Nitrüleme Yöntemiyle Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Toz Üretiminin Termodinamik Olarak İncelenmesi

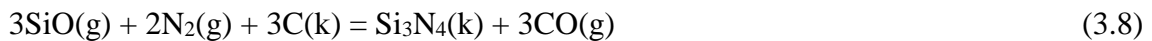
Silikanın karbotermal redüklenmesi ve nitrülenmesi ile Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üretimi için toplam reaksiyon:



Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oluşumu iki kademeli reaksiyonla gerçekleşmektedir. İlk kademede aşağıda gösterilen reaksiyonlar ile SiO<sub>2</sub>'in SiO gazına redüksiyonu gerçekleşmektedir:



İkinci kademe ise SiO gazının nitrülenmesidir [41]:



Si-O<sub>2</sub>-C-N<sub>2</sub> reaksiyon sisteminde, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fazının yanı sıra oluşabilecek olan diğer kararlı faz ise SiC'dür. SiC'ün oluşumu belirli bir kritik sıcaklık üzerinde ve düşük azot kısmi basınçlarında gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda, azot atmosferinde karbotermal nitridasyon sonucunda,  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> veya  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üretilir [49].

Tüm bu reaksiyonlar, aşağıdaki gibi yazılabilir:





Verilen reaksiyonların 527-1727°C arasındaki standart koşullardaki Gibbs serbest enerjisi değerleri:

$$\Delta G^0_{\text{T}(1)} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0 \Rightarrow 1.324,641 - 757,10T \text{ (J)} \quad (3.13)$$

$$\Delta G^0_{\text{T}(2)} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0 \Rightarrow 1.44,191 - 633,56T \text{ (J)} \quad (3.14)$$

$$\Delta G^0_{\text{T}(3)} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0 \Rightarrow 1.212,984 - 691,72T \text{ (J)} \quad (3.15)$$

1500°C civarından yüksek sıcaklıklardaki büyük negatif  $\Delta G^0_{\text{T}}$  (3.6),  $\Delta G^0_{\text{T}}$  (3.13) ve  $\Delta G^0_{\text{T}}$  (3.14) değerleri, (3.11)-(3.12) reaksiyonlarının standart hallerde termodinamik olarak oluşabileceğini göstermektedir. Diğer yandan, her üç reaksiyon da hemen hemen aynı azalan eğime sahiptir, bu da her üç ürünün oluşabileceğini göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda silisyum karbür (SiC) oluşumu mümkün olduğu halde, mevcut azot gaz basıncı da göz önünde bulundurulmalıdır. Yüksek azot basıncı  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşumunu teşvik ederken, SiC oluşumunu engellemektedir. Ayrıca, reaksiyon için azot sağlama ve numuneden hızlı CO kaçıışı nedeniyle numunenin etrafındaki azot gazı akışıyla  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşabilmektedir [49].

Toplam reaksiyon olan (3.5) reaksiyonu yavaş olmaktadır. 1500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda SiC oluştuğu için reaksiyon hızını arttırmak amacıyla sıcaklığı yükseltme yoluna gidilmez. (3.4) ve (3.5) reaksiyonunda SiO oluşur, SiO gazı oluşum hızı CO gazının uzaklaştırmayla artırılabilir. Bu sebepten dolayı yüksek azot gazı akış hızı gerekmektedir. CO ile oluşan SiO(g) daha yüksek buhar basıncına sahiptir ve karbonla reaksiyona girmediği sürece reaksiyondan uzaklaşma eğiliminde olmaktadır [41].

Yapılan termodinamik hesaplamalarda toplam reaksiyonun (3.5);

$$\Delta G^0_{\text{T}} = 1312955,32 - 718,28 T \text{ J.mol}^{-1} \quad (3.16)$$

iken

(3.9) no lu reaksiyon için

$$\Delta G^0_{\text{T}} = - 769567,16 + 320,69 T \text{ J.mol}^{-1} \quad (3.17)$$

şeklinde olmaktadır. Bu serbest enerji değişimlerinden de görüldüğü gibi  $\text{SiO}_2$ 'den karbotermal redüksiyon ve nitrüleme yöntemi ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşumunun tek yolu SiO'ye bağlı oksijenin nitrülenmeden önce redükleyici bir maddeye bağlanmasıdır [50,51].

#### 4.LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Jack ve Trigg O'-SiAlON'u Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısı ile basınçsız sinterleme ile sergilediği davranışı incelemişlerdir ve O'-SiAlON seramiklerinin oksidasyon oranlarının, aynı metotlarla hazırlanan 1300°C'ye kadar ısıtılmış diğer sıcak preslenmiş silisyum nitrür ve β SiAlON'a göre daha küçük yapıda olduklarını bildirmişlerdir. Bununla birlikte β-SiAlON'a zıt olarak, O'-SiAlON seramiklerinin oksidasyon oranları alüminyum konsantrasyonunun artışı ile düşüş göstermektedir[33]. Oksit tabakası kalınlığının ve porozitesinin, azot oluşumu sonucunda, alüminyum konsantrasyonunun artışı ile artış gösterdiği bildirilmiştir.

Huang ve ekibi, sıcak preslenen O'-SiAlON'un sıcak preslenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve β-SiAlON ile karşılaştırıldığında mükemmel oksidasyon direnci gösterdiğini bildirmişlerdir [52].

Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O oksit yüzeyi hakkındaki diğer bir çalışmada [53], oksidasyon sıcaklığının 1350°C'nin altında olduğu zaman skalada amorf yapı gözlenmiştir. Oksidasyon sıcaklığı 1600°C olduğunda (skala α-kristobalit içermektedir) ve mikroyapı görünüşünde yüzeyde kristalizasyon oranının yüksek olduğu açıkça gözlenmiştir [53].

Koç ve Kaza, α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tozunun üretimi, karbon kaplı silika öncüsünün karbotermal indirgenmesi ve nitratlanması ile gerçekleştirmişlerdir. Yüksek yüzey alanına sahip silika başlangıç tozu kullanılarak, karbon kaplama prosesi ile dönen paslanmaz çelik kaptan, kaplanmış silika tozlarını elde etmişlerdir. Karbon kaplı silika tozlarına bir miktar α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> eklenerek plastik kaptan karıştırılmıştır. Grafit kalıplara yerleştirilen numuneleri farklı sıcaklıklarda azot gazı ortamında karbotermal indirgenme ve nitrürleme prosesi uygulayarak uygun olan mekanizmayı ve optimum reaksiyon sıcaklığını bulmayı amaçlamışlardır. Yapılan XRD analizleri sonucunda çekirdeklenen öncülerin silisyum nitrür varlığı 1400°C'de gözlenmiştir ve 1500°C'de ise neredeyse tamamlandığı gözlenmiştir. SiC oluşumu yüksek sıcaklıklarda gözlemlenmiştir (1600°C). 1400°C'de ise neredeyse hiç silisyum nitrür oluşumu gözlenmemiştir [41].

Kurt ve Güzelvardar, sentetik silika ve karbon siyahı kullanılarak, azot atmosferinde dinamik bir sistem içerisinde α-silisyum nitrür tozlarının sentezlenmesini ve toz özelliklerini araştırılmışlardır. Bu çalışmalarını ile dinamik ortamda 1,5 saatten daha kısa sürede elde edilmişlerdir. Sisteme yüklenen SiO<sub>2</sub>'nin tümünü %93–97 oranında α-fazı ve %3–7 oranında ise β-fazında Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tozuna dönüştürmüşlerdir. yapılan deneysel çalışmalarda daha yüksek spesifik yüzey alanı ile çok daha düşük sıcaklık ve/veya sürelerde Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üretimini gerçekleştirilmişlerdir [54].

## 5.AMAÇ VE ÖNEM

Toz sentezi ile toz hazırlanması yöntemi son yıllarda yaygın olarak tercih edilmektedir. Daha çok saflık açısından sol-gel yöntemi tercih edilmektedir. Bu yöntemin her süreçte uygunluğunun kontrolü ve pahalı olması kullanım yaygınlığında negatif rol oynamaktadır. Karbotermal sentezleme metodu son yıllarda gündemde olan ve farklı uygulama yöntemleri olan bir metottur. Bu yöntem hızlı ve ekonomik olması, ayrıca toz morfolojisini kontrol imkânı bulunması nedeni ile sol- jel tercih edilmektedir. Silisyum oksit nitrid tozunun karbotermal sentezleme ve nitridleme işlemleri sonrası elde edilen morfolojisi ve tane boyutu, saflığı gibi parametrelerin ileri teknoloji seramiklerinden olan O<sub>3</sub>SiAlON (mekanik dayanımı yüksek, termal şok direnci yüksek, saflığı yüksek vb.)'un sahip olduğu özelliklerin iyileşmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir. . Bu proje ile ülkemizde yüksek katma değere sahip yeni bir ileri teknoloji ürünü üretilmeye başlanması, bu sayede ulusal enerji tasarrufuna katkıda bulunulması hedeflenmektedir. Bu proje çalışmasının sonuçları bilimsel açıdan, özgün değerler üretip var olan bilgi birikimine önemli katkılarda bulunacaktır.

## 6.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1.Kompozisyon Tasarımı

Belirtilen amaçlar doğrultusunda; farklı kompozisyonlar hazırlanarak, farklı sıcaklık ve süreçler uygulanmıştır. Hazırlanan kompozisyon tasarımları hammadde etkisi, karbon oranının etkisi, sıcaklık ve süreç etkisi göz önüne alınarak çalışılmıştır. Farklı süreçler ve kompozisyon tasarımları Şekil 6.1’de belirtilen akım şemasına göre oluşturulmuştur. Belirtilen kompozisyonlar hazırlanırken numuneler dışarıdan gelebilecek kirliliklerden korunmuş ve gereken tüm parametrelere dikkat edilmiştir. Kullanılan tozlar ve cihazların bilgisi Çizelge 6.1’de gösterilmiştir.

