

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBOTERMİK REDÜKSİYON YÖNTEMİYLE SİLİKADAN TEK  
FAZLI ALFA  $Si_3N_4$  VE ÇİFT FAZLI  $Si_3N_4$ -SİC TEKNOLOJİK  
SERAMİK TOZLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Engin KOCAMAN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ  
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Fatih ÇALIŞKAN

Aralık 2016

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBOTERMİK REDÜKSİYON YÖNTEMİYLE SİLİKADAN TEK  
FAZLI ALFA  $\text{Si}_3\text{N}_4$  VE ÇİFT FAZLI  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SİC TEKNOLOJİK  
SERAMİK TOZLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Engin KOCAMAN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 22/12/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr.  
Fatih ÇALIŞKAN  
Jüri Başkanı

Yrd. Doç. Dr.  
Azim GÖKÇE  
Üye

Yrd. Doç. Dr.  
Nazım KUNDURACI  
Üye

## **BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Engin KOCAMAN

22.12.2016

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. Fatih ÇALIŞKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Adem DEMİR'e ve bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Azim GÖKÇE'ye, Arş. Gör. Nuri ERGİN'e, bir çok konuda fikir alışverişinde bulunduğum Selçuk ŐİRİN'e, ve deneysel çalışmalarım da yardımcı olan Emre SAKA'ya ve Mine KIRKBINAR'a teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca maddi manevi her türlü desteği esirgemeyen aileme, özellikle moral ve motivasyonumu artıran ablam ve her zaman desteğini yanımda hissettiğim biricik eőime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vi
ÖZET.....	xii
SUMMARY .....	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
SERAMİKLER.....	3
2.1. Geleneksel Seramikler.....	3
2.2. İleri Teknoloji Seramikler .....	3
2.2.1. Oksit seramikler .....	4
2.2.2. Oksit olmayan seramikler .....	4
2.2.2.1. Nitrür seramikler .....	5
2.2.3. Karbür seramikler .....	6
BÖLÜM 3.	
SİLİSYUM NİTRÜR SERAMİKLER .....	7
3.1. Silisyum Nitrür .....	7
3.2. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 'ün Fiziksel Yapısı ve Kimyasal Özellikleri.....	8
3.2.1. α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	9
3.2.2. β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	11

3.2.3. $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	13
3.3. Silisyum Nitrür Toz Üretimi .....	14
3.3.1. Doğrudan nitrürleme .....	15
3.3.2. Karbotermal redüklenme ve nitrürleme .....	18
3.3.3. Buhar fazı sentezi .....	22
3.3.4. Dimiid sentezi .....	22
3.3.5. Lazer ile sentezleme .....	23
3.3.6. Plazma ile sentezleme .....	23
3.3.7. Yanma sentezi .....	24
3.3.8. Sol-Gel yöntemi.....	24
3.4. Silisyumnitrür'ün Kullanım Alanları .....	25
 BÖLÜM 4.	
SİLİSYUM KARBÜR .....	27
4.1. Silisyum Karbür Seramikler .....	27
4.2. Silisyum Karbürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	28
4.2.1. $\beta$ -SiC.....	31
4.2.2. $\alpha$ -SiC.....	31
4.3. Silisyum Karbürün Üretimi.....	32
4.3.1. Acheson prosesi .....	35
4.3.2. Diğer yöntemler .....	36
4.4. Silisyum Karbürün Kullanım Alanları .....	38
 BÖLÜM 5.	
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ KOMPOZİT SERAMİKLER .....	40
5.1. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Kompozit Toz Üretim Yöntemleri.....	42
5.2. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Kullanım Alanları .....	49
 BÖLÜM 6.	
MALZEME VE YÖNTEM .....	50
6.1. Malzeme .....	50

6.1.1. Silika (SiO <sub>2</sub> ).....	50
6.1.2. Karbon karası (indirgeyici) .....	51
6.1.3. Nitrürleyici-azot.....	51
6.1.4. Koruyucu atmosfer – argon .....	52
6.1.5. Kullanılan araç-gereçler ve uygulama yöntemi.....	52
6.2. Karakterizasyon .....	57
6.2.1. Taramalı elektron mikroskopu incelemeleri (SEM-EDS) .....	57
6.2.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizi.....	58
6.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi .....	59
6.2.4. Tane boyutu dağılımı analizi ve yüzey alan ölçümü.....	59
BÖLÜM 7.	
DENEYSEL SONUÇLAR .....	61
7.1. Giriş .....	61
7.1.1. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sentezi .....	65
7.1.2. SiC Sentezi.....	77
7.1.3. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC Kompozit Toz Sentezi .....	88
BÖLÜM 8.	
TARTIŞMA VE SONUÇ .....	100
8.1. Sonuçlar.....	100
8.2. Öneriler.....	102
KAYNAKLAR.....	104
ÖZGEÇMİŞ .....	115

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	: Alfa Silisyum Nitrür
$\alpha$ -SiC	: Alfa Silisyum Karbür
$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	: Beta Silisyum Nitrür
$\beta$ -SiC	: Beta Silisyum Karbür
EDS	: Enerji Dispersiv X-Işını Analizi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
KTİN	: Karbotermal indirgeme ve nitrürleme
MPa	: Megapaskal
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SiO <sub>2</sub>	: Silika
XRD	: X Işınları difraksiyonu

