

**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

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$; 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 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, çeşitli uygulamalarda umut verici bir adaydır. Örneğin, çubuk benzeri morfoloji veya fiber içeren tozlar, mühendislik materyal matrisinde kırılma tokluğunun takviyesinde fayda sağlayacaktır. Aksine, düşük en-boy oranı olan tozlara göre düşük dielektrik sabiti ve kaybı gerektiren alanlarda kullanım için daha uygun olacaktır. Burada, morfoloji kontrollü $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 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: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, 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

Si₂N₂O 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, Si₂N₂O 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 Si₂N₂O 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: Si₂N₂O, Carbothermal synthesis, O'SiAlON, Mechanical properties

TEŞEKKÜR

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

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

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi olarak desteğini hiç esirgemeyen, motivasyonum düştüğünde bana destek olarak yeniden çaba göstermemi sağlayan ve her zaman bana anlayış göstererek yanımda olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Berna AVDAN

Eylül, 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_3N_4) 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 ₂ molar oranının etkisi.....	15
3.1.2. Nitrürleme sıcaklığı.....	15
3.1.3. Nitrürleme süresi.....	15
3.1.4. Safsızlıkların etkisi.....	16
3.2. Karbotermal Redükleme ve Nitrürleme Yöntemiyle Si_3N_4 Toz Üretiminin Termodinamik Olarak İncelenmesi.....	16
4. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....	18
5. AMAÇ ve ÖNEM.....	19

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

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1. Sentezleme ile değişik Si_3N_4 üretim yöntemleri	13
Çizelge 6.1. Kullanılan başlangıç tozları, ticari isimleri ve içerdikleri fazlar.....	20
Çizelge 6.2. Numunelere uygulanan sıcaklık ve süre parametreleri.....	25

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. α (trigonal, P31c uzay grubu) ve β (hegzagonal, P6 ₃ /m uzay grubu) silisyum nitrür'ün kristal yapısı.....	4
Şekil 2.2. α -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 ₂ oranına sahip AC-Si 1 kodlu numunenin XRD grafiği.....	27
Şekil 7.2. Yüksek C/SiO ₂ oranına sahip AC-Si 2 kodlu numunenin XRD grafiği.....	28
Şekil 7.3. Düşük ve yüksek C/SiO ₂ 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

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

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Si₃N₄	: Silisyum nitrür
Si₂N₂O	: Silisyum oksinitrür
Al₂O₃	: Alüminyum oksit
SiO₂	: Silisyum dioksit
α-Si₃N₄	: Nierit, α Silisyum nitrür
β-Si₃N₄	: β -silisyum nitrür
Al	: Aluminyum
O	: Oksijen
N	: Azot
Y₂O₃	: İtiryum (III) Oksit
CRN	: Karbotermal indirgeme-nitrürleme
KTİN	: Karbo-Termal İndirgenmesi ve Nitrürülenmesi
HCl	: Hidroklorik asit
SiC	: Silisyum karbür
G	: Gibbs Serbest Enerji Değeri
λ	: Dalga boyu
A°	: Armstrong
KBr	:Potasyum bromür
FTIR	: Foruier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
IR	: İnfrared ışıma

1.GİRİŞ

Silisyum nitrür (Si_3N_4) seramikleri üstün dayanımları, mükemmel elektrik yalıtımı özelliği, düşük yoğunluk, düşük termal genleşme 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 (Al_2O_3) yüzeyindeki karbon tabakasının nitridasyon işlemi sırasında Al_2O_3 parçacıklarının birleşmesini ve büyümesini güçlü bir biçimde engelleyebileceğini göstermiştir [4].

Literatürde yapılan araştırmalar organik bileşik ve asit/baz sistemi ile silisyum dioksit (SiO_2)'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_3N_4) ESASLI SERAMİKLER

2.1. Silisyum Nitrür Seramikler (Si_3N_4)

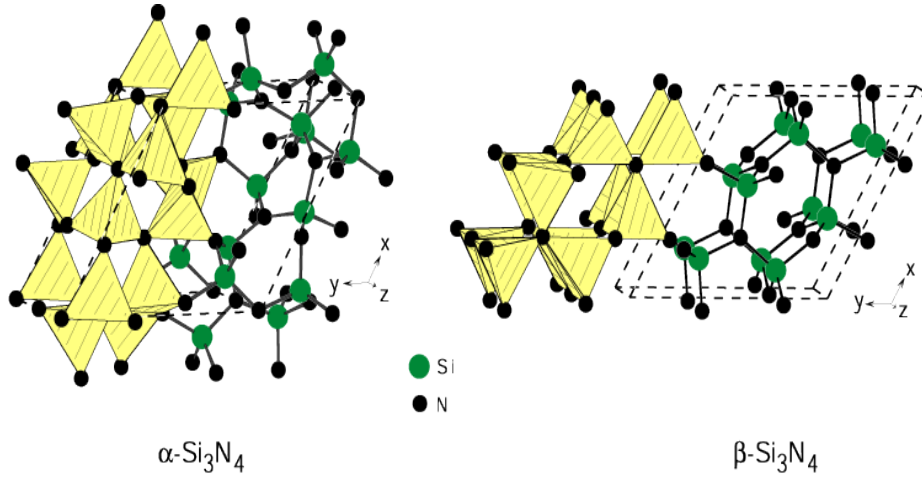
Silisyum nitrür (Si_3N_4) seramikleri; iyi yüksek ısıya dayanım, ısı şok dayanımı, kimyasal stabilite, yüksek mekanik dayanım, sürünme direnci, yüksek ısıl iletkenlik ve yüksek sıcaklıklarda bile aşınmaya karşı dayanım gibi mükemmel özellikler sergilemesi ile umut verici bir mühendislik malzemesidir [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_3N_4 'ün fiziksel ve kimyasal özelliklerini taşımaktadır.

Si_3N_4 üzerinde yapılan ilk çalışmalar α - Si_3N_4 (nierit, α Silisyum nitrür) oluşumunu ortaya koymaktadır. Deville ve Wöhler 1859 yılında dünyanın oluşumu sırasında silisyum ve azotun reaksiyona girdiğini savunmuşlardır [9]. 1896 yılında SiO_2 'nin karbotermal indirgenmesi ile Si_3N_4 üretimi ile ilgili bir Alman patenti ortaya konulmuştur. Weiss ve Engelhand 1910 yılında Si_3N_4 yapısında Si ve N 3:4 stokiometrik oranında oluştuğunu belirlemişlerdir. Başlangıçta SiO_2 'nin azot ile etkileşiminde; SiN_2 , Si_2N_2 ve Si_3N_4 fazları gözlenmiştir. 1950'lerdeki x-ışınları analizlerinde, her ikisi de hegzagonal forma sahip α ve β olmak üzere iki formu olduğu ortaya konmuştur. β -silisyum nitrür (β - Si_3N_4) fazında atomlar, c-ekseni boyunca β - Si_3N_4 için ABAB.... ve α - Si_3N_4 için ise ABCDABCD..... şeklinde sıralanır. α - Si_3N_4 yapısında, her bir silisyum tetrahedralin merkezinde bulunur ve her azot trigonal içinde yer alır. Her üç silisyum ile

düzlemsel koordinasyon oluşur ve böylece üç Si_3N_4 tetrahedrası ile bağlanır (Bkz. Şekil 2.1) [10].



Şekil2.1. α (trigonal, $P31c$ uzay grubu) ve β (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, Si_3N_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 Si_3N_4 karışık faz yapısına sahip ve küçük kristal boyuta sahiptir. Bu yüzden hala saf faz yapısına sahip Si_3N_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].

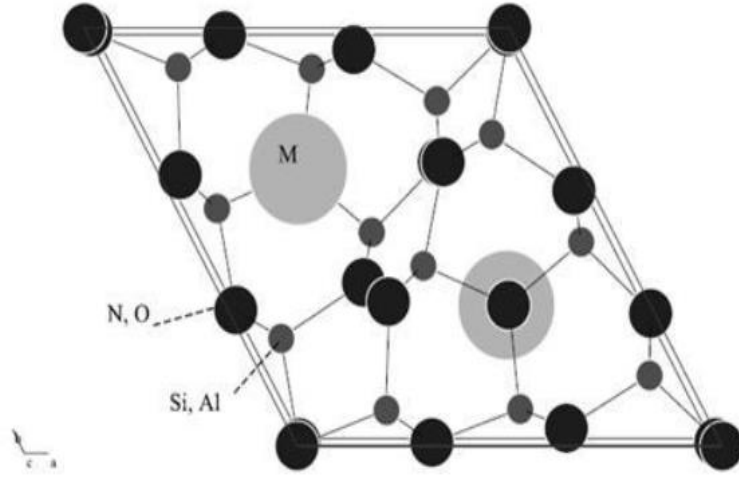
Silisyum nitrür ve SiAlON seramikleri; kırılma tokluğu, sertlik ve mukavemet gibi özelliklerin benzersiz bileşimine sahip olan ve birçok kullanım alanına sahip olan malzemelerdir. Bu seramiklerin güvenilirliğini daha çok arttırmak için uğraşarak birçok sinterleme katkısı kullanılmıştır [19]. SiAlON seramikleri Silisyum (Si), Aluminyum (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 (α), beta (β) 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 çözültiden (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. α -SiAlON seramikler