**Çizelge 6.1.** Kullanılan başlangıç tozları, ticari isimleri ve içerdikleri fazlar

Toz	Ticari İsim	İçerdikleri Fazlar
SiO <sub>2</sub>	-	-
C (aktif)	Merck Co., ABD	SO <sub>4</sub> ≤ 100 ppm Fe ≤ 300 ppm Pb ≤ 10 ppm Zn ≤ 10 ppm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich Chemical Co., ABD	%99.8 metal bazlı nano toz
Si (metalik)	Alfa Aesar Co., Almanya	%99.5 metal bazlı toz

Yapılan deneysel çalışmalar, özetle aşağıda verilen temel aşamalardan meydana gelmektedir. Bu aşamalar;

#### **i. Toz üretimi**

- Başlangıç tozları kompozisyon tasarımının (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si, C) yapılması.
- Tasarlanan kompozisyonların agat havanda alkol ile karıştırılması.
- Hazırlanan toz kompozisyonun nem oranını azaltmak için etüvde kurutulması.
- Nemi uzaklaştırılan kompozisyonun agat havanda öğütülmesi.

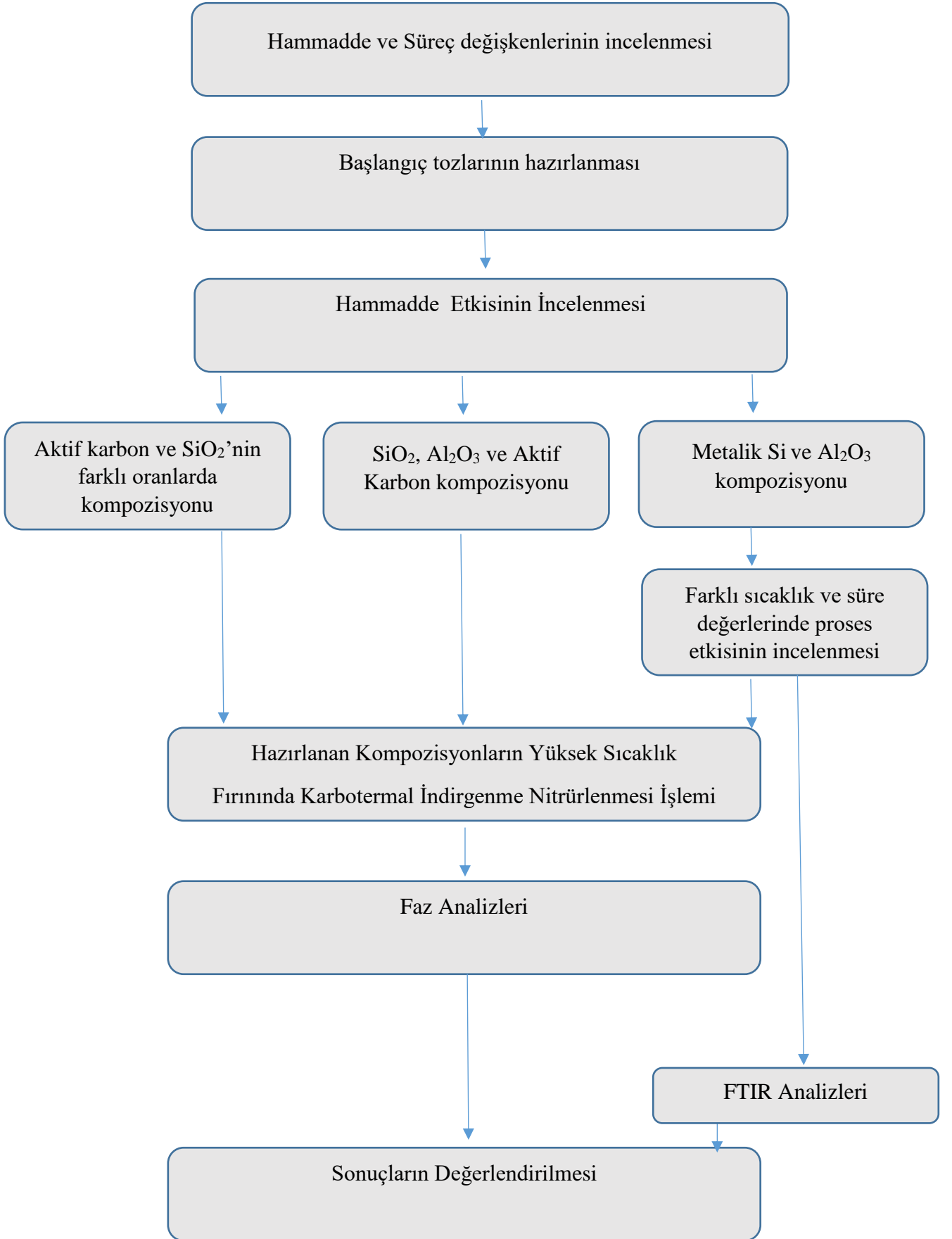


## **ii. Nitrürleme aşaması**

- a. Toz kompozisyonların tablet haline getirilmesi.
- b. Tablet şeklindeki numunenin farklı sıcaklık ve zaman parametrelerinde nitrürlenmesi.

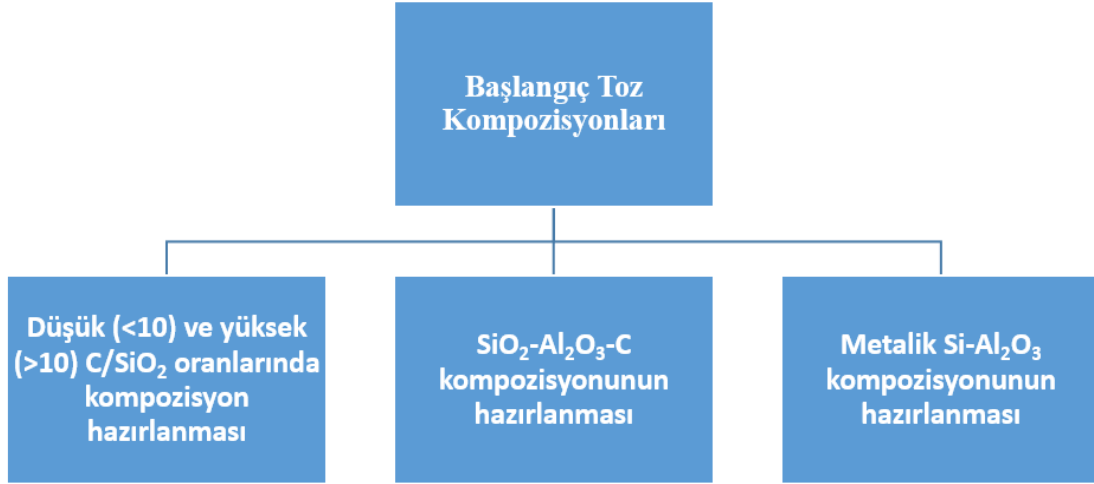
## **iii. Karakterizasyon**

- a. Nitrürlenmiş numunenin halkalı öğütücüde öğütülerek inceltilmesi.
- b. Faz karakterizasyonları için XRD çalışması.
- c. Malzemelerin kızıl-ötesi ve görünür dalga boyundaki geçirgenliklerinin belirlenmesi için FTIR çalışması.



Şekil 6.1. Deneysel çalışmaları gösteren akım şeması

## 6.2. Başlangıç Tozlarının Hazırlanması



Şekil 6.2. Hazırlanan başlangıç toz kompozisyonları

### 6.2.1. Düşük C/SiO<sub>2</sub> oranında (<10) kompozisyonun hazırlanması

Bu çalışmada, C ve SiO<sub>2</sub> oranı düşük olacak şekilde tozlar hazırlanmıştır. Hesaplanan ağırlıkça oran değerlerine göre SiO<sub>2</sub> ve aktif karbon, az miktarda etanol içerisinde karıştırılmıştır. 60°C Binder marka etüvde 3-10 saat bekletilerek alkolün ve nemin karışımdan uzaklaşması sağlanmıştır. AC-Si 1 kodu verilen toz numune, kuruduktan sonra tozlar tablet şeklinde preslenerek (Carver) nitürleme işlemine hazır hale getirilmiştir.

### 6.2.2 Yüksek C/SiO<sub>2</sub> (>10) oranında kompozisyonun hazırlanması

Bu çalışmada, C ve SiO<sub>2</sub> oranı yüksek olacak şekilde tozlar hazırlanmıştır. Hesaplanan ağırlıkça oran değerlerine göre SiO<sub>2</sub> ve aktif karbon, az miktarda etanol içerisinde karıştırılmıştır. 60°C etüvde 3-10 saat bekletilerek alkolün karışımdan uzaklaşması sağlanmıştır. AC-Si 2 kodu verilen numune kuruduktan sonra tozlar tablet şeklinde preslenerek nitürleme işlemine hazır hale getirilmiştir. Nitürleme aşamasından sonra Protherm markalı kutu fırında 10°C/dk ısınma hızı ile 650°C'ye ısıtıldıktan sonra 5-10 saat arası bekletilerek kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

### 6.2.3. SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C kompozisyonunun hazırlanması

Bu çalışmada, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C kompozisyonu alkol içerisinde karıştırılarak 70°C etüvde 2 saat süre ile bekletilmiştir. Kompozisyon, C1-04042018-S kodu verilen numune

kuruduktan sonra tozlar tablet şeklinde preslenerek nitürleme işlemine hazır hale getirilmiştir.

#### **6.2.4. Metalik Si ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozisyonunun hazırlanması**

Bu çalışmada metalik Si ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozları, ağırlıkça 10.6 oranında hazırlanarak alkol içerisinde karıştırılarak 70°C etüvde 2 saat süre ile bekletilmiştir. C2-190418-S kodu verilen numune kuruduktan sonra tablet şeklinde preslenerek nitürleme işlemine hazır hale getirilmiştir.

#### **6.3. Hazırlanan Kompozisyonların Yüksek Sıcaklık Fırınında Nitrülenmesi İşlemi**

Şekil 6.2'de belirtilen farklı farklı hammadde ve oranlara sahip olan toz kompozisyonları, yukarıda açıklandığı gibi hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm kompozisyonlar; tablet şeklinde Mse High Quality Furnaces markalı yüksek sıcaklık fırınında azot gazı ortamında (HABAŞ) , Çizelge 6.2'de gösterilen kompozisyona göre değişen parametrelerde nitrülenerek azot kazanması sağlanmıştır. İlk aşamada, 10-30°C/dk ısınma hızı ile hedeflenen 800-1700°C sıcaklığına ısıtılmıştır. İkinci aşamaya geçerken, beklemeksizin 1-10°C/dk ısınma hızı ile 1300-1800°C sıcaklığına ulaşılmıştır. Hedef sıcaklığa ulaşıldıktan sonra, 3-15 saat süre ile hedef sıcaklıkta bekletilmiştir. Son aşamada ise, 15-20°C/dk soğutma hızı ile 400°C'ye soğutulduktan sonra, oda sıcaklığına kendiliğinden soğuması beklenerek nitürleme işlemi tamamlanmıştır.