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün yapısı .....	10
Şekil 3.2. $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün birim hücrenin şematik gösterimi .....	11
Şekil 3.3. $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün yapısı .....	12
Şekil 3.4. $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ve $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ tabakalarının dizilimi .....	12
Şekil 3.5. $\alpha$ - $\beta$ dönüşümünün serbest enerji durumu .....	13
Şekil 3.6. $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ yapısı .....	14
Şekil 3.7. Silisyum partiküllerinin azot ile reaksiyonunun şematik gösterimi .....	17
Şekil 3.8. $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ miktarının reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi .....	17
Şekil 3.9. a) $\text{Si}_3\text{N}_4$ turbocharger b) $\text{Si}_3\text{N}_4$ aşınmaya dayanıklı parçalar .....	26
Şekil 4.1. $\beta$ -SiC ve $\alpha$ -SiC yapılarının şematik gösterimi .....	29
Şekil 4.2. Silisyum karbür politiplerinin dizilimi .....	30
Şekil 4.3. $\beta$ -SiC yapısı şematik gösterilişi .....	31
Şekil 4.4. SiC (2H) yapısının şematik gösterimi .....	31
Şekil 4.5. 1D yapı nano SiC morfolojilerine örnekler a) karbon fiber nanotel yapısı b) ultra uzun nanoteller c) nanoteller d) nanoprizma e) nano bambu f) nano iğnecik g) nano kemikler h) nano zincirler ve i) nanotüpler .....	33
Şekil 4.6. Silika ve karbon partikülün reaksiyonu şematik gösterimi .....	34
Şekil 4.7. Sıcaklığa bağlı olarak $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}}$ değişimi .....	35
Şekil 4.8. Nasa tarafından üretilen türbin kanadı .....	39
Şekil 5.1. $P_{\text{CO}}/P_{\text{SiO}}$ oranının $P_{\text{N}_2}/P_{\text{O}}=1-0,1$ ve $P_{\text{O}}=101325$ Pa altında $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC denge sıcaklığına etkisi .....	46
Şekil 5.2. $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC ve $\text{SiO}_2$ 'nin karbon varlığında termokimyasal bağıntısı .....	47
Şekil 5.3. 1000-2000°C arasında SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$ dönüşümünün azot basıncı ile değişimi .....	48
Şekil 5.4. Sıcaklık ve azot basıncına göre $\text{Si}_3\text{N}_4$ ve SiC'ün kararlılık alanı .....	48

Şekil 6.1. a) Hassas terazi b) Halkalı Öğütücü .....	53
Şekil 6.2. Bilyalı değirmen .....	53
Şekil 6.3. Tüp fırın .....	54
Şekil 6.4. Kayıkçığın tüp fırından çıkarılması .....	54
Şekil 6.5. Kamara fırın .....	55
Şekil 6.6. Deneysel çalışma akış şeması .....	56
Şekil 6.7. Taramalı elektron mikroskobu .....	57
Şekil 6.8. X-Işınları difraksiyonu (XRD) analizi .....	58
Şekil 6.9. Perkin-Elmer Spectrum Two FTIR cihazı .....	59
Şekil 6.10. Mastersizer Hydro 2000G .....	60
Şekil 7.1. Öğütülmüş SiO <sub>2</sub> 'ye ait XRD sonucu .....	61
Şekil 7.2. SiO <sub>2</sub> 'e ait taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları a) 1000X büyütme b) 5000X büyütme .....	62
Şekil 7.3. SiO <sub>2</sub> 'e ait toz boyutu dağılımı .....	62
Şekil 7.4. Başlangıç malzemesi SiO <sub>2</sub> 'nin EDS analizi .....	63
Şekil 7.5. SiO <sub>2</sub> 'e ait FTIR analizi sonucu .....	63
Şekil 7.6. UBE firmasından alınan Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 'e ait XRD sonucu .....	67
Şekil 7.7. UBE firmasından temin edilen Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> tozuna ait SEM görüntüsü .....	67
Şekil 7.8. 4 saat süre ile 1400, 1425 ve 1450°C'de reaksiyona giren Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 'e ait XRD sonuçları .....	68
Şekil 7.9. 1450°C'de 1, 2 ve 3 saat süre ile reaksiyona giren Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 'e ait XRD sonuçları .....	69
Şekil 7.10. a) 1450°C'de 4 saat süre reaksiyona giren Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> b) 1425°C'de 4 saat süre reaksiyona giren Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> c) 1400°C'de 4 saat süre reaksiyona giren Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 'e ait renk değişimi .....	70
Şekil 7.11. a)1450°C'de 1 saat süre ile reaksiyona giren Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> b) 1450°C'de 2 saat süre ile reaksiyona giren Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> c) 1450°C'de 3 saat süre ile reaksiyona giren Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 'e ait resimler .....	71
Şekil 7.12. Farklı sıcaklıklarda 4 saat süre ile reaksiyona giren Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> tozlarına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a) 1400°C 5000X b) 1400°C 10000X c) 1425°C 5000X d) 1425°C 10000X e) 1450°C 5000X f) 1450°C 10000X .....	72