α -SiAlON seramiklerinin yüksek sertlik ve mukavemete sahip olması, onu mühendislik uygulamaları açısından ilgi çekici hale getirmiştir. α -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. $\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{(16-n)}$ formülü ile ifade edilir ve x değeri en küçük 0,3 veya 0,5 olabilirken, 2’den büyük değer alamaz [22]. α -SiAlON seramikleri α - Si_3N_4 ’ün Si-N tabakalarının ABCDABCD sırasında dizilmeleri ile oluşmaktadır [23]. α -SiAlON’un birim hücresinde iki atomlar arası boşluk vardır, bu boşluklara ilave atomlar girebilmektedir (Bkz. Şekil 2.2). α -SiAlON’un oluşumunda iki türlü yer değiştirme

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



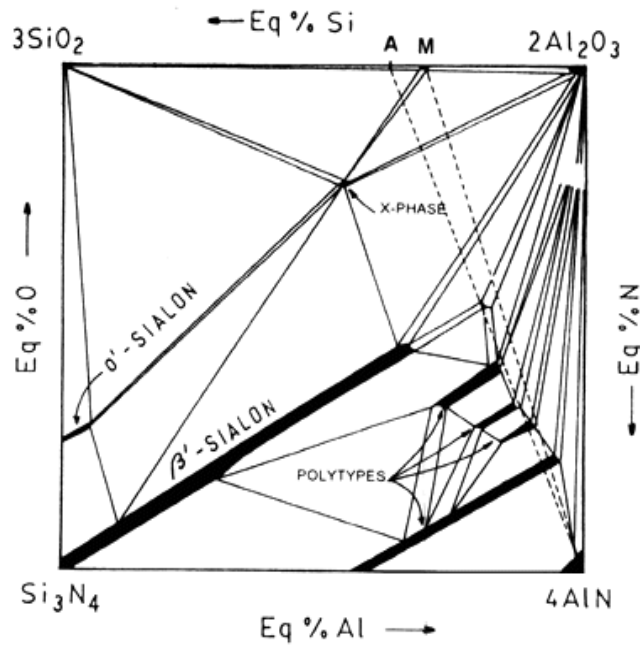
Şekil 2.2. α -SiAlON birim hücresinde kristal yapıya giren metal ya da lantanat iyonu [21]

Tamamen yoğun bir yapıya sahip olan tek fazlı α -SiAlON, O'-SiAlON ve β 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^{1/2}, sertlik değeri (HV10) 1900 ve 2100, 3 nokta gerilme mukavemeti 600 ve 900 değerlerini almaktadır. α -SiAlON'un sahip olduğu bu değerler, dikkat çekici özellikte görülmüştür. İttriyum(III) Oksit (Y₂O₃) ile birlikte hazırlandığında ise, iyi oksidasyon direnci sağlamakta olduğu görülmüştür [24]. α -SiAlON taneleri β -SiAlON'a göre daha düşük mukavemet ve tokluğa sahip olan küçük ve eş eksenli morfolojiye sahip olma eğilimindedir. Bununla birlikte α -SiAlON seramikleri, β -SiAlON'dan daha yüksek mukavemete sahiptir.

2.2.2. β -SiAlON seramikler

β -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. β -SiAlON'un homojenlik bölgesinde, faz diyagramının Si_3N_4 -($\text{Al}_2\text{O}_3\text{AlN}$) çizgisine kadar uzanmaktadır. α -SiAlON fazı eş eksenli taneler olarak gözlenirken, β -SiAlON 4/6 yön oranı ile fazı uzanmış çubuksu taneler olarak mikroyapıda gözlenmektedir [25]. β -SiAlON formülünde $z = 0$ olduğunda yapı silisyum nitrürdür. Z değerinin artmasıyla birlikte katı çözeltide daha fazla Al ve O bulunur ve yapıda

genişleme olur. Sonuç olarak yapının yoğunluğu düşer [26]. β - Si_3N_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]. β -SiAlON katı çözeltiler ve bütün çözeltiler gibi buhar basıncı her zaman çözünenen, Si_3N_4 'den, daha düşüktür. Bu sebeple sistemde düşük sıcaklıklarda ergiyebilen cam oluşturma eğilimleri daha fazladır, böylece sıvı faz sinterlemeleri Si_3N_4 'e göre daha kolay olmaktadır. Bu özellikle SiAlON seramikler için çok önemli bir avantaj sağlamaktadır [28]. Şekil 2.3'te ise 1400°C 'de SiAlON sisteminin eşdeğer miktara göre çizilen faz diyagramı görülmektedir. Faz diyagramının sol alt köşesinden sağ köşeye doğru gidildikçe; 3Si^{+4} dereceli olarak 4Al^{+3} ile yer değiştirdiği, aşağıdan yukarıya çıkıldıkça da 4N^{-3} atomunun 6O^{-2} atomuyla yer değiştirdiği görülmektedir [29].



Şekil 2.3. SiAlON'un 1400°C 'deki faz diyagramı [23]

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

Si_3N_4 esaslı seramiklerin karakteristik özelliği, sinterleme sırasında meydana gelen $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümüdür. Bu dönüşüm, yoğunlaşmayı artırırken; iğnemsisi, seramik malzemelerin toklaşmasını ve yüksek dayanım sağlayan β -SiAlON tanelerinin oluşmasını desteklemektedir. $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümünün α ile β Si_3N_4 tanelerinin

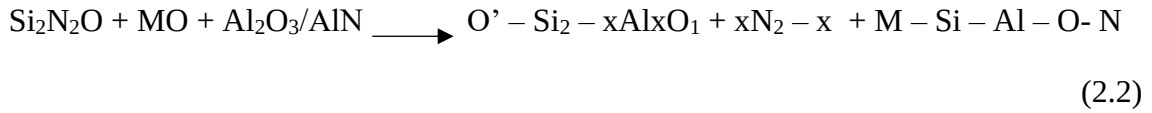
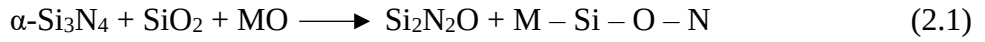
arasındaki, 1450°C'nin üzerinde β -Si₃N₄'ün daha kararlı olmasından kaynaklanan, polimorfik dönüşümün aksine, tamamen kimyasal olarak kontrol edilebilen bir dönüşümün olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple, başlangıç kompozisyonunu seçerken en önemli parametre; ürünün α ve β -SiAlON olmasının, mutlaka sıcaklığa ve diğer süreç parametrelerine bağlı olarak belirlenmesidir. Ancak, bu konu üzerinde yapılan son çalışmalar, yüksek sıcaklıklarda α -SiAlON ürünü veren belirli bir α -SiAlON kompozisyonunun, sinterleme sonrası düşük sıcaklıklardaki ısıtma işlemleriyle β -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 α -SiAlON açısından zengin olduğu dereceli bir şekilde tasarım yapmaktır. Bu şekilde, yüzeyde yüksek bir α -SiAlON sertliği kullanılabilir ve çekirdeğin β -SiAlON'un yüksek tokluğundan yararlanılabilir [31].

2.2.4. α/β -SiAlON kompozit seramikler

α ve β -SiAlON seramiklerinin üstün özelliklerini birleştirmek amacıyla α/β -SiAlON kompozitler geliştirilmiştir. α/β -SiAlON kompozitler, α -SiAlON katı çözeltilisi ile β -SiAlON fazı arasında bulunan bütün kompozisyonlardan oluşan toz karışımının sinterlenmesiyle oluşur. β -SiAlON fazı Si_{6-z}Al₂O₂N_{8-z}, $z \leq 0.8$ olduğunda oluşurken, α -SiAlON fazı ise M_xSi_{12(m+n)}Al_(m+)O_nN_(16-n) ve $x \approx 0.35$ ve $n \leq 1.3$ değerlerinde daha kararlıdır. α/β -SiAlON yapının oluşması camsı fazın miktarını azaltmaktadır. α/β -SiAlON kompozit malzemelerin oluşumu α/β ve N/O oranına bağlı olmakla birlikte, kararlılığı sağlayan katyona da bağlıdır. α/β -SiAlON kompozitler, bileşenlerine göre daha kolay sinterlenir. SiAlON kompozitlerin oluşumunda β -SiAlON taneleri mukavemet ve kırılma tokluğunu artırırken, α -SiAlON taneleri ise sertliği belirler. α/β -SiAlON kompozit seramiklerin yüksek sıcaklık mukavemetleri de oldukça iyidir. Birçok iyi özelliklere sahip olmasına karşın, α/β -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 nitrür ve silisyum nitrür temelli SiAlON malzemelerin mühendislik uygulamalarında en çok ilgilenilen nitrür seramikleri olmasına rağmen, diğer potansiyel adaylar silisyum oksinitrür ve buna bağlı olarak da O'-SiAlON malzemelerdir. O'-SiAlON malzemeler, sabit $M/X=2/3$ metal/metal olmayan malzemeler oranı üzerinden bulunur. $Si_{2-x}Al_xN_{2-x}O_{1+x}$ 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_2O_3 'ün silisyum oksinitrit içinde yer alabileceği bildirilmiştir [33]. O'-SiAlON 2 reaksiyon ile oluşur; birincisi $\alpha-Si_3N_4$ 'ün belli miktarda silisyum dioksit ile reaksiyona girmesi ile ikincisi ise Si^{+4} ve N^{-3} 'ün Al^{+3} ve O^{-2} tarafından belirli oranlarda yer değiştirmesi ile oluşur. Bu reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir (2.1, 2.2):



O'-SiAlON malzemeler ısı- mekanik özellikleri bakımından, diğer nitrür 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_2N_2O oluşumunda yüksek saflıkta Si_3N_4 ve SiO_2 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 nitrür ve silikanın molar %11 karışımında %30 oranında gözlenmektedir [33].