AC-Si 1 ve AC-Si 2 kodlu numuneler, iki aşamalı nitürleme işlemi gerçekleştirilmiştir. C1-040418-S ve C2-190418-S kodlu numuneler, iki aşamada nitürlenmiştir. C1-040418-14N ve C1-040418-17N kodlu nitürlenen tozlar, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C kompozisyonun; C2-190418-14N ve C2-190418-17N kodlu nitürlenen tozlar ise SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C kompozisyonun farklı sıcaklıklardaki uygulamalarına aittir. C2-190418-15N kodlu numune ise, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C kompozisyonunun tek sıcaklıktaki iki aşamalı uygulaması ile elde edilmiştir.

**Çizelge 6.2.** Numunelere uygulanan sıcaklık ve süre parametreleri

<b>Numune Kodu</b>	<b>Isınma Hızı (°C/dk)</b>	<b>Hedef Sıcaklık (°C)</b>	<b>Isınma Hızı (°C/dk)</b>	<b>Hedef Sıcaklık (°C)</b>	<b>Bekleme Süresi (s)</b>
<b>AC-Si1 (&lt;10)</b>	15-20	800-1000	5-10	1300-1400	3-10
<b>AC-Si2 (&gt;10)</b>	15-20	800-1000	5-10	1300-1400	3-10
<b>C1-040418-14N</b>	20-30	800-1000	1-8	1400-1600	10-15
<b>C1-040418-17N</b>	10-15	1400-1700	1-8	1600-1800	3-10
<b>C2-190418-14N</b>	20-30	800-1000	1-8	1400-1600	10-15
<b>C2-190418-17N</b>	10-15	1400-1700	1-8	1600-1800	3-10
<b>C2-190418-15N</b>	20-30	800-1000	1-8	1600-1800	10-15

#### **6.4. Faz Analizi**

Nitrürleme aşamasında numune oda sıcaklığına soğuduktan sonra çıkarılmış ve Ünal Mühendislik ve Makine Sanayi markalı halkalı öğütücüde 1 dakika süre ile öğütülerek toz haline getirilmiştir.

Toz numuneler, Rigaku Miniflex marka X-ışınları difraktometresi yardımı ile yapılan faz analizinde,  $\text{CuK}\alpha_1$  ışınması ( $\lambda = 1.54056\text{\AA}$ ) kullanılmıştır. Bragg kanununa göre işleyen bu sistemde, açı sapmalarına ve oluşabilecek hatalı sonuçlara engel olmak

için toz numune yüzeyinin düzgün olmasına dikkat edilmiştir. 2θ açıları 10-60° arasında tutulmuştur.

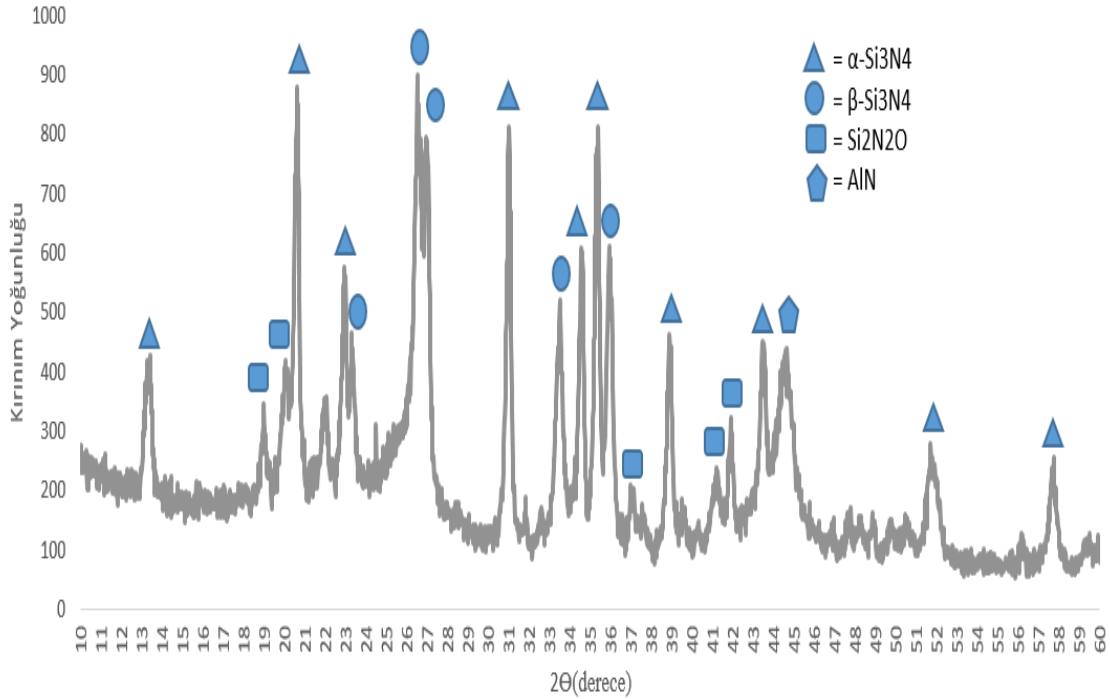
### **6.5. FTIR Analizi**

C2-190418-14N ve C2-190918-17N kodlu toz numunelere yapılan Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) spektrometresi ölçümleri, istenen kimyasal bağların oluşup oluşmadığının belirlenmesi amacı ile kullanılmıştır. Numunelerin geçirgenlik değerlerinde meydana gelen değişimin gözlenmesi amacıyla nitrülenmiş numuneler halkalı öğütücüde inceltmiştir. İki farklı sıcaklık değerindeki testler, Bruker Tensor27 marka spektrometre ile 4000 – 660 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığına sahip orta infrared ışımaya (IR, infrared radiation) bölgesinde uygulanmıştır.