Şekil 7.13. 1400°C’de 4 saat süre ile reaksiyona giren Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ’e ait EDS % ağırlık oranları .....	73
Şekil 7.14. 1425°C’de 4 saat süre ile reaksiyona giren Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ’e ait EDS % ağırlık oranları .....	73
Şekil 7.15. 1450°C’de 4 saat süre ile reaksiyona giren Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ’e ait EDS % ağırlık oranları .....	74
Şekil 7.16. 1450°C’de farklı sürelerde reaksiyona giren Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> tozuna ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a) 3saat 5000X b) 3saat 10000X c) 2saat 5000X d) 2saat 10000X e) 1saat 5000X f) 1saat 10000X .....	75
Şekil 7.17. 1450°C’de 3 saat süre ile reaksiyona giren Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ’e ait EDS % ağırlık oranları .....	76
Şekil 7.18. 1450°C’de 2 saat süre ile reaksiyona giren Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ’e ait EDS % ağırlık oranları .....	76
Şekil 7.19. 1450°C’de 1 saat süre ile reaksiyona giren Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ’e ait EDS % ağırlık oranları .....	77
Şekil 7.20. Farklı sıcaklıklarda 4 saat süre ile reaksiyona giren SiC’e ait XRD sonuçları .....	79
Şekil 7.21. 1475°C’de 1, 2 ve 3 saat süre ile reaksiyona giren SiC’e ait XRD sonuçları .....	80
Şekil 7.22. Farklı sıcaklıklarda 4 saat süre ile reaksiyona giren SiC’ e ait resimler a) 1550°C b) 1500°C c) 1475°C d) 1450°C .....	81
Şekil 7.23. 1475°C’de farklı sürelerde reaksiyona giren SiC’e ait resimler a) 3saat b) 2saat c) 1 saat .....	81
Şekil 7.24. Farklı sıcaklıklarda 4 saat süre ile reaksiyona giren SiC’ e ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a) 1450°C 5000x b) 1450°C 10000X c) 1475°C 5000X d)1475°C 10000X e) 1500°C 5000X f)1500°C 10000X g)1550°C 5000X h) 1550°C 10000X .....	83
Şekil 7.25. 1450°C’de 4 saat süre ile reaksiyona girmiş SiC’e ait EDS % ağırlık oranları .....	84
Şekil 7.26. 1475°C’de 4 saat süre ile reaksiyona girmiş SiC’e ait EDS % ağırlık oranları .....	84

Şekil 7.27. 1500°C'de 4 saat süre ile reaksiyona girmiş SiC'e ait EDS % ağırlık oranları .....	85
Şekil 7.28. 1550°C'de 4 saat süre ile reaksiyona girmiş SiC'e ait EDS % ağırlık oranları .....	85
Şekil 7.29. 1475°C'de farklı sürelerde reaksiyona giren SiC'e ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a) 3 saat 5000X b) 3saat 10000x c) 2 saat 5000X d) 2 saat 10000X e) 1saat 5000X f) 1 saat10000X.....	86
Şekil 7.30. 1475°C'de 3 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait EDS % ağırlık oranları .....	87
Şekil 7.31. 1475°C'de 2 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait EDS % ağırlık oranları .....	88
Şekil 7.32. 1475°C'de 3 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait EDS % ağırlık oranları .....	88
Şekil 7.33. 1475°C'de farklı atmosfer koşullarında reaksiyona giren SiC/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 'e ait XRD sonuçları .....	90
Şekil 7.34. a) 1475°C 1saat N <sub>2</sub> -3saat Ar atmosferinde sentezlenen Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC tozu b) 1475°C 2saat N <sub>2</sub> -2saat Ar atmosferinde sentezlenen Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC tozu c) 1475°C 3saat N <sub>2</sub> -1saat Ar atmosferinde sentezlenen Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC tozuna ait resimler .....	91
Şekil 7.35. Farklı sıcaklık ve atmosferlerde 4 saat süre ile reaksiyona giren Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC toza ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a) 1475°C 1saat N <sub>2</sub> -3saat Ar 5000X b) 1475°C 1saat N <sub>2</sub> -3saat Ar 10000X c) 1475°C 2saat N <sub>2</sub> -2saat Ar 5000X d) 1475°C 2saat N <sub>2</sub> -2saat Ar 10000X e) 1475°C 3saat N <sub>2</sub> -1saat Ar 5000X f) 1475°C 3saat N <sub>2</sub> -1saat Ar 10000X .....	92
Şekil 7.36. 1475°C 1saat N <sub>2</sub> -3saat Ar atmosferinde sentezlenen Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC tozu EDS % ağırlık oranları .....	93
Şekil 7.37. 1475°C 2saat N <sub>2</sub> -2saat Ar atmosferinde sentezlenen Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC tozu EDS % ağırlık oranları .....	94
Şekil 7.38. 1475°C 3 saat N <sub>2</sub> -1 saat Ar atmosferinde sentezlenen Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC tozu EDS % ağırlık oranları .....	94