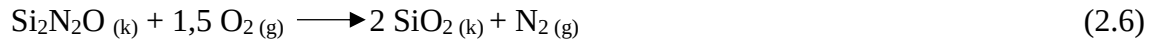
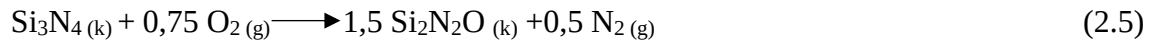
1775°C'de basınçsız sinterleme uygulanarak $Si_3N_4 + SiO_2$ karışımına Y_2O_3 eklenmesi sonucu oldukça yüksek yoğunluk (%98-%99 teorik yoğunluk) oluşur, bunun sebebi densifikasyonun sıvı fazın varlığı ile kolaylaşmasıdır.

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_2N_2O

yapısının mekanik özelliklerini tanımlamak zordur çünkü sinterleme katkısı kullanılmadan hazırlamak zordur. Bununla birlikte, 1900°C'de Y₂O₃ sinterleme katkısı ile sıcak preslenmiş malzemeler üzerinde yapılan ölçümlerden elde edilen ancak neredeyse saf, kristalin Si₂N₂O'dan oluşan, Vickers sertliği (HV10) 1600 ve kırılma tokluğunun 3,3 MPa.m^{1/2} bulunması iyi bir yaklaşımdır [21]. O'-SiAlON yapısında genellikle tokluğun zayıf olması ile ilgili olası açıklama, Si₂N₂O kristalleri ile SiO₂ (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^{1/2} kırılma tokluğuna ve Si₂N₂O malzemelerin camsı tane sınırı fazına sahip olduğunu yayınlayan Ohashi ve ekibi tarafından desteklenmiştir [35,36]. Si₂N₂O malzemelerin iyi oksidasyon direncine sahip olduğunun kanıtı 1967 yılında bulunmuştur. Tamamen yoğun Si₂N₂O, 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].



SiO₂, genel oksitlerin herhangi birindeki en düşük oksijen geçirgenlik özelliklerinden birine sahiptir [39] ve etkili bir koruyucu tabaka oluşturur. Genel olarak Si₃N₄'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:



Si_3N_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 SiO_2 tabakası oluşur. Aksi durumda, $\text{PO}_2 < \text{PSiO}_2 + \text{PN}_2$ olduğunda, stabil SiO_2 tabakasına zıt olarak SiO_2 buhar formu oluşur ve aktif oksidasyon gerçekleşir.

Si_3N_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 τ 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 Si_3N_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 Si_3N_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, Si_3N_4 'ün iyi oksidasyon direncini korumayı hedeflerken, yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerin artırılması için muhtemelen en ümit verici katkı maddeleridir.

SiAlON oksidasyon çalışmaları, Si_3N_4 seramiklere kıyasla sınırlıdır.

3.KARBOTERMAL SENTEZLEME METODU

Kovalent bağılı Si_3N_4 önemli seramik hammaddelerindendir. Bunun sonucu olarak silisyum nitrür bağı 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 Si_3N_4 üretim yöntemleri ve reaksiyonları [38,39]

(1) Metalik silisyum tozunun direk nitrürlenmesi $3\text{Si(s)} + 2\text{N}_2(\text{g}) \xrightarrow{1200-1500^\circ\text{C}} \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$
(1) SiO_2 ’in Azot Ortamında Karbo-Termal İndirgenmesi ve Nitrürlenmesi (KTİN) $3\text{SiO}_2(\text{s}) + 6\text{C(s)} + 2\text{N}_2(\text{g}) \xrightarrow{1200-1700^\circ\text{C}} \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) + 6\text{CO(g)}$
(2) Yanma ile Sentezleme $3\text{Si} + \text{N}_2 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$
(3) Buhar-Faz Reaksiyonu $3\text{SiCl}_4(\text{g}) + 4\text{NH}_3(\text{g}) \xrightarrow{1100-1350^\circ\text{C}} \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) + 12\text{HCl(g)}$ $3\text{SiH}_4(\text{g}) \longrightarrow 4\text{NH}_3(\text{g}) + 12\text{H}_2(\text{g})$
(4) Silisyum Dimide’nin Çökmesi ve Bozunumu $\text{SiCl}_4(\text{l}) + 6\text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{Si}(\text{NH})_2(\text{s}) + 4\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ $3\text{Si}(\text{NH})_2(\text{s}) \xrightarrow{1600^\circ\text{C}} \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g})$
(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 $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Plazma}} \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$ $3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Plazma}} \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$

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].

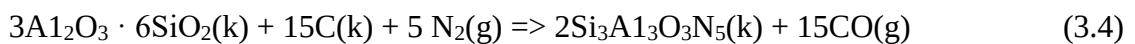
Bu teknikler arasında nitrojen tabanlı atmosferde bir indirgeme ajanı varken uygulanan SiO₂’nin (kuvartz veya kil minerali şeklinde) karbotermal indirgenmesi kolayca ve ucuz bulunabilir hammaddeler ile kitle toz üretiminin ekonomisi ve potansiyelinden dolayı özel bir ilgiyi hak etmektedir. Saflık düzeyindeki bazı sınırlamaların dışında bu yöntem toz özellikleri açısından diğerleri ile kıyaslanabilir ve diğer yöntemlere nazaran en ucuz prosestir. 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 (SiO₂)’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]:

Si₃N₄ 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 prosesten geçmiştir. Bunun yerine, CRN prosesinde yararlı olduğu görülen çok

yüksek spesifik yüzey alanına sahip sepiolit gibi bazı kil mineralleri de saflaştırma sonrasında SiO_2 kaynağı amaçlı kullanılabilir [43,44].

Şimdiye kadar karbotermal indirgenme yoluyla pek çok doğal malzemeden Si_3N_4 elde etmeye yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu uygulamalarda hammaddenin yanında temel değişkenler; C/SiO_2 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_2 Molar oranının etkisi

Karbo-Termal İndirgenmesi ve Nitrürleme (KTİN) prosesi sonrası Si_3N_4 , dönüşümü artan C/SiO_2 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_2 'deki nem içeriğini azaltır.
- $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 'ün oluşumunu engelleyen oksijenin kısmi basıncını düşürür.
- SiO_2 tozlarının sinterlenmesinden kaçınmak için yapıda ayrı ayrı kalmasını sağlar.
- SiO_2 'nin oluşmasına sebep olan indirgeyici eleman olarak rol oynar.
- Si_3N_4 '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 'in 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_3N_4 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, nitrürleme öncesi silikonun içerisine ilave edilebilmektedir. Bu ilavelerin kullanılması nitrürleme oranının artmasını sağlamaktadır. Safsızlıklar ya da ilavelerin varlığı, nitrürlenmiş malzemelerin faz içeriğine de etki etmektedir. Örneğin, CaO ve MgO, α -Si₃N₄ içeriğini arttırırken, demir safsızlıkları da β -Si₃N₄ içeriğini arttırmaktadır [48].

3.2. Karbotermal Redükleme ve Nitrürleme Yöntemiyle Si₃N₄ Toz Üretiminin Termodinamik Olarak İncelenmesi

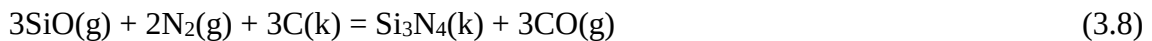
Silikanın karbotermal redüklenmesi ve nitrürlenmesi ile Si₃N₄ üretimi için toplam reaksiyon:



Si₃N₄ oluşumu iki kademeli reaksiyonla gerçekleşmektedir. İlk kademede aşağıda gösterilen reaksiyonlar ile SiO₂'in SiO gazına redüksiyonu gerçekleşmektedir:



İkinci kademe ise SiO gazının nitrürlenmesidir [41]:



Si-O₂-C-N₂ reaksiyon sisteminde, Si₃N₄ 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, α -Si₃N₄ veya β -Si₃N₄ üretilebilir [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 ΔG^0_{T} (3.6), ΔG^0_{T} (3.13) ve ΔG^0_{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 Si_3N_4 oluşumunu teşvik ederken, SiC oluşumunu engellemektedir. Ayrıca, reaksiyon için azot sağlama ve numuneden hızlı CO kaçıışı nedeniyle numunenin etrafındaki azot gazı akışıyla Si_3N_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 SiO_2 'den karbotermal redüksiyon ve nitrüleme yöntemi ile Si_3N_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_2O_3 katkısı ile basınçsız sinterleme ile sergilediği davranışı incelemişlerdir ve O'-SiAlON seramiklerinin oksidasyon oranlarının, aynı metotlarla hazırlanan $1300^\circ C$ '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_3N_4 ve β -SiAlON ile karşılaştırıldığında mükemmel oksidasyon direnci gösterdiğini bildirmişlerdir [52].

Si_2N_2O oksit yüzeyi hakkındaki diğer bir çalışmada [53], oksidasyon sıcaklığının $1350^\circ C$ 'nin altında olduğu zaman skalada amorf yapı gözlenmiştir. Oksidasyon sıcaklığı $1600^\circ C$ olduğunda (skala α -kristobalit içermektedir) ve mikroyapı görünüşünde yüzeyde kristalizasyon oranının yüksek olduğu açıkça gözlenmiştir [53].