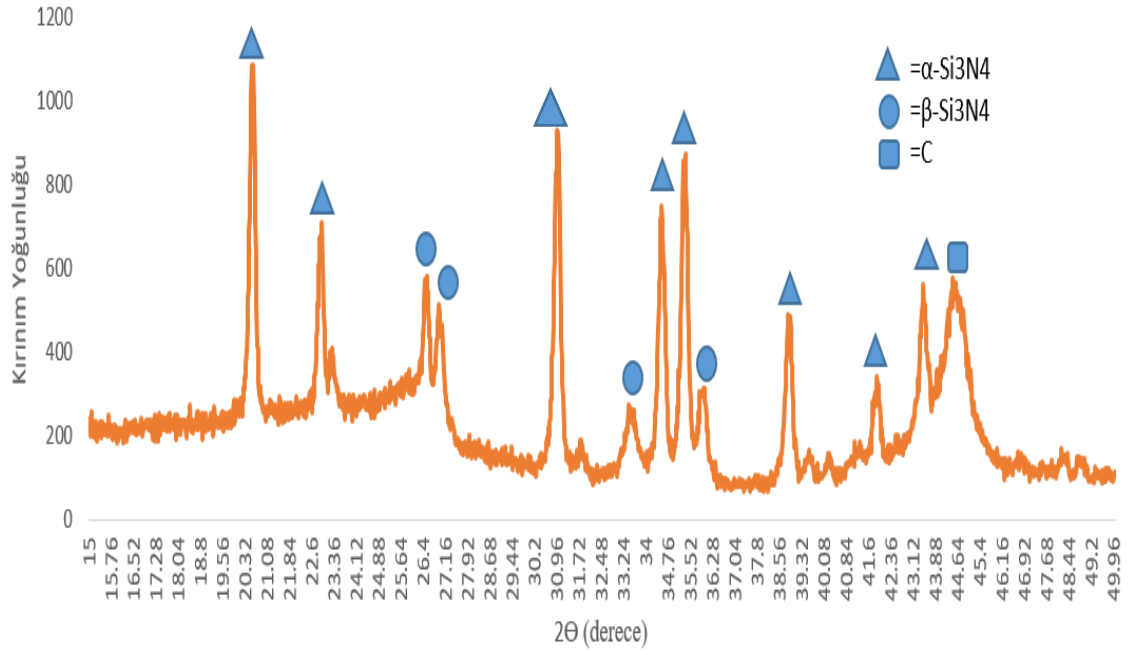
## 7. DENEYSEL SONUÇLAR

### 7.1. Nitrürlenmiş Numunelerin Faz Analizi

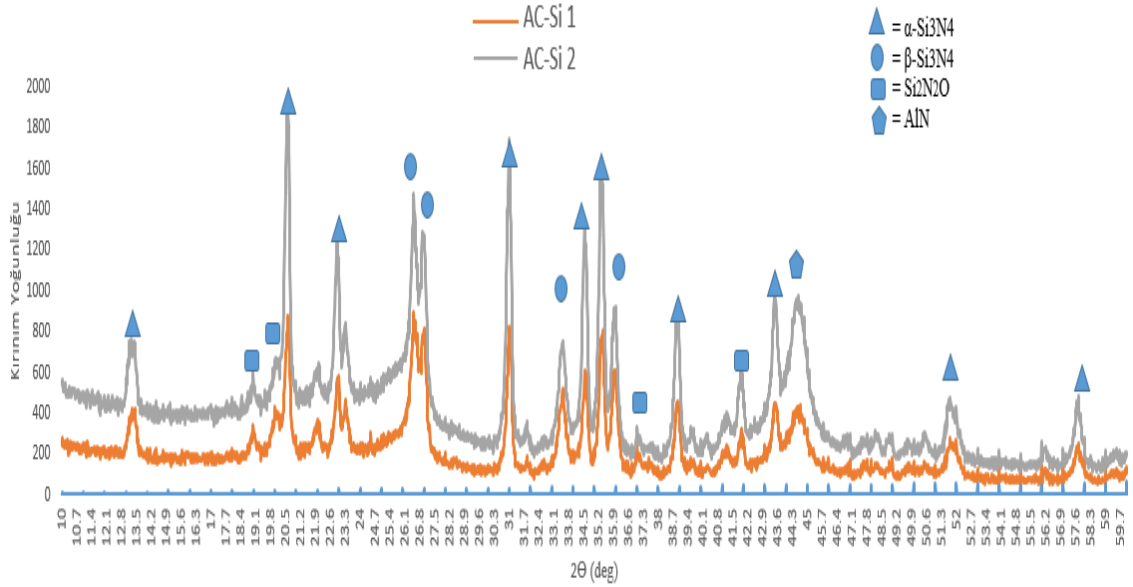
Farklı C/SiO<sub>2</sub> oranlarında hazırlanan toz numuneler, Çizelge 6.2’de belirtilen değerlerde nitrürizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar, hammadde ve süreç değişkenleri etkisinde incelenmiştir. XRD sonuçlarına göre, Şekil 7.1’de gösterilen düşük C/SiO<sub>2</sub> oranındaki AC-Si 1 kodlu karışımda  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ana fazına sahip Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O oluşumu gözlenmiştir. Şekil 7.2’de gösterilen yüksek C/SiO<sub>2</sub> oranına sahip AC-Si 2 kodlu karışımda karbon etkisi sonucu, düşük oranlı karışımda elde edilen Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O fazları gözlemlenmemiş ve yalnızca  $\alpha$  ve  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fazları gözlenmiştir. AC-Si 1 ve AC-Si 2 kodlu numunelerin karşılaştırmalı XRD grafiği, Şekil 7.3’te gösterilmiştir. Buna göre, iki farklı oranda hazırlanarak nitrürlenmiş kompozisyonda da  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ana fazı ve  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fazları gözlenmiştir. Daha sonra AC-Si 2 kodlu numune, 400-800°C’de 2-8 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 7.4). Süreç etkisi ile  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ana fazı ve kısmi oranda  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ile SiC dönüşümü gözlenmiştir. O’SiAlON oluşumu gözlenememiştir. Görsel 7.1’de ise AC-Si1 ve AC-Si2 kodlu numunelerin nitrürlenme aşaması sonrası görüntüsü gösterilmiştir.



Şekil 7.1. Düşük C/SiO<sub>2</sub> oranına sahip AC-Si 1 kodlu numunenin XRD grafiği



Şekil 7.2. Yüksek C/SiO<sub>2</sub> oranına sahip AC-Si 2 kodlu numunenin XRD grafiği

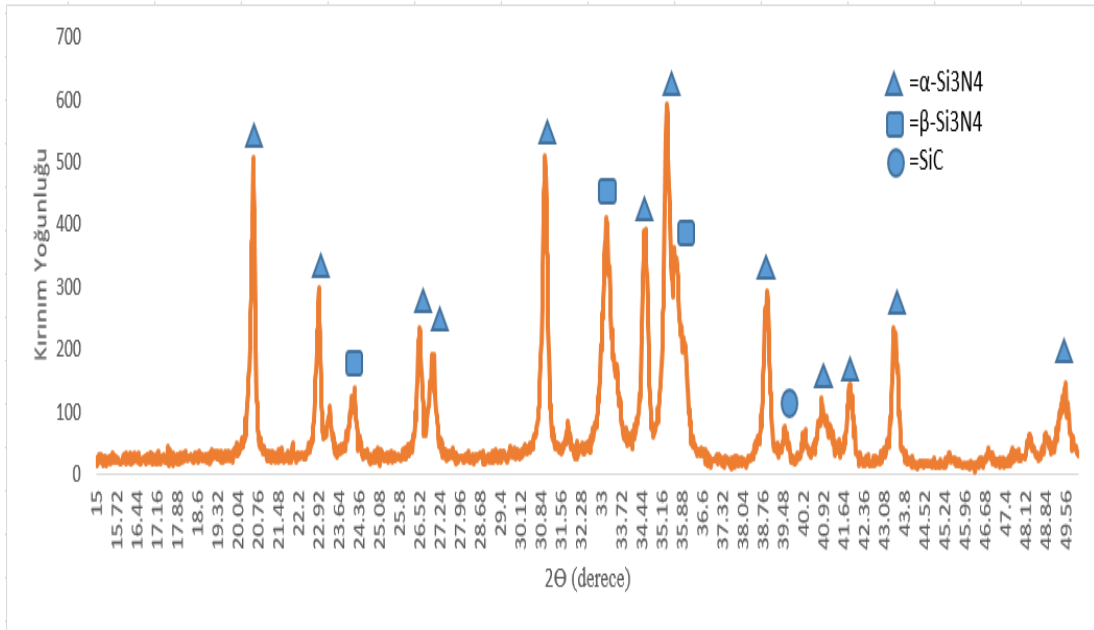


Şekil 7.3. Düşük ve yüksek C/SiO<sub>2</sub> oranlarına sahip numunelerin XRD grafiği





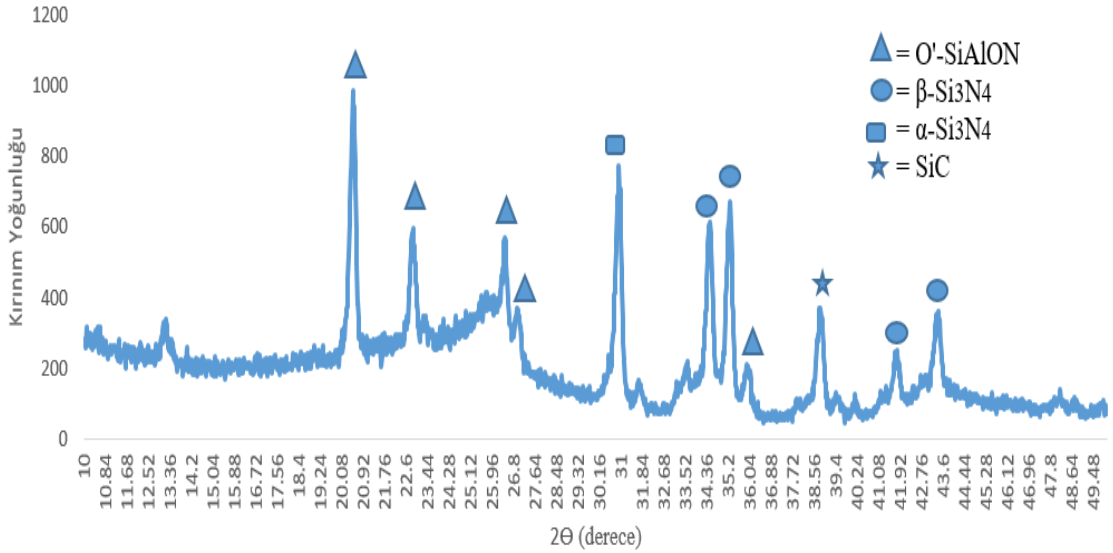
**Görsel 7.1.** Sırasıyla, AC-Si1 ve AC-Si2 kodlu numunelerin nitrülenme aşaması sonrası



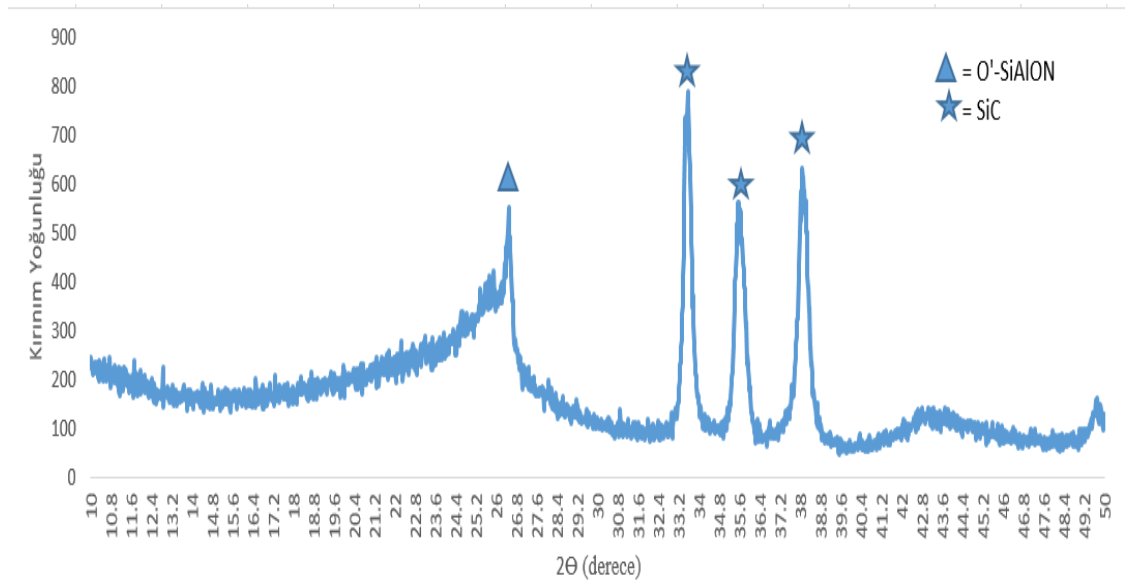
**Şekil 7.4.** AC-Si 2 kodlu numunenin kalsinasyon sonuç analizi

Hammadde etkisinin incelenmesi amacıyla SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (C1-04042018-S kodlu) diğer bir karışım hazırlanarak Çizelge 6.2’de belirtilen değerlerde nitrüleme prosesine tabi tutulmuştur. SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C karışımından sentezlenen C1-04042018-S kodlu tozlar, yukarıda belirtilen kodlar ile XRD faz analizi yapılmıştır. Şekil 7.5’e bakıldığında, C1-040418-14N kodlu ilk aşaması <1600°C’de gerçekleşen nitrüleme işleminden sonra O’-SiAlON fazı oluşmaya başladığı ve kısmen α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiC fazlarının da bulunduğu gözlenmiştir. O’-SiAlON fazının oluşumunu görmek amacıyla ikinci aşamada

C1-040418-14N kodlu toz >1600°C'ye ısıtılarak C1-040418-17N kodlu numune elde edilmiştir. Nitrülenme sonucunda, süreç etkisi sonucu O'-SiAlON fazı kısmen gözlenmeye devam etmiştir fakat kalan fazların sadece SiC dönüşümüne uğradığı gözlenmiştir (Bkz. Şekil 7.6). Görsel 7.2'de ise C1-040418-17N ve C2-190418-17N kodlu numunelerin nitrüleme aşaması sonrası görüntüleri bulunmaktadır.