Şekil 7.39. 1475°C farklı atmosferlerde sentezlenen $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ tozuna ait EDS mapping görüntüleri .....	95
Şekil 7.40. 1450°C'de 4 saat süre ile reaksiyona giren $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ait FITR sonucu ..	96
Şekil 7.41. 1475°C'de 4 saat süre ile reaksiyona giren $\text{SiC}$ 'e ait FITR sonucu ....	96
Şekil 7.42. 1475°C'de 3 saat $\text{N}_2$ -1 saat Ar atmosferinde reaksiyona giren $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 'e ait FITR sonucu .....	96
Şekil 7.43. 1475°C 1saat $\text{N}_2$ -3saat Ar atmosferinde sentezlenen $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ tozuna ait tane boyut dağılımı .....	98
Şekil 7.44. 1475°C 2saat $\text{N}_2$ -2saat Ar atmosferinde sentezlenen $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ tozuna ait tane boyut dağılımı .....	98
Şekil 7.45. 1475°C 3saat $\text{N}_2$ -1saat Ar atmosferinde sentezlenen $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ tozuna ait tane boyut dağılımı .....	98
Şekil 7.46. Farklı sıcaklıklarda 4 saat süre ile sentezlenen $\text{Si}_3\text{N}_4$ ve $\text{SiC}$ tozlarına ait spesifik yüzey alanı .....	99
Şekil 7.47. 1450°C'de 1, 2, 3 ve 4 saat süre ile sentezlenen $\text{Si}_3\text{N}_4$ ve 1475°C'de 1, 2, 3 ve 4 saat süre ile sentezlenen $\text{SiC}$ tozlarına ait spesifik yüzey alanı .....	99
Şekil 7.48. 1475°C'de farklı atmosferlerde reaksiyonu gerçekleştirilen tozlara ait spesifik yüzey alanı ölçümleri .....	99

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Bazı oksit ve oksit olmayan seramiklere ait örnekler .....	4
Tablo 2.2. Bazı ileri seramiklerin özelliklerinin karşılaştırılması .....	5
Tablo 3.1. $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün tipik özellikleri .....	7
Tablo 3.2. $\alpha$ - $\beta$ ve $\gamma$ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün kristallografik özellikleri .....	8
Tablo 3.3. $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün çevresel etkilere direnci .....	9
Tablo 4.1. SiC'nin özellikleri .....	27
Tablo 4.2. Silisyum karbürün politipleri .....	28
Tablo 4.3. 25°C'deki silisyum karbüre ait bazı veriler .....	30
Tablo 6.1. $\text{SiO}_2$ 'in kimyasal bileşimi .....	50
Tablo 6.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan azota ait özellikler .....	51
Tablo 6.3. Argon gazına ait özellikler .....	52
Tablo 7.1. $\text{Si}_3\text{N}_4$ ve SiC için steokiometrik oranlar .....	64
Tablo 7.2. $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ait kütle ölçüm sonuçları .....	66
Tablo 7.3. SiC'e ait kütle ölçüm sonuçları .....	78
Tablo 7.4. Sentezlenen $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit tozlara ait kütle ölçüm sonuçları .....	89

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Karbotermal redüksiyon, KTİN, silisyum nitrür, silisyum karbür

Bu çalışmada karbotermal indirgeme ve nitrüleme yöntemi ile silisyum nitrür tozların sentezlenmesi, bunun yanında proseste yapılacak bazı değişiklikler ile silisyum nitrür-silisyum karbür seramik-kompozit toz sentezlenmesi hedeflenmektedir. Deneysel çalışmalar için başlangıç malzemesi Ege-Sil firmasından temin edilen 1-10 mikron boyut aralığındaki silisyum dioksit ve CABOT (Vulcan XC 72) firmasından temin edilen karbon karası kullanılmıştır. Bu tozlar belli stokiometrik oranlarda karıştırılarak bilyalı öğütücü ve halkalı değirmende farklı sürelerde öğütülmüştür. Sonrasında tüp fırın (Protherm PTF serisi) kullanılarak tozlar farklı atmosferlerde ve sürelerde sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası her bir toz karışımına reaksiyona girmeyen karbonun yakılması için kamara tipi bir fırında (Protherm PLF serisi) 900°C de 2 saat süre ile karbon giderme işlemi yapılmıştır. Hem başlangıç malzemeleri hem de sentezlenen toz formundaki ürünler toz boyut dağılım analizi kullanılarak, morfolojik yapı incelemesi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak, oluşan fazların tanımlanması X ışını kırınımı (XRD) kullanılarak ve tozların elementel kompozisyonunu tanımlamak için enerji dağılımlı X ışınları analizi (EDS) kullanılarak ve FTIR analizi yapılarak kimyasal değişimler karakterize edilmiştir.