Koç ve Kaza, α - Si_3N_4 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 kapta, kaplanmış silika tozlarını elde etmişlerdir. Karbon kaplı silika tozlarına bir miktar α - Si_3N_4 eklenerek plastik kapta 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 $1400^\circ C$ 'de gözlenmiştir ve $1500^\circ C$ 'de ise neredeyse tamamlandığı gözlenmiştir. SiC oluşumu yüksek sıcaklıklarda gözlemlenmiştir ($1600^\circ C$). $1400^\circ C$ '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 çalışmaları ile dinamik ortamda 1,5 saatten daha kısa sürede elde edilmişlerdir. Sisteme yüklenen SiO_2 'nin tümünü %93–97 oranında α -fazı ve %3–7 oranında ise β -fazında Si_3N_4 tozuna dönüştürmüşlerdir. yapılan deneysel çalışmalarda daha yüksek spesifik yüzey alanı ile çok daha düşük sıcaklık ve/veya sürelerde Si_3N_4 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 nitrür tozunun karbotermal sentezleme ve nitrürleme işlemleri sonrası elde edilen morfolojisi ve tane boyutu, saflığı gibi parametrelerin ileri teknoloji seramiklerinden olan O'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 ₂	-	-
C (aktif)	Merck Co., ABD	SO ₄ ≤ 100 ppm Fe ≤ 300 ppm Pb ≤ 10 ppm Zn ≤ 10 ppm
Al ₂ O ₃	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

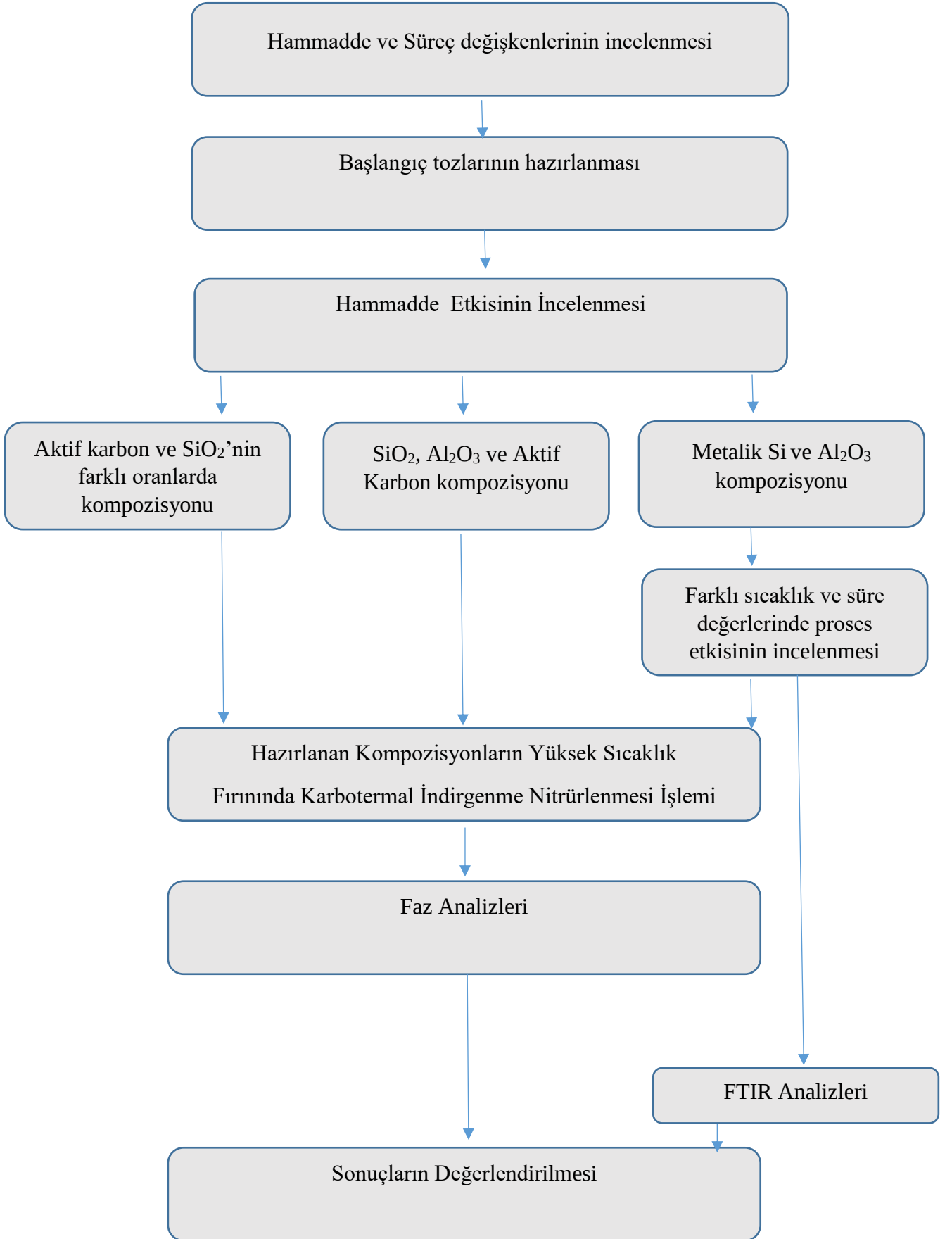
- Başlangıç tozları kompozisyon tasarımının (SiO₂, Al₂O₃, Si, C) yapılması.
- Tasarlanan kompozisyonların agat havanda alkol ile karıştırılması.
- Hazırlanan toz kompozisyonun nem oranını azaltmak için etüvde kurutulması.
- Nemi uzaklaştırılan kompozisyonun agat havanda öğütülmesi.

ii. Nitrürleme aşaması

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

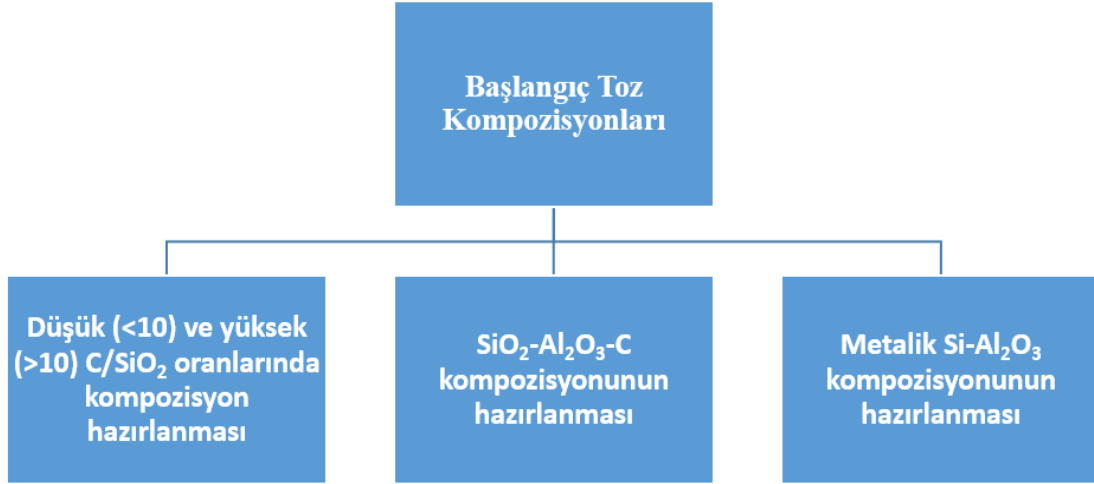
iii. Karakterizasyon

- a. Nitrürlenen 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 Toz Kompozisyonları



Şekil 6.2. Hazırlanan başlangıç toz kompozisyonları

6.2.1. Düşük C/SiO₂ oranında (<10) kompozisyonun hazırlanması

Bu çalışmada, C ve SiO₂ oranı düşük olacak şekilde tozlar hazırlanmıştır. Hesaplanan ağırlıkça oran değerlerine göre SiO₂ 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/SiO₂ (>10) oranında kompozisyonun hazırlanması

Bu çalışmada, C ve SiO₂ oranı yüksek olacak şekilde tozlar hazırlanmıştır. Hesaplanan ağırlıkça oran değerlerine göre SiO₂ 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. SiO₂-Al₂O₃-C kompozisyonunun hazırlanması

Bu çalışmada, SiO₂-Al₂O₃-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 Al₂O₃ kompozisyonunun hazırlanması

Bu çalışmada metalik Si ve Al₂O₃ 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, bekleme süresinin 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 nitrülen tozlar, SiO₂-Al₂O₃-C kompozisyonun; C2-190418-14N ve C2-190418-17N kodlu nitrülen tozlar ise SiO₂-Al₂O₃-C kompozisyonun farklı sıcaklıklardaki uygulamalarına aittir. C2-190418-15N kodlu numune ise, SiO₂-Al₂O₃-C kompozisyonunun tek sıcaklıktaki iki aşamalı uygulaması ile elde edilmiştir.

Çizelge 6.2. Numunelere uygulanan sıcaklık ve süre parametreleri

Numune Kodu	Isınma Hızı (°C/dk)	Hedef Sıcaklık (°C)	Isınma Hızı (°C/dk)	Hedef Sıcaklık (°C)	Bekleme Süresi (s)
AC-Si1 (<10)	15-20	800-1000	5-10	1300-1400	3-10
AC-Si2 (>10)	15-20	800-1000	5-10	1300-1400	3-10
C1-040418-14N	20-30	800-1000	1-8	1400-1600	10-15
C1-040418-17N	10-15	1400-1700	1-8	1600-1800	3-10
C2-190418-14N	20-30	800-1000	1-8	1400-1600	10-15
C2-190418-17N	10-15	1400-1700	1-8	1600-1800	3-10
C2-190418-15N	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, CuK α_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 $10-60^\circ$ arasında tutulmuştur.