Şekil 7.5. C1-040418-14N kodlu numunenin XRD analizi

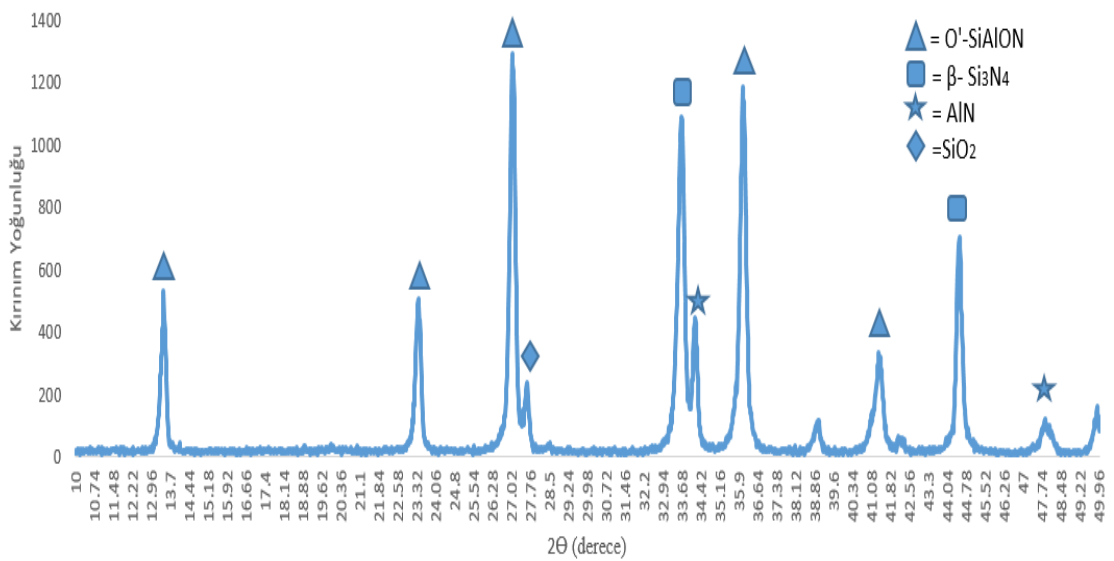


Şekil 7.6. C1-040418-17N kodlu numunenin XRD analizi

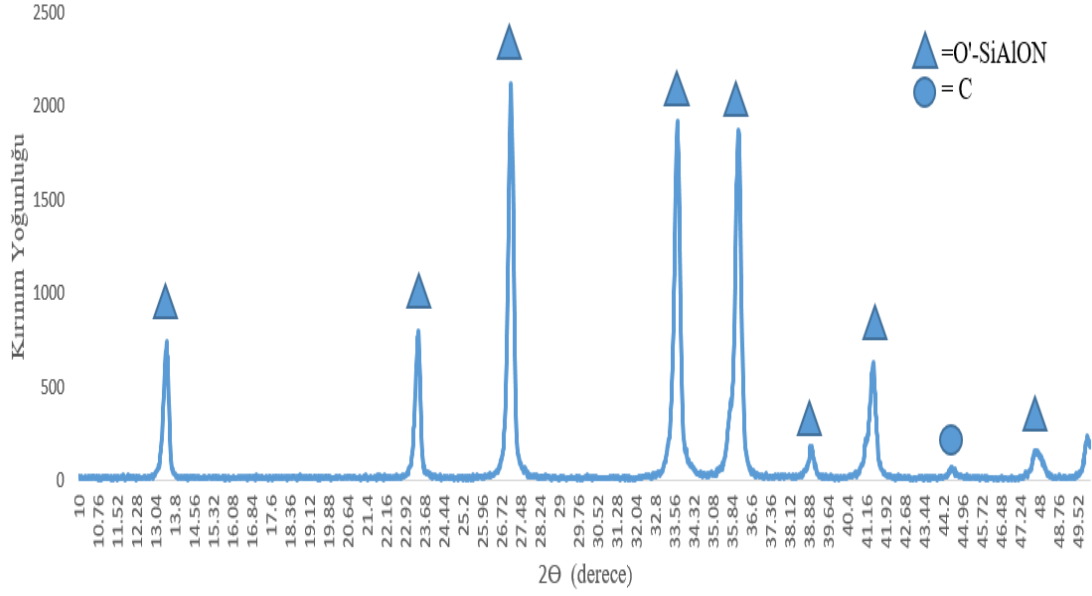


**Görsel 7.2.** C1-040418-17N ve C2-190418-17N kodlu numuneler nitürleme aşaması sonrası

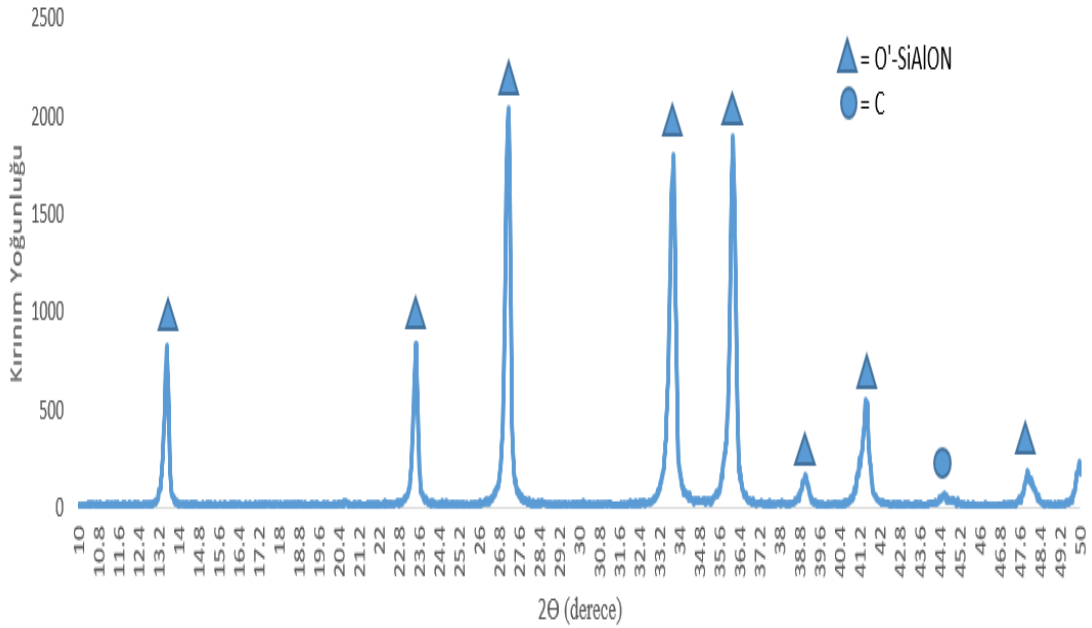
Metalik Si ve  $Al_2O_3$  karışımından sentezlenen C2-190418-S kodlu numune, Çizelge 8.2’de belirtilen değerlerde nitürizasyon aşaması uygulandıktan sonra yukarıda belirtilen kodlar ile XRD analizi yapılmıştır. Şekil 7.7’ye bakıldığında, ilk aşaması  $<1600^{\circ}C$ ’de gerçekleşen nitürleme işleminden sonra O’-SiAlON fazı oluştuğunu ve kısmen  $\beta$ - $Si_3N_4$  ve AlN fazlarının da bulunduğu gözlenmiştir. İkinci aşamada (Bkz. Şekil 7.8)  $>1600^{\circ}C$ ’ye ısıtılarak, nitürlenmesi sonucunda süreç etkisi sonucu kalıntılar giderilerek O’-SiAlON ana fazı gözlemlendi. Sıcaklığın ve uygulanan aşamaların sürece etkisini gözlemlemek için  $1600-1800^{\circ}C$  arasında uygulanan tek aşamalı nitürizasyon işleminde ise Şekil 7.9’da verilen XRD analizinde O’-SiAlON ana fazı ve kısmen karbon varlığı gözlenmiştir.



**Şekil 7.7.** C2-190418-14N kodlu numunenin XRD grafiği



Şekil 7.8. C2-190418-17 N kodlu numunenin XRD grafiği



Şekil 7.9. C2-190418-15N kodlu numunenin XRD analizi

Elde edilen veriler sonucunda, Metalik Si ve  $Al_2O_3$  karışımından sentezlenen C2-190418-S kodlu numuneden nitrürlenmiş, farklı süreç ve sıcaklık değişkenlerine göre

analiz edilen numunelerden; amaçlanan O'-SiAlON sentezi, tek aşamada ve 2.aşamada gerçekleştirilmiştir.

## 7.2. FTIR Analizleri

Kızılötesi absorpsiyon spektroskopisi, moleküllerin infrared radyasyonun karakteristik absorpsiyonu ile yapılarını belirlemek için kullandıkları yöntemdir. Kızılötesi spektrum moleküler titreşim spektrumudur. Kızılötesi radyasyona maruz kaldığında, örnek moleküller, seçici olarak örnek moleküllerin dipol momentinin değişmesine neden olan spesifik dalga boylarındaki radyasyonu absorbe etmektedir. Sonuç olarak, numune moleküllerinin titreşimsel enerji seviyeleri, temel durumdan uyarılmış duruma geçmektedir. Absorpsiyon pikinin frekansı, titreşimsel enerji boşluğu ile belirlenmektedir. Absorpsiyon tepelerinin sayısı, molekülün titreşim özgürlüğü ile ilgilidir. Absorpsiyon tepelerinin yoğunluğu, dipol momentinin değişimi ve enerji seviyelerinin geçiş olasılığı ile ilgilidir [55]. Analiz yapılacak numuneler katı halde potasyum bromür (KBr) yardımı ile birkaç tonluk basınç altında, ince ve şeffaf bir tablet elde edilerek spektrum alınmıştır. KBr'ün infrared bölgesinde absorpsiyonu olmadığı için kullanılması uygundur. Kullanılan potasyum bromürün nem içermemesine dikkat edilmiştir. Çünkü içerdiği nemin IR spektrumunda hatalı bantların gözlenmesine neden olmaktadır.

FTIR analizi grafiklerinde oluşan pikler, bileşiklerin dalga boyları ve bağ yapılarına göre Şekil 7.10'da gösterildiği gibi incelenmiştir.