# **SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF MONOPHASIC $\text{Si}_3\text{N}_4$ AND BIPHASIC $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC TECHNOLOGY CERAMIC POWDERS WITH CARBOTHERMIC REDUCTION METHOD**

## **SUMMARY**

Keywords: Carbothermic reduction, CRN, silicon nitride, silicon carbide

In this study, it is aimed to synthesize silicon nitride powder by carbothermal reduction and nitriding method as well as silicon nitride-silicon carbide ceramic-composite powder synthesis with some changes to be made in process. For the experimental work, silicon dioxide from 1-10 micron size received from Ege-Sil and carbon stock from CABOT (Vulcan XC 72) were used as starting material. These powders are mixed at certain stoichiometric ratios and milled at different times in the ball mill and ring mill. Subsequently, the powders were reacted at different atmospheres and various times using a tube furnace (Protherm PTF series). After sintering, heated in an air atmosphere furnace which (Protherm PLF series) was at 900 ° C for 2 hours in order to burn unreacted carbon into each powder mixture. For both starting material and the resulting product in powder form, the characterization was carried out by using powder size distribution analysis, X-ray diffraction (XRD) to identify the phases formed, energy-dispersive X-ray analysis (EDS) to characterize the elemental composition of the powders, scanning electron microscopy (SEM) to determine morphological structure, and FTIR analysis to reveal chemical changes.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

İleri teknoloji seramiklerinden olan silisyum nitrür ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ve silisyum karbür ( $\text{SiC}$ ) sağladığı birçok üstün özellik ile günümüz endüstrisinde sıklıkla kullanılan malzemelerdir. Öyle ki nitrür seramikler grubuna giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve karbür seramikler grubunda olan  $\text{SiC}$ 'ün ortak özellikleri olarak yüksek sertlik, yüksek sıcaklık mekanik özellikleri ve korozyon direnci verilebilir. Karakteristik özellikleri  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'de yüksek mukavemet, yüksek kırılma tokluğu, yüksek eğilme mukavemeti, yüksek aşınma direnci, yüksek sertlik ve düşük oksidasyon direnci şeklindedir.  $\text{SiC}$  seramikler yüksek sıcaklık termofiziksel ve termokimyasal özellikleri, düşük termal genleşme katsayısı yüksek aşınma direnci, yüksek sürünme dayanımı ve yüksek oksidasyonu direnci şeklindedir. Yüksek sıcaklık üstün performans beklentilerini karşılamak için geliştirilmiş bu mühendislik malzemeleri, endüstride kesici takım, motor silindir gömlekleri, türbin kanatları, elektriksel uygulamalar gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Bu iki seramik çeşidinin üretim yöntemleri birçok parametreye bağlı olarak değişmektedir. Hem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  hem de  $\text{SiC}$  tozların ortak üretim yöntemine örnek olarak, sıcaklık, süre, reaksiyon tipleri ile birbirine benzeyen ve endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan karbotermal indirgeme yöntemi verilebilir. Bu yöntemin uygulaması başlangıç malzemelerine ve kullanılan parametrelere göre farklılık göstermekle birlikte genel olarak silisyum dioksit ( $\text{SiO}_2$ ) içeren başlangıç malzemesinin karbon (C) ile belli oranlarda karıştırılarak yüksek sıcaklıkta reaksiyona sokulması şeklinde uygulanmaktadır. Yöntem temel olarak  $\text{SiO}_2$ 'in redüklenmesini içermekle birlikte, reaksiyonun ikinci aşamasında serbest kalan silisyumun azot veya karbona bağlanması ile birbirinden ayrılmaktadır. Bu fark kullanılan atmosfer veya ortamdaki bileşenler ile sağlanmakta ve  $\text{Si}_3\text{N}_4$  üretimi azot atmosferinde  $\text{SiC}$  üretimi

ise argon gibi havadan izole etmek için inert bir atmosferde gerçekleştirilerek, sistemdeki silisyumun yine silisyumu redüklemek için sistemde bulunan karbona bağlanmasına dayanmaktadır.

Yapılan bu çalışmada karbotermal indirgeme yöntemi ile ekonomik ve yüksek  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve SiC üretimi saflıkta denenmiş ve bu iki seramik tozunun aynı proste sinterlenip  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozit toz karışımı üretimi gerçekleştirilmiştir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sentezi karbotermal indirgeme ve nitrüleme, SiC sentezi karbotermal indirgeme ve karbürleme şeklinde gerçekleştirilmiştir.  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  çift fazlı kompozit toz karışımı üretimi, denenmemiş bir yöntem olan farklı sürelerde farklı atmosferlerde karbotermal indirgeme ve nitrüleme/karbürleme yöntemi ile sentezlenmiştir.

## **BÖLÜM 2. SERAMİKLER**

Seramikler metal veya metal olmayan atomların birbiri ile yaptıkları iyonik, kovalent veya her iki bağ türünü içeren inorganik malzemelerdir. Üretimi M.Ö. 6500'lü yıllara dayanan bu malzeme grubu 19 yy'da teknoloji olarak bir devrim yaşamış ve geleneksel seramiklerden farklı olarak teknolojisi daha yüksek seramiklerin üretilebildiği görülmüştür. Bu yeni nesil seramik malzemeler hammadde, şekillendirme-üretim yöntemi ve teknoloji bakımından farklılık göstermesinden dolayı seramik malzemeler, geleneksel seramikler ve ileri teknoloji seramikler olmak üzere ikiye ayrılmıştır [1], [2].