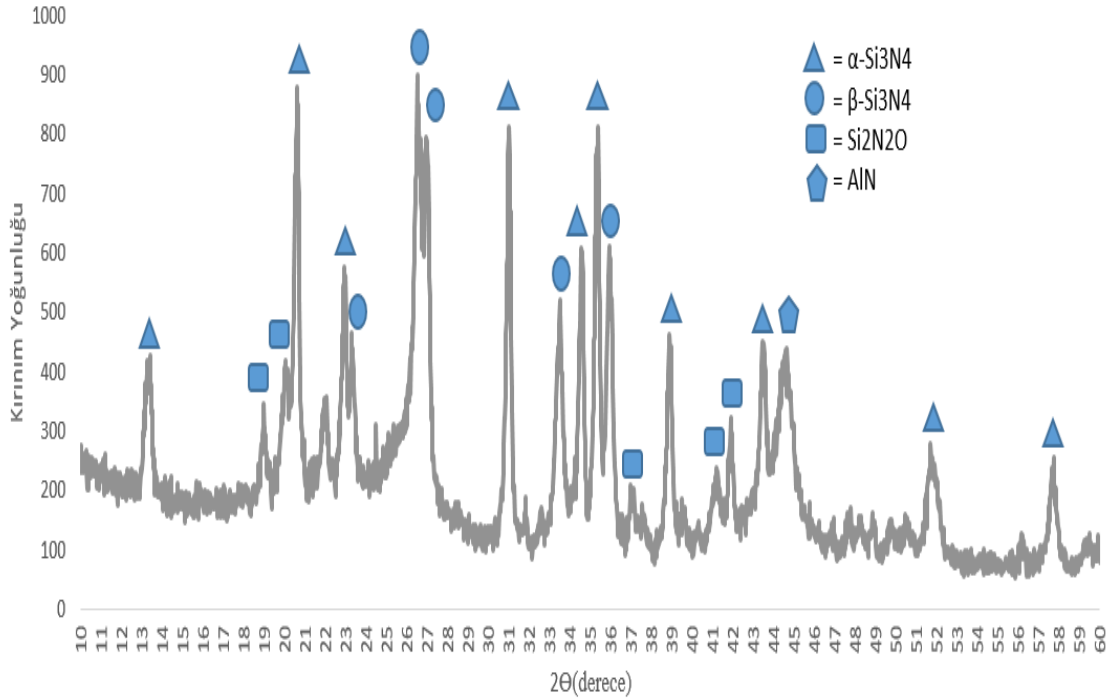
6.5. FTIR Analizi

C2-190418-14N ve C2-190918-17N kodlu toz numunelere yapılan Fourier dönüşümlü kızılışesi spektroskopisi (FTIR) spektrometresi ölçümleri, istenen kimyasal bağların oluşup oluşmadığının belirlenmesi amacı ile kullanılmıştır. Numunelerin geçirgenlik değerlerinde meydana gelen değişimin gözlenmesi amacıyla nitrürlenmiş numuneler halkalı öğütücüde inceltilmiştir. İki farklı sıcaklık değerindeki testler, Bruker Tensor27 marka spektrometre ile $4000 - 660 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığına sahip orta infrared ışıma (IR, infrared radiation) bölgesinde uygulanmıştır.

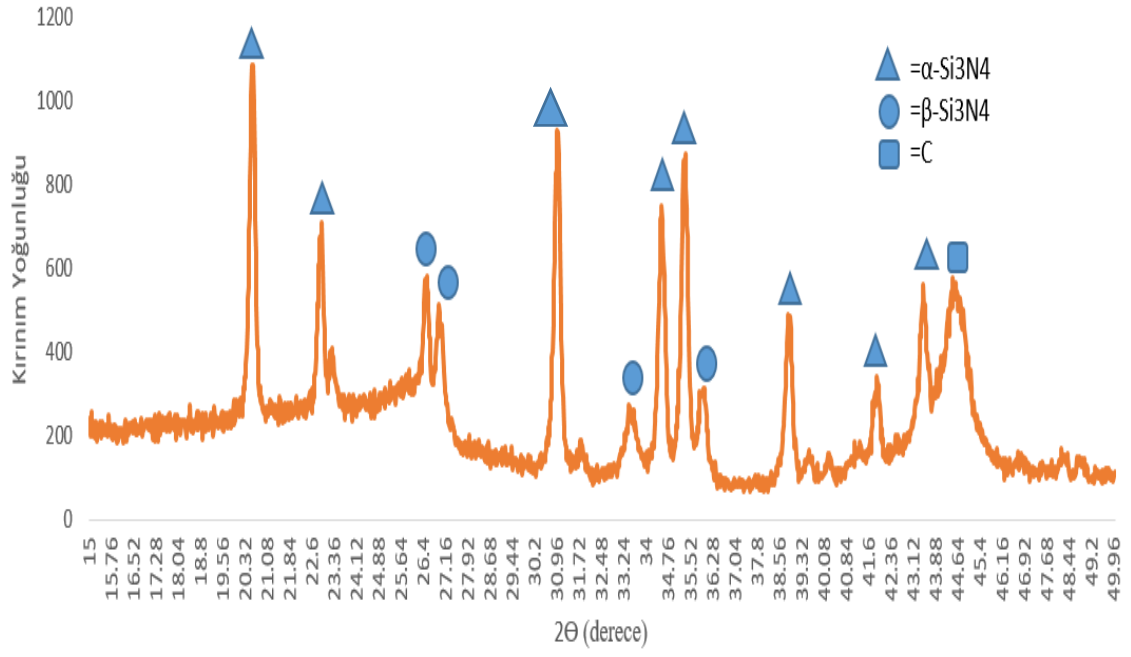
7. DENEYSEL SONUÇLAR

7.1. Nitrürlenen Numunelerin Faz Analizi

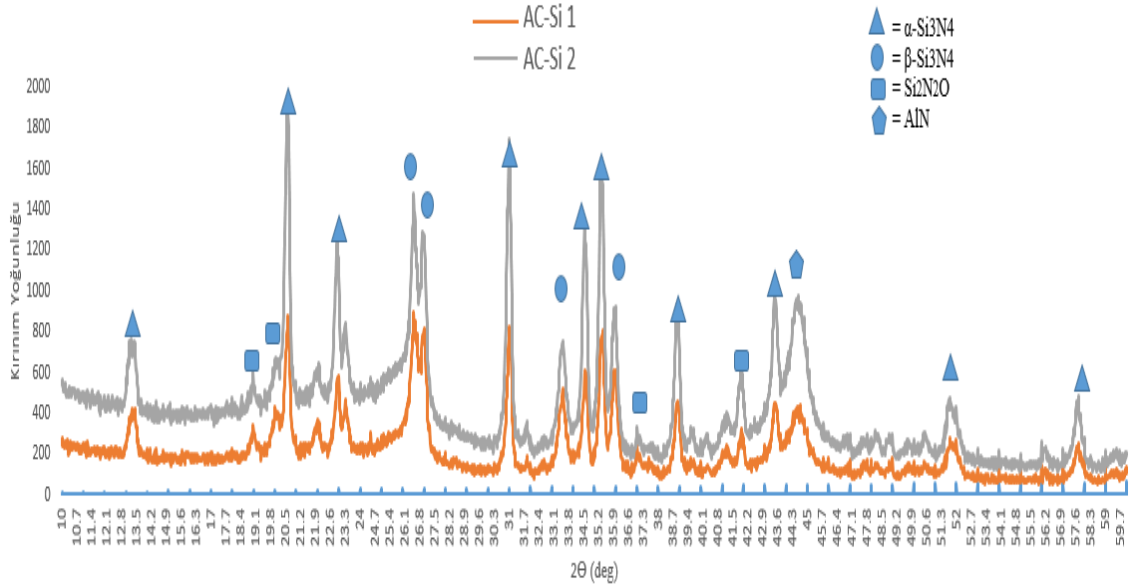
Farklı C/SiO₂ oranlarında hazırlanan toz numuneler,  izelge 6.2’de belirtilen değerlerde nitrürizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar, hammadde ve süreç değişkenleri etkisinde incelenmiştir. XRD sonuçlarına göre, şekil 7.1’de gösterilen düşük C/SiO₂ oranındaki AC-Si 1 kodlu karışımda  -Si₃N₄ ana fazına sahip Si₂N₂O oluşumu gözlenmiştir. şekil 7.2’de gösterilen yüksek C/SiO₂ oranına sahip AC-Si 2 kodlu karışımda karbon etkisi sonucu, düşük oranlı karışımda elde edilen Si₂N₂O fazları gözlenmemiş ve yalnızca   ve  -Si₃N₄ fazları gözlenmiştir. AC-Si 1 ve AC-Si 2 kodlu numunelerin karışılaştırılmal  XRD grafiği, şekil 7.3’te gösterilmiştir. Buna göre, iki farklı oranda hazırlanarak nitrürlenen kompozisyonda da  -Si₃N₄ ana fazı ve  -Si₃N₄ 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  -Si₃N₄ ana fazı ve kısmi oranda  -Si₃N₄ 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/SiO₂ oranına sahip AC-Si 1 kodlu numunenin XRD grafiği