### Bazı Organik Grupların Frekans Aralıkları

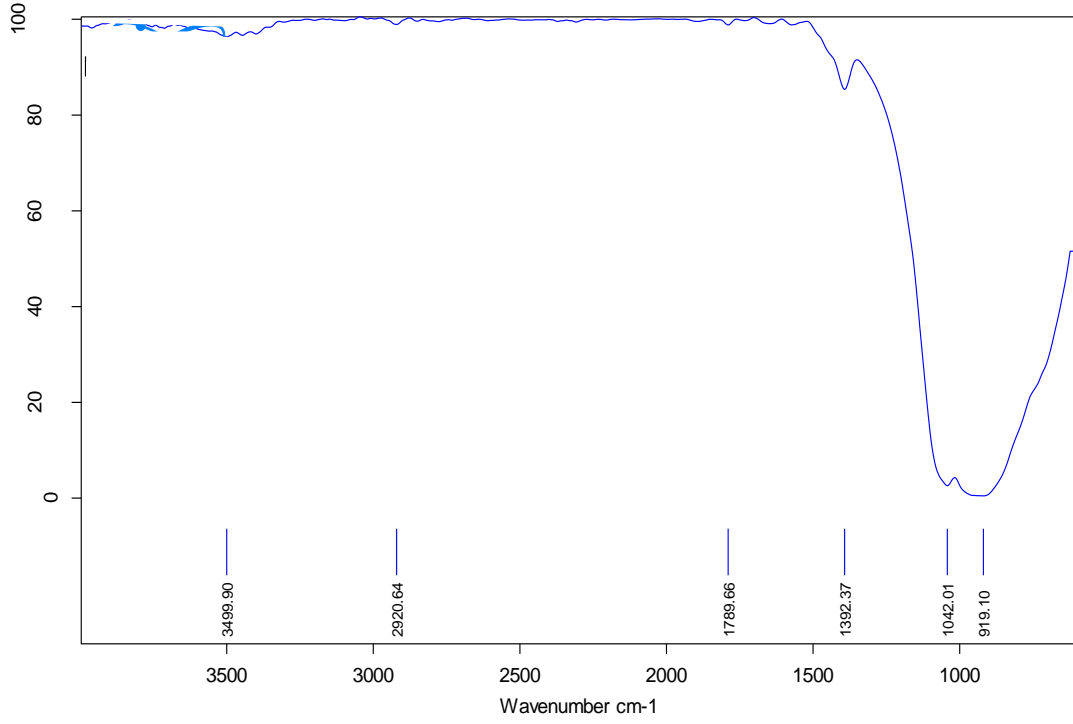
Bağ	Bileşiğin Tipi	Dalga sayısı, cm <sup>-1</sup>	Şiddeti
C-H	Alkan	2850-2970	k
C-H	Alken (>C=C< <sup>H</sup> )	3010-3095; 675-995	o, k
C-H	Alkin (-C≡C - H)	3300	k
C-H	Aromatik halka	3010-3100; 690-900	o, k
	Monomerik alkol, fenol	3590-3650	d
O-H	H-bağlı alkol, fenol	3200-3600	d
	Monomerik karboksilik asit	3500-3650	o
	H-bağlı karboksilik asit	2500-2700	g
N-H	Amin, amid	3300-3500	o
C=C	Alken	1610-1680	d
C=C	Aromatik halka	1500-1600	d
C≡C	Alkin	2100-2260	d
C-N	Amin, amid	1180-1360	k
C≡N	Nitril	2210-2280	k
C-O	Alkol, eter, karboksilik asit, ester	1050-1300	k
C=O	Aldehit, keton, karboksilik asit, ester	1690-1760	k
NO <sub>2</sub>	Nitro bileşikleri	1500-1570; 1300-1370	k

k: kuvvetli, o: orta, d: değişken, g: geniş

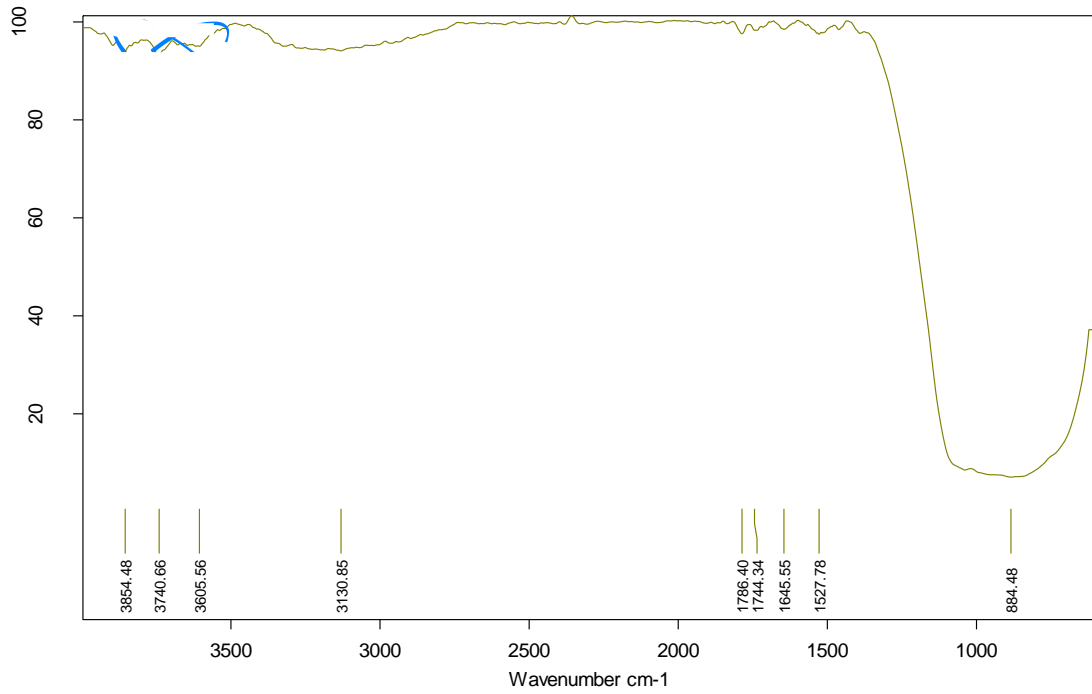
Şekil 7.10. Bazı organik grupların frekans aralıkları [56]

Buna göre; Şekil 7.11-7.14'te metalik Si ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışımından sentezlenen C2-190418-S numunesinin, farklı sıcaklık ve süreç parametrelerinde nitrürlenmiş numunelerin dalga sayısına kıyasla % geçirgenlik değerlerini gösteren FTIR grafikleri görülmektedir. Şekil 7.11'de gösterilen 14N kodlu sıcaklık değerindeki numunenin analizi grafiğine göre yüksek dalgaboyu değerlerinde (3500 cm<sup>-1</sup>) gösterdiği geçirgenlik özelliği ile N-H amin bağları gözlenmektedir. 1000 cm<sup>-1</sup> üzerindeki değerlerde oksitlenme olduğu tahmin edilmektedir. 1000 cm<sup>-1</sup> altındaki frekans değerlerinde ise Si-O-Si bağı oluşumu gözlenmektedir.

Şekil 7.12'de gösterilen 17N kodlu sıcaklık değerindeki numunenin FTIR analizi incelendiğinde ise yine 14N sıcaklık kodlu numuneye benzer özellikler göstermiştir. 3500 cm<sup>-1</sup> frekans değerinin üzerinde gözlenen pikler, numunenin ortam veya toz kaynaklı oksitlenmesi ile oksit bileşiklerine işaret etmektedir.