### **2.1. Geleneksel Seramikler**

Geleneksel seramikler doğal hammaddelerin ısı ile sertleştirilmesi ile kullanılan gözenekli veya gözeneksiz ürünlerdir. Genellikle düşük yoğunluğa sahip bu ürünlerin temel yapı malzemesi; plastikleştirici ve özlüleştirici öğelere sahip kildir. Geleneksel seramik grubuna örnek olarak çömlek, porselen, toprak tencere, fayans, gibi malzemeler verilebilir [3].

### **2.2. İleri Teknoloji Seramikler**

İleri teknoloji seramikleri istenmeyen safsızlıklarından arındırılmış yapay olarak hazırlanan ve çok ince öğütülmüş hammaddeler ile üretilen yüksek yoğunluklu malzemelerdir. İleri teknoloji seramikleri dışında ince seramikler, teknolojik seramikler, yüksek seramikler ve mühendislik seramikleri gibi isimlerde verilmektedir. İleri teknoloji seramikleri başlıca oksit seramikler ve oksit olmayan seramikler olarak gruplandırılabilir. Tablo 2.1.'de bu seramik gruplarına ait örnek seramik çeşitleri gösterilmektedir. Günümüzde ileri teknoloji seramikleri mekanik

(takım, türbin kanatları), termal (yüksek sıcaklık ısı astarları, elektrot malzemesi), nükleer (nükleer yakıt kılıfı, kontrol malzemeleri), optik (lazer diyot, optik iletişim kutusu), elektrik-manyetik (devre altlığı, piezoelektrik malzemeler) ve biyolojik-kimyasal (yapay kemik ve diş, ısı değiştirici) özelliklerinden yararlanılan birçok alanda kullanılmaktadır [3], [4].

Tablo 2.1. Bazı oksit ve oksit olmayan seramiklere ait örnekler [4]

Oksit Seramikler	Oksit Olmayan Seramikler
$Al_2O_3$	BN, $Si_3N_4$ , AlN, TiN
$Cr_2O_3$	ZrC, TiC, VC, NbC
$Fe_2O_3$	LaB <sub>6</sub> , ZrB <sub>2</sub>
MgO	Mo <sub>2</sub> Si, TaSi <sub>2</sub> ,
ZrO <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> , CdS, ZnS
LiAl <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub>	BP

### 2.2.1. Oksit seramikler

Seramik oksitler metal veya metalloid elementlerin oksijenle yaptıkları yüksek sıcaklığa dayanıklı bileşiklerdir. Tek oksitler, sadece bir metal veya metalloid içerirken karmaşık oksitler, iki veya daha fazla metal veya metalloid içerir. Yüksek sıcaklık ve diğer önemli özellikleri iyonik bağlı olmalarından kaynaklanmaktadır. Oksit seramiklerin bazı karakteristik özellikleri saydamlık, elektrik ve ısı iletimine direnç, diamanyetizma ve kimyasal kararlılık şeklindedir. Başlıca oksit seramikler alumina, zirkonyum oksit, magnezya, zirkon ve yitriya olarak sıralanabilir. Başlıca kullanım alanları yüksek sıcaklık malzemeleri, refrakterler, optik ve elektronik sistemler ve kimyasal kararlılık gerektiren yerler olarak sıralanabilir [3].

### 2.2.2. Oksit olmayan seramikler

Karbürler, sülfürler, nitrürler ve fosfürler gibi ileri teknoloji seramiklerin önemli bir bölümünü oluştururlar. Bu seramiklerin genel özellikleri yüksek sertliğe sahip olmaları ve bu özelliklerini yüksek sıcaklıklarda koruyabilmeleridir [3]. Oksit seramikler ve oksit olmayan seramikler birçok alt başlık grubuna ayrılabilir. Tablo

2.2.'de İleri seramikler grubuna giren bazı seramiklerin özellikleri karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada, çalışma konusu ile ilgili olarak sadece nitrür seramikler ve karbür seramikler üzerinde durulmuştur.

Tablo 2.2. Bazı ileri seramiklerin özelliklerinin karşılaştırılması [6]

Malzeme	Yoğunluk	Mikrosertlik (GPa)	Elastisite Modülü (GPa)	Tokluk (MPa m <sup>1/2</sup> )	Ergime Sıcaklığı (°C)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,99	18-23	360-400	2,5-4	2050
ZrO <sub>2</sub>	5,7-6,1	10-15	100-210	4,1-9	2677
AlN	3,26	12	300-320	2,7	2475
BN	2,1	2-54	-	-	2730
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,18	8-19	275-315	4-10	1878
B <sub>4</sub> C	2,52	25-44	370-470	3,0-3,5	2450
SiC	3,21	20-30	350-440	2,5-6	2500
WC	15,63	22	680	5-8	2870

### 2.2.2.1. Nitrür seramikler

İleri teknoloji seramik malzemeler içerisinde önemli bir yere sahip olan nitrür seramikler iyonik nitrürler, kovalent nitrürler ve ara yer nitrürler olarak üçe ayrılır;

İyonik nitrürler düşük ergime sıcaklığına sahiptir ve periyodik tabloda birinci ve ikinci grup elementleri tarafından oluşturulurlar. Bu seramikler teknolojik açıdan öneme sahip değildir [3].