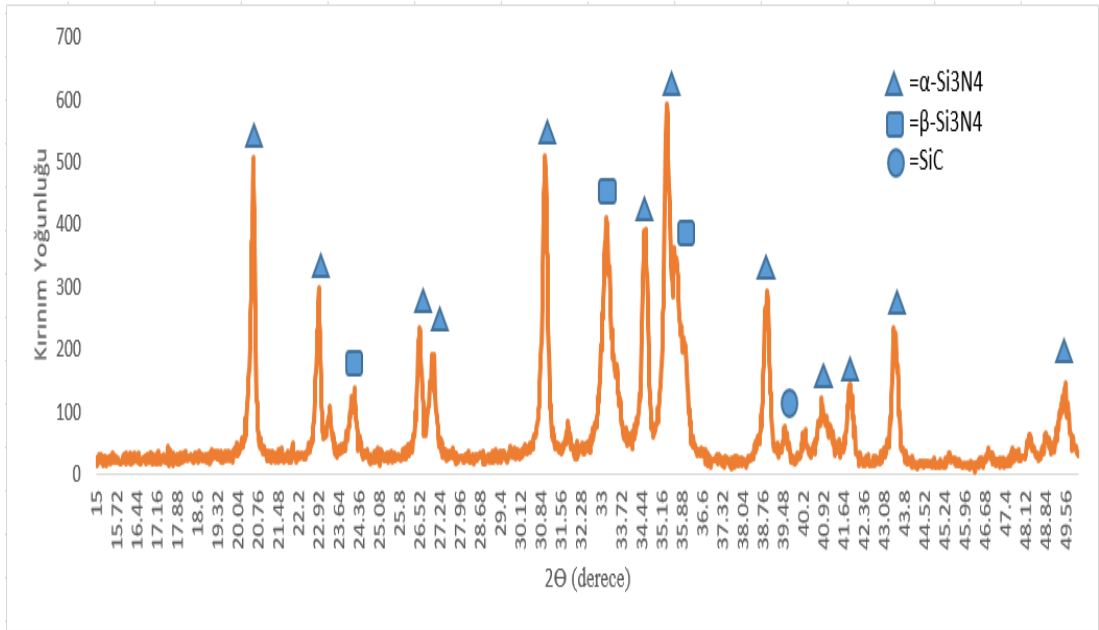
Şekil 7.2. Yüksek C/SiO₂ oranına sahip AC-Si 2 kodlu numunenin XRD grafiği



Şekil 7.3. Düşük ve yüksek C/SiO₂ oranlarına sahip numunelerin XRD grafiği



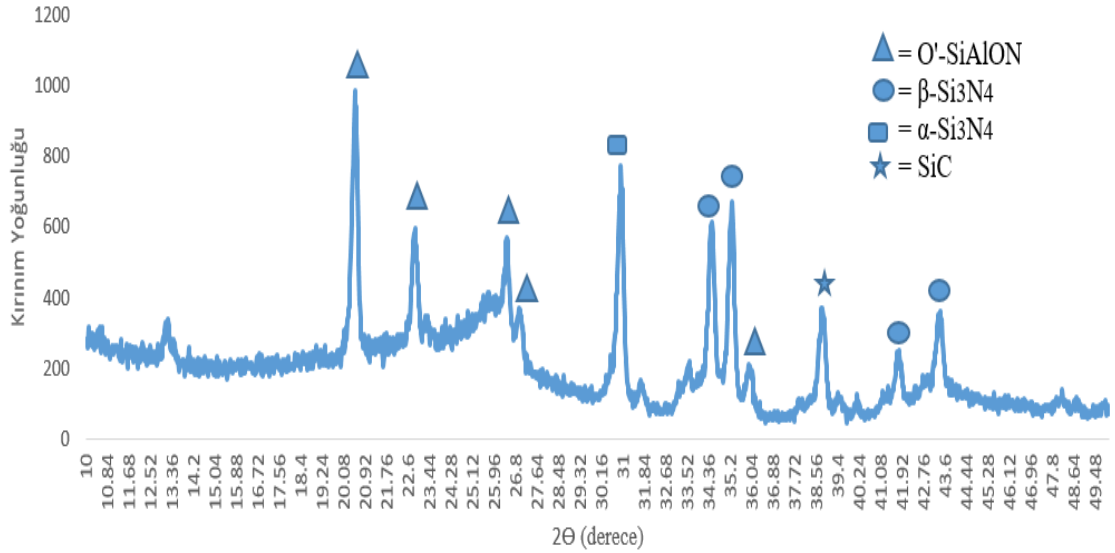
Görsel 7.1. Sırasıyla, AC-Si1 ve AC-Si2 kodlu numunelerin nitrülenme aşaması sonrası



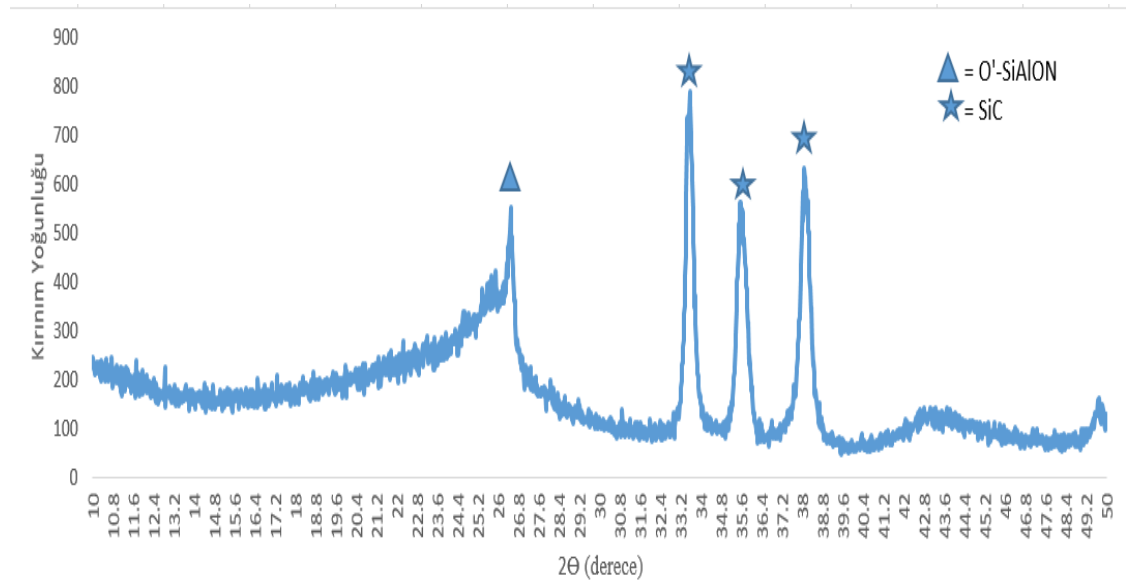
Şekil 7.4. AC-Si 2 kodlu numunenin kalsinasyon sonuç analizi

Hammadde etkisinin incelenmesi amacıyla SiO₂-Al₂O₃-C (C1-04042018-S kodlu) diğer bir karışım hazırlanarak Çizelge 6.2’de belirtilen değerlerde nitrüleme prosesine tabi tutulmuştur. SiO₂-Al₂O₃-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 -Si₃N₄, β -Si₃N₄ 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

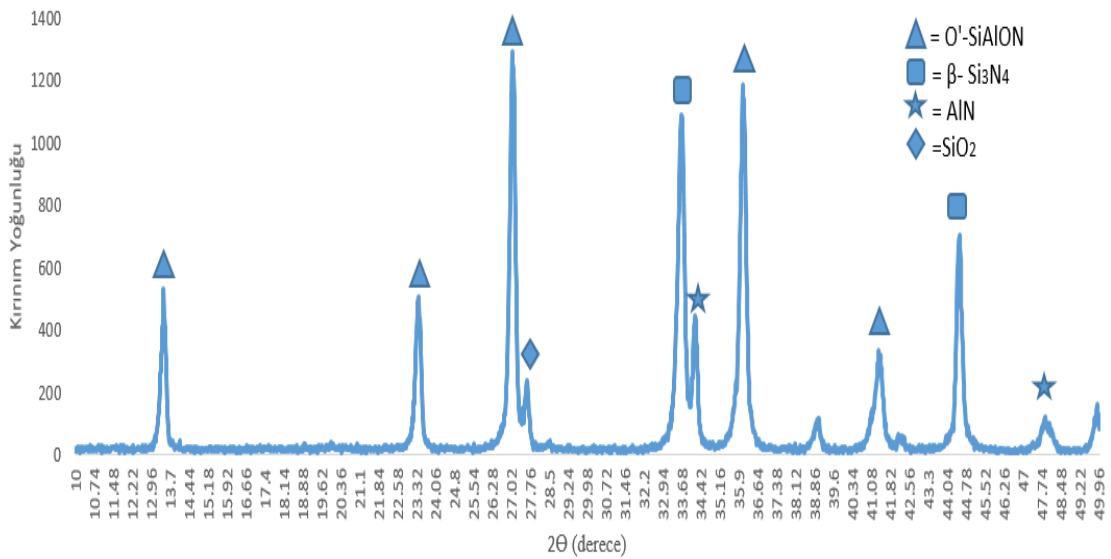


Şekil 7.6. C1-040418-17N kodlu numunenin XRD analizi

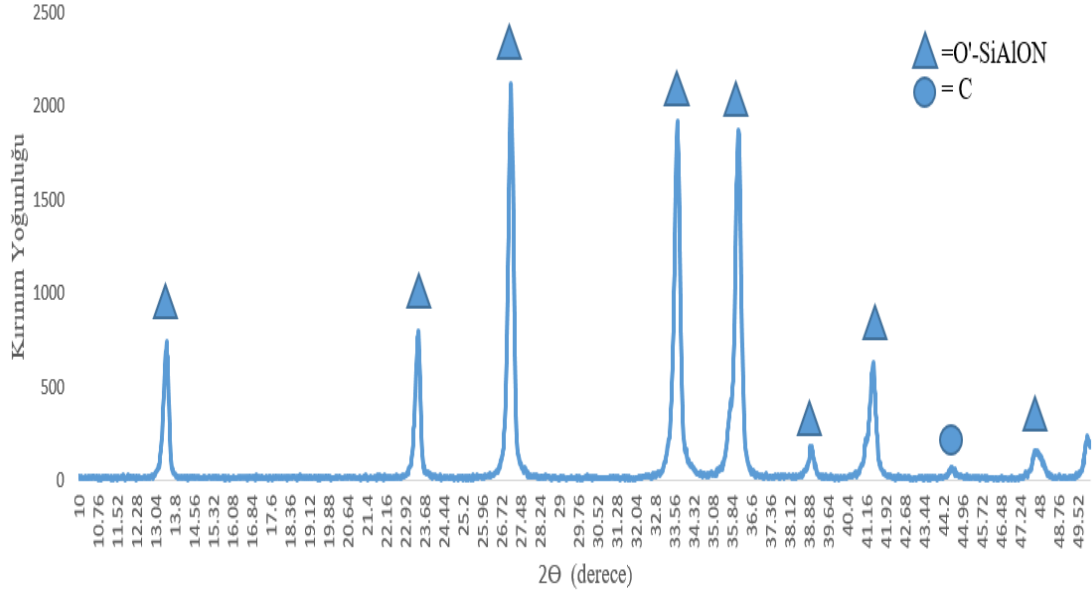


Görsel 7.2. C1-040418-17N ve C2-190418-17N kodlu numuneler nitrürlenme aşaması sonrası