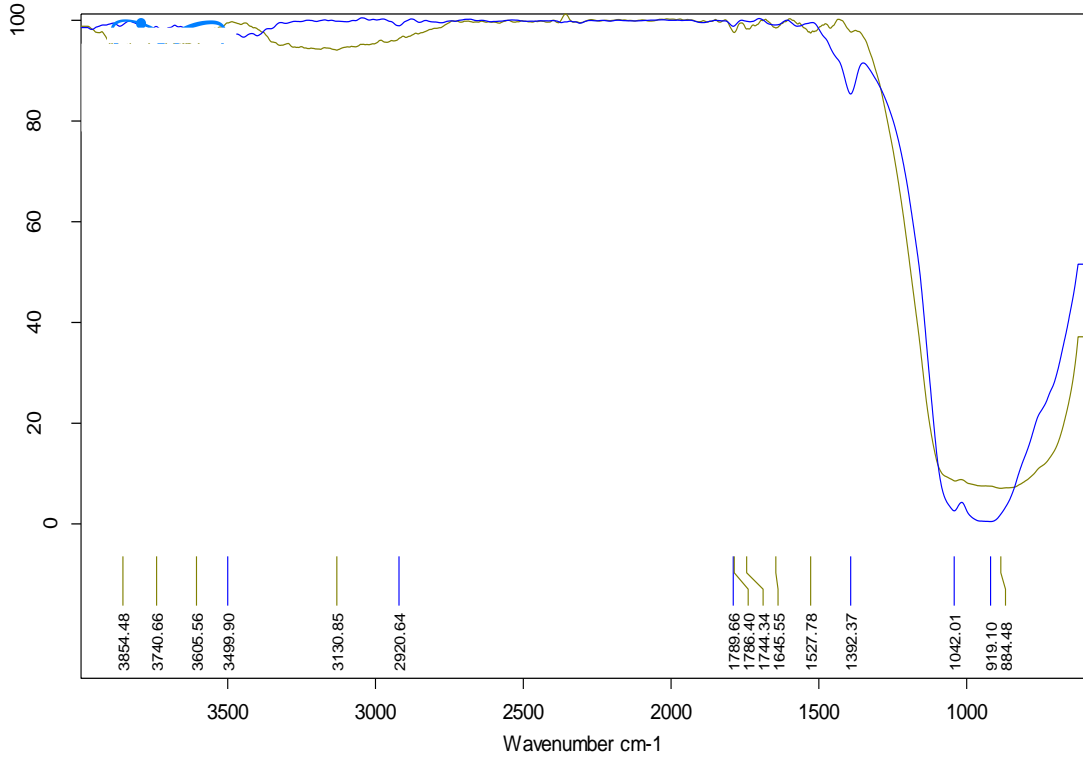


Şekil 7.11. C2-190418-14N kodlu numunenin FTIR analizi



Şekil 7.12. C2-190918-17N kodlu numunenin FTIR analizi

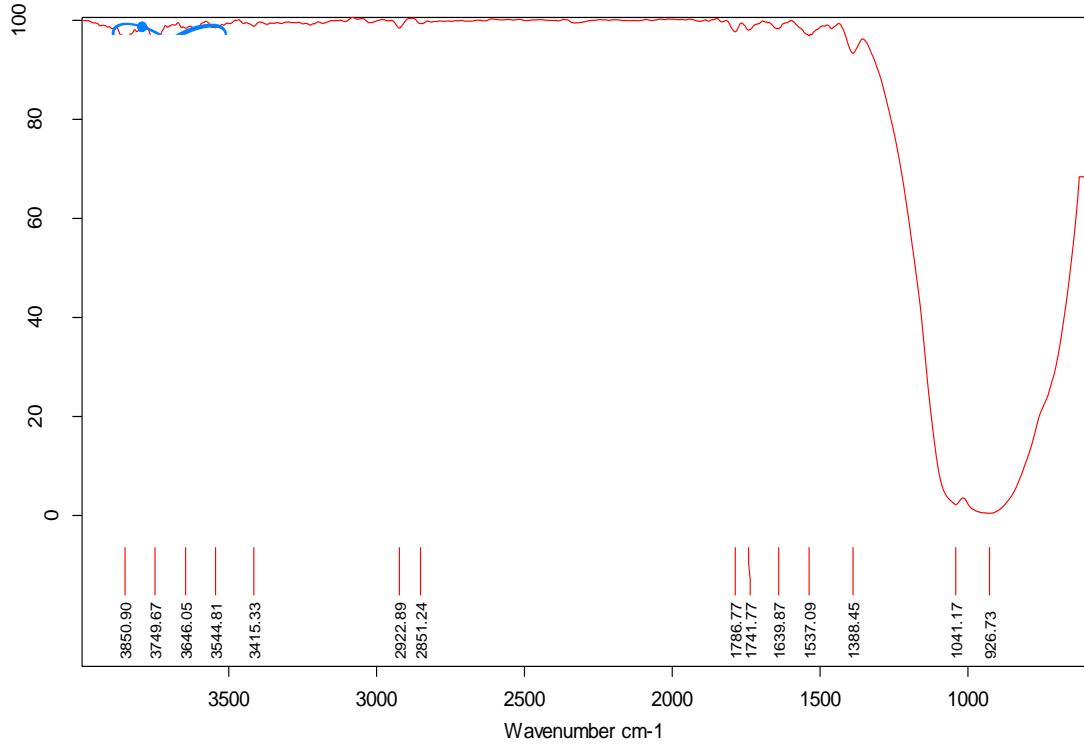
Şekil 7.13'te gösterilen grafik üzerinden C2-190918-14N ve C2-190918-17N kodlu numunelerin geçirgenlik değerleri karşılaştırıldığında, C2-190918-14N kodlu kompozisyonun geçirgenlik değerlerinin her dalga sayısında C2-190918-17N kompozisyonundan daha yüksek olduğu görülür. İki numune arasındaki geçirgenlik farkını nitrülleme sıcaklık parametrelerindeki değişiklikler belirlemiştir.



Şekil 7.13. C2-190918-14N (mavi) ve C2-190918-17N (sarı) kodlu numunelerin FTIR analizi karşılaştırması.

Şekil 7.14: C2-190918-15N kodlu numunenin grafiği incelendiğinde, 1000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısına denk gelen geçirgenlik değerleri ile Si-O-Si bağının olduğu anlaşılmaktadır. FTIR analizi sonucunda hedeflenen N ve C bağlarının olduğu belirlenmiştir.





Şekil 7.14. C2-190918-15N kodlu numunenin FTIR analizi

## 8. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

O'-SiAlON malzemeler; ısıl özellikler, mekanik özellikler, termal şok dayanımı, yüksek saflık, yüksek oksidasyon direnci gibi özelliklere sahip olması ile umut verici bir adaydır. Bu özellikler sayesinde yüksek sıcaklık çüruf fırınlarında, termokupplarda, balistik alanlarda kullanılabilir. Bu çalışmada uygun kompozisyon ve parametreler bulunması hedeflenmiştir.

Başlangıçta 3 temel kompozisyon tasarlandı ve uygun kompozisyonu bulmak için farklı sıcaklık ve süreler test edilmiştir. Hammadde etkisinin açıklanması için farklı oranlarda kompozisyonlar hazırlanmıştır.

İlk hazırlanan SiO<sub>2</sub> ve karbon ikili sisteminde karbotermal nitrüleme işlemindeki C/SiO<sub>2</sub> oranının etkisi araştırılmıştır. Düşük (<10) ve yüksek (>10) C/SiO<sub>2</sub> oranlarındaki kompozisyonun hazırlanması ile sıcaklık ve süre değişkenleriyle karbotermal nitrülenme sonucu oluşan numuneye etkisi incelenerek O'-SiAlON oluşumu araştırılmıştır. Düşük oranlı karışımda, α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ana fazına sahip Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O oluşumu gözlenmiştir. Yüksek C/SiO<sub>2</sub> oranına sahip karışımda ise karbon etkisi sonucu, düşük oranlı karışımda elde edilen Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O fazları gözlemlenmemiş ve yalnızca α ve β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fazları gözlenmiştir. Yüksek oranlı karışım 400-800°C'de 2-8 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Süreç etkisi ile α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ana fazı ve kısmi oranda β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ile SiC dönüşümü gözlenmiştir. O'SiAlON oluşumu gözlenmemiştir.

İkinci hazırlanan kompozisyonda; hammadde etkisinin incelenmesi amacıyla SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C üçlü sistemi ile O'-SiAlON fazı oluşumu araştırılmıştır. Farklı sıcaklıklar, ısınma hızları, bekleme süreleri ve iki aşamalı sistemler ile parametreler incelenmiştir. İlk aşaması <1600°C'de gerçekleşen nitrüleme işleminden sonra O'-SiAlON fazı oluşmaya başladığı ve kısmen α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiC fazlarının da bulunduğu gözlenmiştir. O'-SiAlON fazının oluşumunu görmek amacıyla ikinci aşamada bu toz >1600°C'ye ısıtılarak ikinci aşama numune elde edilmiştir. Nitrülenme sonucunda, süreç etkisi sonucu O'-SiAlON fazı kısmen gözlenmeye devam etmiştir fakat kalan fazların sadece SiC dönüşümüne uğradığı gözlenmiştir.

Son olarak hazırlanan metalik Si ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışımından sentezlenen numune, farklı süreç ve sıcaklık değişken parametreleri ile nitrülenme aşaması uygulandıktan sonra faz analizi yapılmıştır. İlk aşaması <1600°C'de gerçekleşen nitrülenme işleminden sonra O'-SiAlON fazı oluştuğu ve kısmen β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve AlN fazlarının da bulunduğu gözlenmiştir. İkinci aşamada bu numune >1600°C'ye ısıtılarak nitrülenmesi sonucunda süreç etkisi

sonucu kalıntılar giderilerek O'-SiAlON ana fazı gözlemlendi. Sıcaklığın ve uygulanan aşamaların sürece olan etkisini gözlemlemek için uygulanan 1600-1800°C arasında tek aşamalı nitrürizasyon işleminden sonra ise yapılan faz analizinde O'-SiAlON ana fazı ve kısmen karbon varlığı gözlemlenmiştir.

Hazırlanan metalik Si ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışımından sentezlenen toz ile iki aşamalı nitrürleme işleminden sonra ve 1600-1800°C arasında hedef sıcaklığında nitrürlenerek tek aşamalı sistemde O'-SiAlON ana fazı varlığı gözlemlenmiştir. Bu sebeple, iki aşamalı <1600°C ve <1600°C ısınma koşulları ile nitrürleme işlemi gerçekleştirilen numuneler öğütülerek FTIR analizleri gerçekleştirilerek hedeflenen kimyasal bağların varlığı araştırılmıştır.

Bekleme hedef sıcaklık değerleri, ısınma hızı parametreleri, sisteme oksijen girişinin engellenmesi, gaz akış hızı, tozların tane boyutu, safsızlıkların miktarı, C/SiO<sub>2</sub> oranının belirli aralıklarda olması gibi önemli parametrelere dikkat edilmelidir. Farklı oranlarda kompozisyon seçimi yapılarak ve farklı etkilerin test edilmesi ile bahsedilen ikili sistem için farklı parametreler denenebilir, katkı malzemeleri kullanılabilir. Her aşamada safsızlık ihtimallerine dikkat edilerek daha küçük tane boyutlu tozlar elde edilmelidir. Yüksek oksitlenme ve mekanik dayanıma sahip olan O'-SiAlON malzemeler, optimum süreç ve sıcaklık değerleri sağlanarak üretildiğinde; düşük maliyetli ve kolay üretilebilir oluşu sebebi ile gelecek vadettirmektedir.

Literatürde FTIR geçirgenlik analizlerine göre hegzagonal kristal yapıya sahip seramiklerde, tane boyutunun düşürülmesinin optik ve kızılötesi geçirgenliği artırıcı yönde etki ettiği yer almaktadır. Düşük tane boyutuna sahip ve safsızlıklardan korunarak KBr tozu aracılığı ile hazırlanan katı tablet halindeki numunelerin, belli dalga boylarındaki geçirgenlik değerleri incelenerek hedeflenen bağların oluşup oluşmadığı incelenmiştir. Bunun sonucunda azot ve karbonun yapıya katıldığı, silisyum oksit nitrür için gerekli olan Si-O-Si bağının oluştuğu anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak; bu çalışmada uygun olan C/Si oranı belirlenmiştir. Nitrürleme işlemi sonucu O'-SiAlON elde edilmesi için gereken ısınma hızı, bekleme süresi ve süreç basamakları belirlenmiştir. Bu çalışmada referans olarak seçilen ve analizleri yapılan numunelerin açıklanan parametreler sonucu O'-SiAlON fazı oluşumu gözlemlenmiştir.