Kovalent nitrürler periyodik tablodaki üçüncü ve dördüncü grup elementler tarafından oluşturulmaktadır. Periyodik tabloda üçüncü ve dördüncü grup elementlerce oluşturulan bu seramiklerde azot (N<sub>2</sub>) arayer boşluklara yerleşmektedir. Metalik bağ yapılarından ötürü metalik özellikler gösterirler. Karbürlere göre daha fazla oksitlere göre daha az kararlı nitrür seramiklerin en önemli olanları Si, Al, B ve Ti bileşikleridir. Hf (4B grubu) Al, Ce, Th (3A grubu), Ti ve Zr elementlerinin yaptığı nitrür bileşikleri

en kararlı olanlarıdır. AlN seramikler B ve Si nitrüllere göre daha fazla kararlı olup bu grup elementlerin sağına ve soluna gidildikçe kararlılık azalmaktadır [3], [4].

### 2.2.3. Karbür seramikler

Yüksek ergime sıcaklığı ve yüksek sertlikleri ile bilinen karbürler, bir çok elementin karbon ile reaksiyonu neticesinde oluşturdukları  $M_xC_y$  yapılı birleşiklerdir. Karbürler tuz benzeri, metal benzeri, elmas benzeri ve metalik olmayan elementlerin karbürleri olarak dört gruba ayrılabilir. Bu gruplar içinde en sert olanı elmas benzeri karbürler oluşturur. Elmas benzeri karbürlere SiC ve B<sub>4</sub>C örnek olarak verilebilir. Ga, In, Tl, ve B hariç I-A, II-A, III-A, III,B, II-B, I-B grup elementleri ile lantanitler ve aktinitler gibi metalik elementlerin tuz benzeri karbür oluşturmaktadır. Bu grupta Ga, In, Tl karbür oluşturmaz B ise B<sub>4</sub>C şeklinde elmas benzeri karbür oluşturmaktadır. SiC hariç diğer karbür seramiklerin oksidasyonu direncinin zayıf olması bu malzemelerin özellikle nemli ortamlarda ki kullanımını kısıtlamaktadır [5].

## BÖLÜM 3. SİLİSYUM NİTRÜR SERAMİKLER

### 3.1. Silisyum Nitrür

1960'lı yıllarda gelişmeye başlayan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramiklerin özellikleri mukavemet, sürünme direnci ve termal şok dayanımı ile ön plana çıkmaktadır [7].  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'un yapısındaki güçlü kovalent bağlar sebebiyle difüzyon katsayısı düşüktür. Bu sebeple tek faz halinde sinterlenmesi oldukça zordur.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramiklerin özellikleri hammadde ve üretim koşulları gibi birçok parametreye bağlı olarak değişmektedir [5]. Tablo 3.1.'de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ait bazı tipik özellikler verilmiştir.

Tablo 3.1.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün tipik özellikleri [5]

Ayrışma Sıcaklığı	1900°C
Yoğunluk ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3.2
Isıl İletkenlik ( $\text{W}/\text{mK}$ )	15-50
Isıl difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	0.08-0.29
Özgül Isı ( $\text{J}/\text{kg}^\circ\text{C}$ )	700
Elektriksel Direnç ( $\Omega\text{cm}$ )	$10^{13}$
Mikro setlik (Vickers, $\text{MN}/\text{m}^2$ )	1600-2200
Young Modülü ( $\text{GN}/\text{m}^2$ )	120-330
Kırılma Tokluğu ( $\text{MN}/\text{m}^2$ )	1,5-8,2
Eğme Mukavemeti ( $\text{MN}/\text{m}^2$ )	150-950

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet göstermesi ve düşük termal şok direncine sahip olmasının yanında, bor nitrür (BN) gibi diğer yüksek sıcaklık seramiklerine kıyasla oksidasyonu direncinin ve aşınma dayanımının yüksek olması

dikkat çekmektedir. CVD yöntemi ile üretilen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve  $\text{SiC}$  seramiklerin 1200-1500°C aralığında oksidasyonu hızının ölçülmesi üzerine yapılan bir çalışmada  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün oksidasyonu direnci daha yüksek olduğu rapor edilmiştir [8]. Günümüzde  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramikler rulman üretiminden kesici takımlara, kaynak torçlarından turbo rotorlara kadar birçok alanda kullanılmaktadır [3], [5]. Mekanik kararlılık, işlenebilirlik direnci, ve yüksek üretim maliyeti bu seramiklerin kullanımını kısıtlayan dezavantajları olarak sıralanabilir [9], [10].