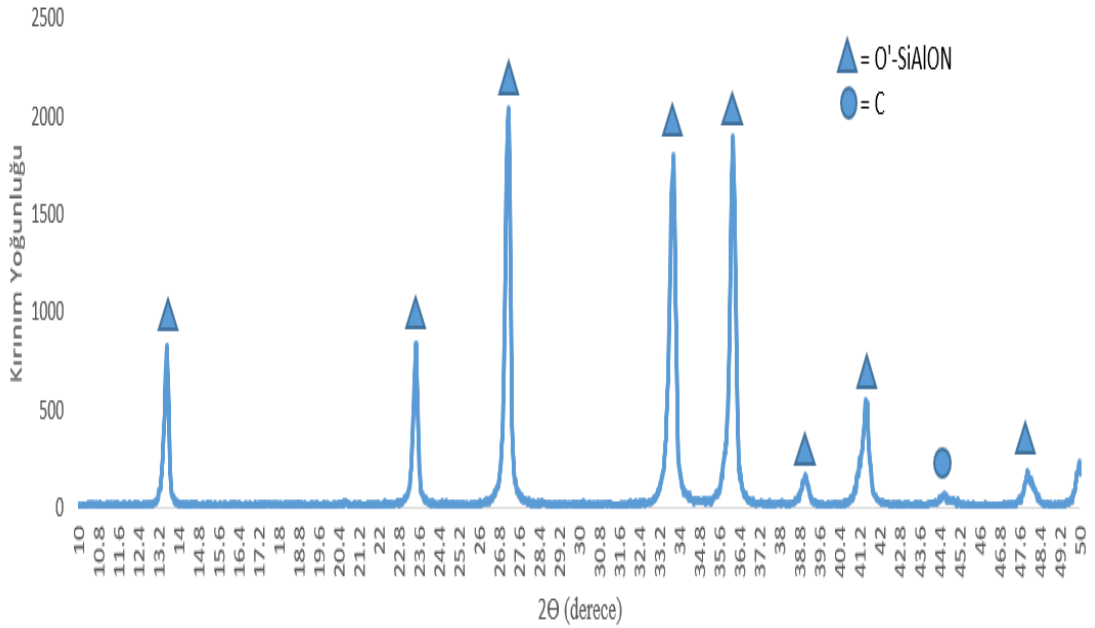
Metalik Si ve Al_2O_3 karışımından sentezlenen C2-190418-S kodlu numune, Çizelge 8.2’de belirtilen değerlerde nitrürizasyon aşaması uygulandıktan sonra yukarıda belirtilen kodlar ile XRD analizi yapılmıştır. Şekil 7.7’ye bakıldığında, ilk aşaması $<1600^\circ\text{C}$ ’de gerçekleşen nitrürlenme işleminden sonra O’-SiAlON fazı oluştuğunu ve kısmen $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve AlN fazlarının da bulunduğu gözlenmiştir. İkinci aşamada (Bkz. Şekil 7.8) $>1600^\circ\text{C}$ ’ye ısıtılarak, nitrülenmesi sonucunda süreç etkisi sonucu kalıntılar giderilerek O’-SiAlON ana fazı gözlemlendi. Sıcaklığın ve uygulanan aşamaların sürece etkisini gözlemlemek için $1600\text{-}1800^\circ\text{C}$ arasında uygulanan tek aşamalı nitrürizasyon 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 nitrürlen, 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 yöntemidir. 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

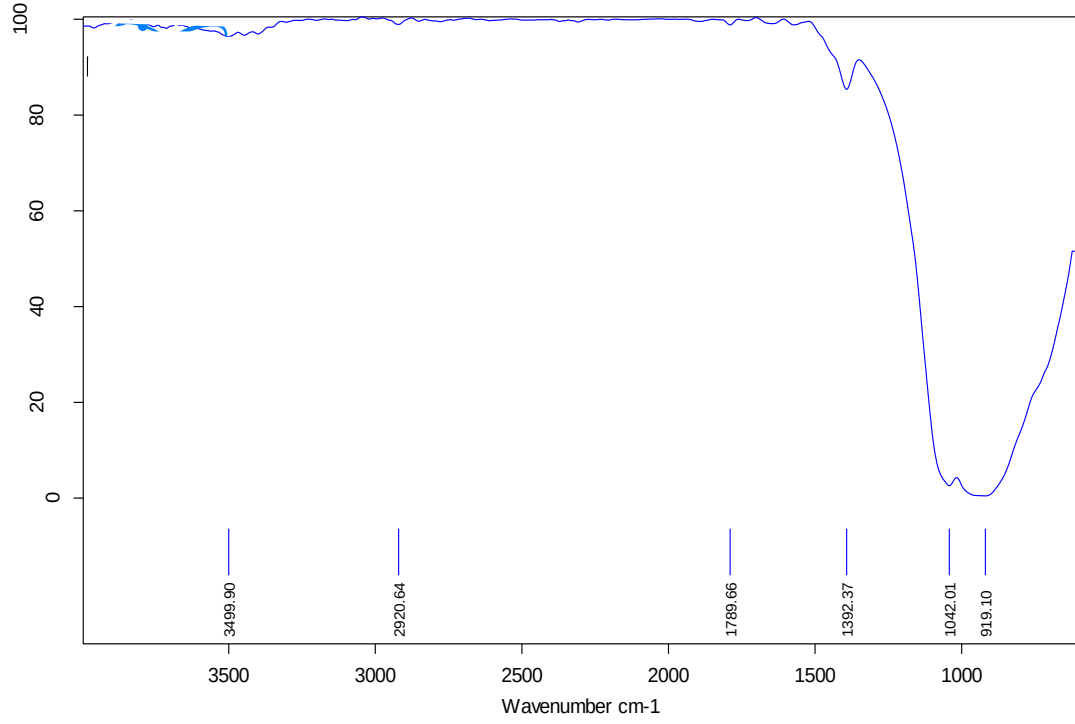
Bağ	Bileşiğin Tipi	Dalga sayısı, cm^{-1}	Şiddeti
C-H	Alkan	2850-2970	k
C-H	Alken ($>\text{C}=\text{C}<^{\text{H}}$)	3010-3095; 675-995	o, k
C-H	Alkin ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$)	3300	k
C-H	Aromatik halka	3010-3100; 690-900	o, k
	Monomerik alkol, fenol	3590-3650	d
O-H	H-bağlı alkol, fenol	3200-3600	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 ₂	Nitro bileşikler	1500-1570; 1300-1370	k

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

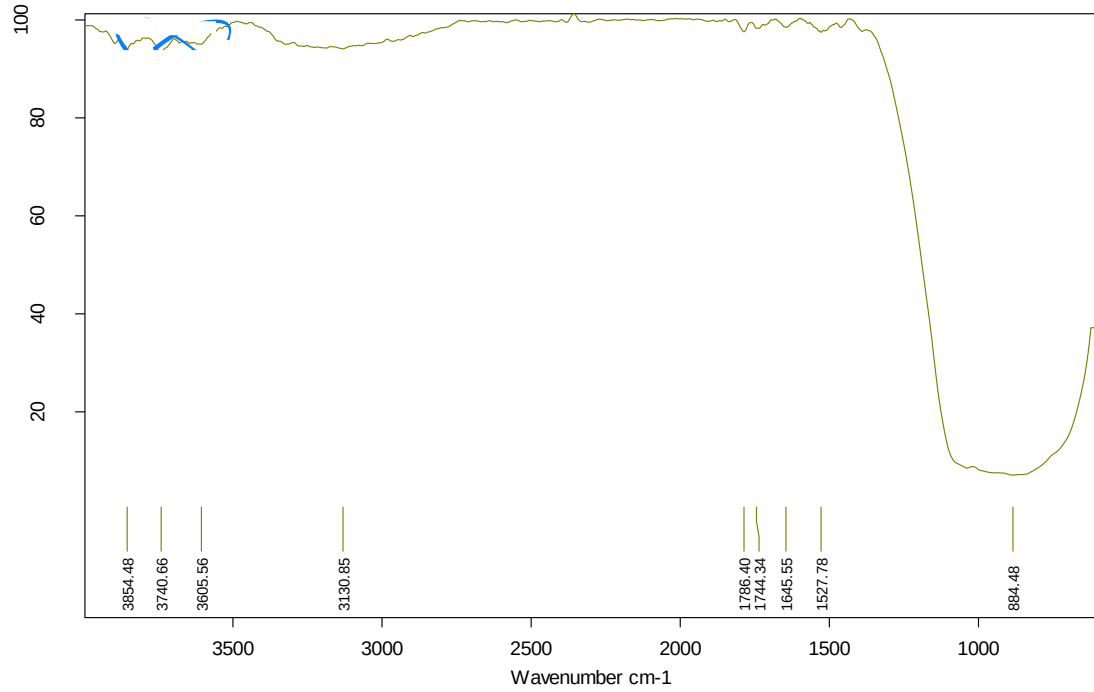
Şekil 7.10. Bazı organik grupların frekans aralıkları [56]

Buna göre; Şekil 7.11-7.14'te metalik Si ve Al₂O₃ 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^{-1}) gösterdiği geçirgenlik özelliği ile N-H amin bağları gözlenmektedir. 1000 cm^{-1} üzerindeki değerlerde oksitlenme olduğu tahmin edilmektedir. 1000 cm^{-1} 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^{-1} frekans değerinin üzerinde gözlenen pikler, numunenin ortam veya toz kaynaklı oksitlenmesi ile oksit bileşiklerine işaret etmektedir.