## KAYNAKÇA

- [1] Kaufma L. (1979). Calculation of quasi binary and quasiternary oxynitride systems. *Calphad* 3, 275–291.
- [2] An L., Pan Y.Z., Shen X.W., Lu H.B., Yang Y.L.,(2008). Rod-like attapulgite stability and related mechanisms. *J. Mater. Chem.* 18, 4928–4941.
- [3] Genova L.A., Lzhevskiy V.A., Bressiani J.C., (2008). Effect of processing variables on synthesis of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles, *J. Eur. Ceram. Soc.*28,295–301.
- [4] L. Curecheriu, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, Z. Zhao, L., (2010) Mitoseriu, Grain size effect on the nonlinear dielectric properties of barium titanate ceramics. *Appl. Phys. Lett.*97 242909-1–242909-3.
- [5] Golla J.W., Ko J.M., Kim H.D., (2014) Effect of particle size and oxygen content of Si on processing, microstructure and thermal conductivity of sintered reaction bonded Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *J. Alloy. Compd.*, 595 ,pp. 60-66
- [6] Wu Z., Zhang Z., Yun J., Yan J., You T. (2013) Synthesis of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> crystallon by a solvothermal method at a low temperature of 180 °C. *Phys. B: Phys. Condens. Matter*, 428, pp. 10-13
- [7] Zhang Y.G., (2015). *The Study on High Performance Nitride Ceramic Powders Zhejiang University*
- [8] Liu X., Yi X., Guo R., Li Q., Nomura T.,(2017). Formation mechanisms of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> microstructures during silicon powder nitridation. *Ceramics International*, Volume 43, Issue 18, Pages 16773-16779.
- [9] Mandal H., (1992) “Heat treatment of SiAlON ceramics”, Doktora Tezi, University of Newcastle Upon Tyne.
- [10] Petzow BG. ve Herrmann M., (2002). “Silicon nitride ceramics, structure and bonding”, Springer-Verlag Heidelberg, 102.
- [11] [http://www.hardmaterials.de/html/alpha-si3n4\\_\\_beta-si3n4.html](http://www.hardmaterials.de/html/alpha-si3n4__beta-si3n4.html) Erişim Tarihi: 19.05.2018
- [12] Wu P.-H., Lin I.-K., Yan H.-Y., Ou K.-S., Chen K.-S., Zhang X., (2011). *Sensors Actuators A Phys.* 168 (1) , p. 117
- [13] Suri J., Shaw L.L., Zawrah M.F., (2011). *Ceram. Int.*, 6 (9), p. 366
- [14] Yang J.H., Chen Y.X., Liu G.H., Lin Z.M., Li J.T., (2012). *Ceram. Int.*, 38 (2), p. 961
- [15] Wang F., Jin G-Q, Guo X-Y.,(2006). *Mater. Lett.*, 60 (3), p. 330

- [16] Ahmad J.M., Zhao C.,(2009). *J. Cryst. Growth*, 311 (20), p. 4486
- [17] Hampshire S.,(2003). “Engineering properties of nitrides”, *Key Eng.Mater.*, 237, 198-200.
- [18] Jack K.H., The characterization of  $\alpha$ -SiAlONs and the  $\alpha$ - $\beta$  relationships in SiAlONs and silicon nitrides, *Progress in Nitrogen Ceramics* (Ed, Riley,F.L.), Nato ASI Series, Series E, Applied Science, 65.
- [19] <http://www.sialon.com/sialon-ceramics/>
- [20] <http://www.syalons.com/resources/guides/sialons.php>
- [21] Ekström T., Nygren M., (1992). SiAlON Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 2, 259-76.
- [22] Hampshire S., Park H.K., Thompson D.P. and Jack K.H.,(1978).  $\alpha$ -SiAlON ceramics. *Nature (London)*, vol.274, pp. 880-883.
- [23] Li S. X.,(1996). Silicon nitride ceramics and SiAlON. *Key Eng. Mater.*, 114, 135-172.
- [24] Bartek A., Ekstrom T., Herbertsson H. and Johansson T., (1992). Yttrium  $\alpha$ -SiAlON ceramics by Hot Isostatic Pressing and Post-Isostatic Pressing. *Journal of the American Ceramic Society* vol.75,pp 432-439
- [25] Izhevskiy V.A., Genova L.A., Bressiani J.C., Aldinger F., (2000). Progress in SiAlON ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 20,2275-2295
- [26] Hayama S., Takakuni N., Ozawa M. and Suzuki S., (1997). Mechanical properties and microstructure of reaction sintered  $\beta$ -SiAlON ceramics prepared by slip casting method. *J. Mater. Sci.*, 32, 4973.
- [27] Rosenflanz A.,(1999). Silicon nitride and sialon ceramics. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 453–459
- [28] Lewis M.H. and Lumby R.J.,(1983). Microstructural engineering ceramics for high temperature application. *Powder Met.*, 26, 73, 1983.
- [29] Arık H., Sarıtaş S.,(1996). Silisyum nitrür tipi seramiklerin üretilmesi ve mekanik özellikleri. I. Ulusal Toz Konferansı Bildiri Kitabı, Ankara, 247-26.
- [30] Subramaniam A., Koch S. T., Cannon R. M, Rühle M., (2006). Intergranular glasy Films. *Mater. Sci. Eng. A*, 422, 3-18.
- [31] Calıs C., Kushan S.R., Kara F., Mandal H.,(2004). Functionally graded SiAlON ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 24,3387–3393.

- [32] Klemm H., Hermann M., Reich T. and Schubert C., (1998). High temperature properties of mixed  $\alpha / \beta$ - SiAlON ceramics. J. of Am. Cer. Soc., 1141- 1148.
- [33] Trigg M.B. and Jack K.H.,(1988). The Fabrication of O'-SiAlON Ceramics by Pressureless Sintering. Journal of Materials Science, Vol. 23, pp. 481-487.
- [34] Haijun Z., (2004). Preparation and pattern recognition of O-sialon by reduction–nitridation from coal gangue. Materials Science and Engineering 385, 325–331.
- [35] Ohashi M., Kanzaki S., Tabata H., (1988). Reaction Sintering Process and Mechanical Properties of Silicon Oxynitride. Yogyo Kyokaishi, Vol.96, pp.1073-1080.
- [36] Ohashi M., Kanzaki S., Tabata H.,(1991). Processing, Mechanical Properties and Oxidation Behavior of Silicon Oxynitride Ceramics. Journal of the American Ceramic Society, Vol.72, pp.109-114.
- [37] Washburn M. E., (1967). Silicon Oxynitride Refractories. American Ceramic Bulletin, Vol. 46, pp. 667-671.
- [38] Yu, Wang-Chieh, ‘‘Oxidation Studies of  $\alpha$ -SiAlON Ceramics’’, Stevens Institute of Technology, 2006, Doktora Tezi.
- [39] N. J. Shaw ve ark., (1987)‘‘Materials for Engine Applications above 3000°F- An Review’’, NASA Lewis Research Center, Cleveland,OH,
- [40] Brady. G., Clauser. H., Vaccari. J. (1997) ‘‘ Materials Handbook’’, 14th Edition
- [41] Koc R. ve Kaza S.,(1998) Synthesis of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from Carbon Coated Silica by Carbothermal Reduction and Nitridation. Journal of European Ceramic Society, 18:1471-1477
- [42] Kurt, A.O., (2017) A Method in Synthesising Advanced Ceramic Powders
- [43] Kurt, A. O. & Davies, T. J., (2001) Synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> using sepiolite and various sources of carbon. J. Mater. Sci., 36, (24) 5895–5901.
- [44] Kurt, A. O. & Davies, T. J., (2001) Sepiolite-PAN intercalation used as Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> forming precursor. J. Mater. Sci., 36 (4) 957–962.
- [45] Bağcı, C., (2007) Sepiyolitten silisyum nitrür (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) tipi teknolojik seramik malzeme üretimi ve karakterizasyonu, , Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [46] Liou, T-H. and Chang, F-W., (1995) ‘‘Kinetics of carbothermal reduction and nitridation of silicon dioxide/carbon mixture’’, Ind. Eng. Chem. Res., 34:118-127

- [47] Arık, H., (1996) ‘‘Sepiyolitten karbo-termal indirgeme ve nitrürleme yoluyla silisyum nitrür ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) seramik tozu üretim parametrelerinin araştırılması’’, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 34-36
- [48] Ashkin, D., (1997) ‘‘Nitridation behaviour of silicon with clay and oxide additions Rate and phase development’’, Journal of European Ceramic Society, 17:1613-1624
- [49] Yang J., Shan S., Janssen R., Schneider G., Ohji T., Shuzo K., (2005), ‘‘Synthesis of Fibrous  $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$  Structured Porous Ceramics Using Carbothermal Nitridation of Silica’’, Acta Materialia, 53:2981-2990
- [50] Kuskonmaz N., (1993), ‘‘Pirinç Kabuğundan Silisyum Nitrür Tozunun Sentezi’’, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 14-18
- [51] Taşlıçukur. Z., (2010)  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozitlerinin spark plazma sinterleme (SPS) prosesi ile üretimi ve karakterizasyonu, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi
- [52] Huang Z. K., Greil P., and Petzow G., (1984). Formation of  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  from  $\text{SiO}_2$  an  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in the presence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ceramic International, Vol.10, pp. 14-17.
- [53] Persson J., Kall P. O., Nygren M. And Larker R., (1991). Oxidation Studies of  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ . Processing from 4th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engine, Goteborg, Sweden, June 10-17.
- [54] Kurt, A.O., Güzelvardar, Y., ‘‘Dinamik Karbotermal Yöntem ile  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  Seramik Tozu Üretimi’’, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi/Türkiye Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 125-130
- [55] [https://chem.libretexts.org/Textbook\\_Maps/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational\\_Spectroscopy/Infrared\\_Spectroscopy/How\\_an\\_FTIR\\_Spectrometer\\_Operates](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates) Erişim Tarihi: 27.07.2018
- [56] [http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR\\_3\\_uygulamalar.pdf](http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR_3_uygulamalar.pdf) IR, Absorbsiyon Spektroskopi Uygulamaları. Erişim Tarihi: 27.07.2018

## **ÖZGEÇMİŞ**

**Adı Soyadı** : Berna AVDAN  
**Yabancı Dil** : İngilizce  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 13.10.1992, Eskişehir  
**Mail** : beavdan@gmail.com

### **Eğitim Geçmişi**

2016-2018; Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

2013-2017; Anadolu Üniversitesi, İşletme Fakültesi, İşletme Bölümü

2010-2016; Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü (İngilizce)

2006-2010; Eskişehir Fatih Anadolu Lisesi

### **Mesleki Geçmiş**

2014, Tülomsaş Türkiye Lokomotif Ve Motor Sanayii A.Ş., Eskişehir-Türkiye (Stajyer)

2015, Starplast Plastik Kalıp Ve Metal İşleri Ltd. Şti., Eskişehir-Türkiye (Stajyer)