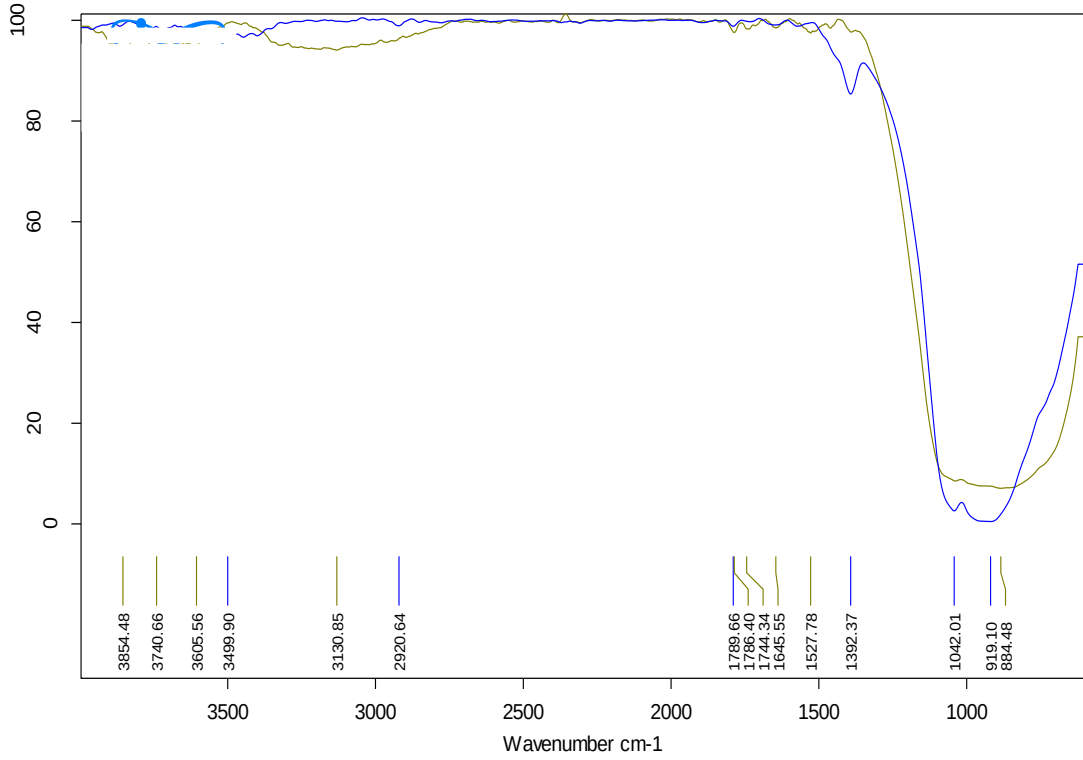


Şekil 7.11. C2-190418-14N kodlu numunenin FTIR analizi



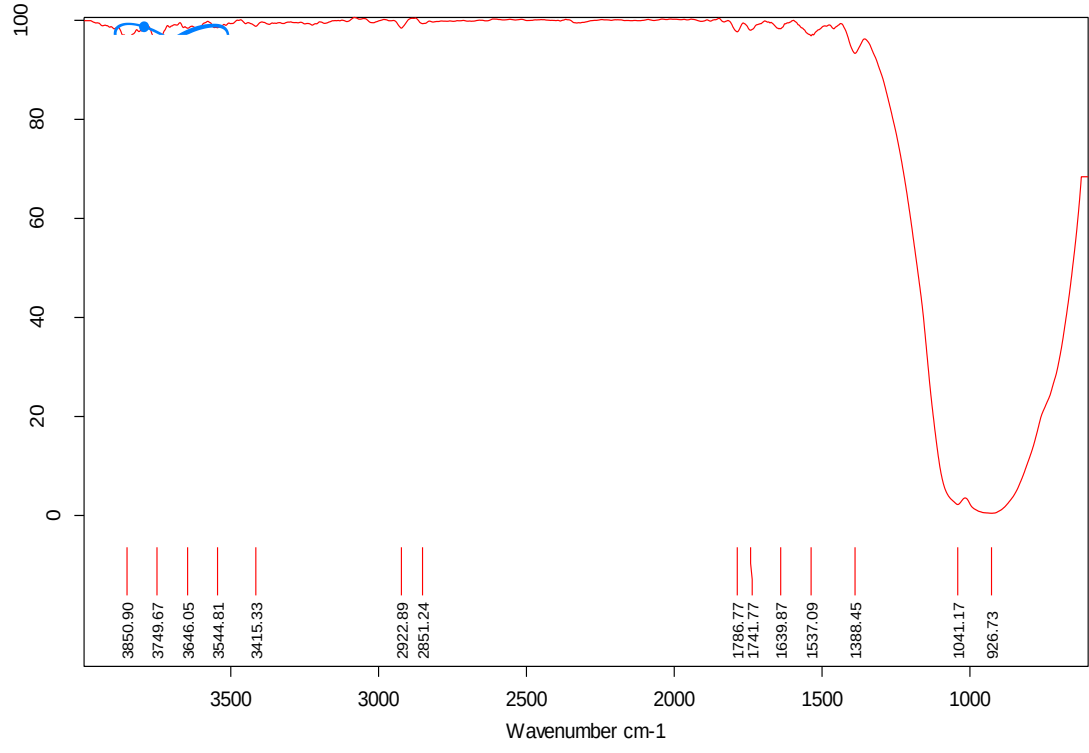
Şekil 7.12. C2-190918-17N kodlu numunenin FTIR analizi

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 nitrürleme 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⁻¹ 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; ısııl 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 cüruf fırınlarında, termokupplarda, balistik alanlarda kullanılabilmektedir. 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 SiO₂ ve karbon ikili sisteminde karbotermal nitrürleme işlemindeki C/SiO₂ oranının etkisi araştırılmıştır. Düşük (<10) ve yüksek (>10) C/SiO₂ oranlarındaki kompozisyonun hazırlanması ile sıcaklık ve süre değişkenleriyle karbotermal nitrürleme sonucu oluşan numuneye etkisi incelenerek O'-SiAlON oluşumu araştırılmıştır. Düşük oranlı karışımda, α -Si₃N₄ ana fazına sahip Si₂N₂O oluşumu gözlenmiştir. Yüksek C/SiO₂ oranına sahip karışımda ise karbon etkisi sonucu, düşük oranlı karışımda elde edilen Si₂N₂O fazları gözlemlenmemiş ve yalnızca α ve β -Si₃N₄ fazları gözlenmiştir. Yüksek oranlı karışım 400-800°C'de 2-8 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Süreç etkisi ile α -Si₃N₄ ana fazı ve kısmi oranda β -Si₃N₄ ile SiC dönüşümü gözlenmiştir. O'SiAlON oluşumu gözlenememiştir.

İkinci hazırlanan kompozisyonunda; hammadde etkisinin incelenmesi amacıyla SiO₂-Al₂O₃-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 nitrürleme işleminden sonra O'-SiAlON fazı oluşmaya başladığı ve kısmen α -Si₃N₄, β -Si₃N₄ 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. Nitrürleme 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 Al₂O₃ karışımından sentezlenen numune, farklı süreç ve sıcaklık değişken parametreleri ile nitrürleme aşaması uygulandıktan sonra faz analizi yapılmıştır. İlk aşaması <1600°C'de gerçekleşen nitrürleme işleminden sonra O'-SiAlON fazı oluştuğu ve kısmen β -Si₃N₄ ve AlN fazlarının da bulunduğu gözlenmiştir. İkinci aşamada bu numune >1600°C'ye ısıtılarak nitrürlenmesi 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 gözlenmiştir.

Hazırlanan metalik Si ve Al₂O₃ 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 gözlenmiştir. 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/SiO₂ 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 vadetmektedir.

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 gözlenmiştir.

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 β -Si₃N₄ 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 Si₃N₄. J. Alloy. Compd., 595 ,pp. 60-66
- [6] Wu Z., Zhang Z., Yun J., Yan J., You T. (2013) Synthesis of α -Si₃N₄ 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 Si₃N₄ 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 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 α -SiAlONs and the α - β 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). α -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 α -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 β -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 glassy 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 α / β - 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 α -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 α -Si₃N₄ 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 Si₃N₄ 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 Si₃N₄ forming precursor. J. Mater. Sci., 36 (4) 957-962.
- [45] Bağcı, C., (2007) Sepiyolitten silisyum nitrür (Si₃N₄) 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 (Si_3N_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 SiO_2 an Si_3N_4 in the presence of Al_2O_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 IR, Absorbsiyon Spektroskopi Uygulamaları. Erişim Tarihi: 27.07.2018