### 3.2. $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün Fiziksel Yapısı ve Kimyasal Özellikleri

Silisyum ve azot atomlarının boyutları birbirine yakındır, bu sebeple bağ boyları kısa (0.179 nm) ve bağlar kuvvetlidir. Silisyum ve azot kovalent bağ ile bağlıdır ve bağ enerjisi  $7.2 \cdot 10^{-19} \text{ J.at}^{-1}$ 'dir. Si-N ikili sisteminde kesin olmamakla birlikte  $\text{Si}_2\text{N}_3$ ,  $\text{SiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}$ ,  $\text{SiN}_{(3)4}$  bileşikleri vardır fakat steokiometrik olarak en iyi tanımlanan bileşik  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'dür.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  olmak üzere üç adet kristal yapısı bulunmaktadır [11]. Tablo 3.2.'de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün polimorflarına ait kristalografik özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.2.  $\alpha$ - $\beta$  ve  $\gamma$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün kristalografik özellikleri [11], [12]

Kristal Yapı	Kafes Parametresi	
	a(nm)	c(nm)
$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	0.7818	0.5591
$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	0.7595	0.2923
$\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	0.7741	-

Kaynar  $\text{HNO}_3$  veya  $\text{HCl}$  ile tepkimeye girmeyen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  genellikle asitlere ve korozif ortamlara karşı yüksek dirence sahiptir. Fakat kuvvetli alkali maddelerden ve  $\text{HF}$ 'den etkilenmektedir. Sinterlenmiş parçaların asitli ortamlardaki korozyon direnci tane sınırı kompozisyonuna, tane sınırının  $\text{SiO}_2$  içeriğine ve parça şekline bağlıdır [13]. Bununla birlikte  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün içinde bulunduğu asitin sıcaklığı ve konsantrasyonu da korozyon hızını etkileyen önemli parametrelerdendir [14]. Yüksek sıcaklıklarda ki Ca zengini silikat ergiyikler ile birlikte çalışan sıcak preslenmiş  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün mekanik

dayanımı azalır.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün Al, Ag, Au, Cd, Sn, Bi, pirinçler ve bronzlar gibi bir çok metal ile reaksiyona girmemekle birlikte metal oksit ve cürüflarla tepkimesi görülebilir. Bununla birlikte ergimiş haldeki Mg, Cu, Mn, Fe, Co, V ve Pt gibi metaller, kurşun oksit, florür tuzları ve ergimiş boratlara karşı direnci düşüktür [11]. Tablo 3.3.'de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün çevresel etkilere olan direncinin kıyaslaması verilmiştir.

Tablo 3.3.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün çevresel etkilere direnci

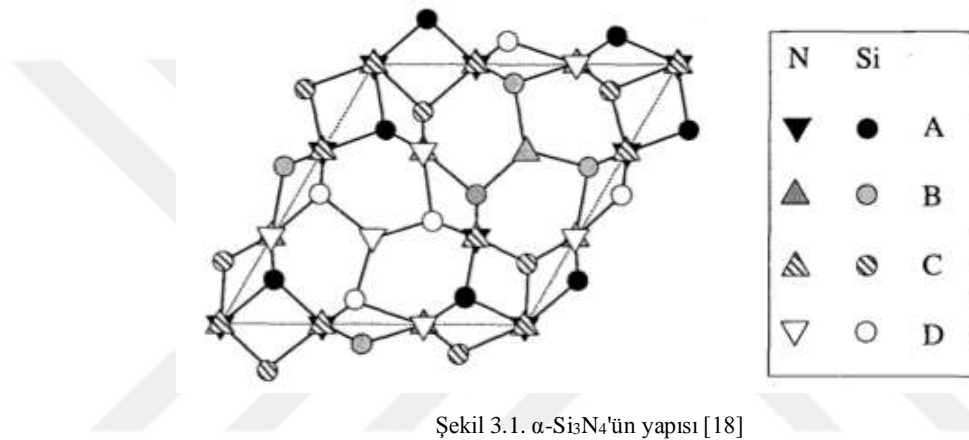
Direnc Faktörü: 1=Zayıf 5=Mükemmel	
Yanıcılık	5
Saf su	5
Organic Çözücüler	5
Oksidasyon Direnci (500°C)	5
Deniz Suyu	5
Güçlü Asitler	4
Güçlü Alkaliler	3
UV	5
Aşınma	5
Zayıf Asit	5
Zayıf Alkaliler	5

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

Yoğunluğu  $3.20\text{gr}/\text{cm}^3$  olan  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün kimyasal formülü  $\text{Si}_{11,4-11,5}\text{N}_{15}\text{O}_{0,3-0,5}$  şeklinde olup genel gösterimi  $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$  şeklindedir.  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  birim hücresi  $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$  ( $\text{P}_3, \text{c}$ ) uzay grubu yapısından oluşmaktadır. Hekzagonal (001) düzlemlerine sahip  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , 3 boyutlu kovalan paylaşılmış ağ oluşturan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tetrahedralarını içerir. Her iki polimorfda hekzagonal kristal yapısına sahiptir ve aralarında 30kJ kadar entalpi farkı bulunmaktadır.  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'den farklı olarak  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'de 30 azot atomundan birinin yerini bir oksijen atomu almaktadır [4], [5], [15].

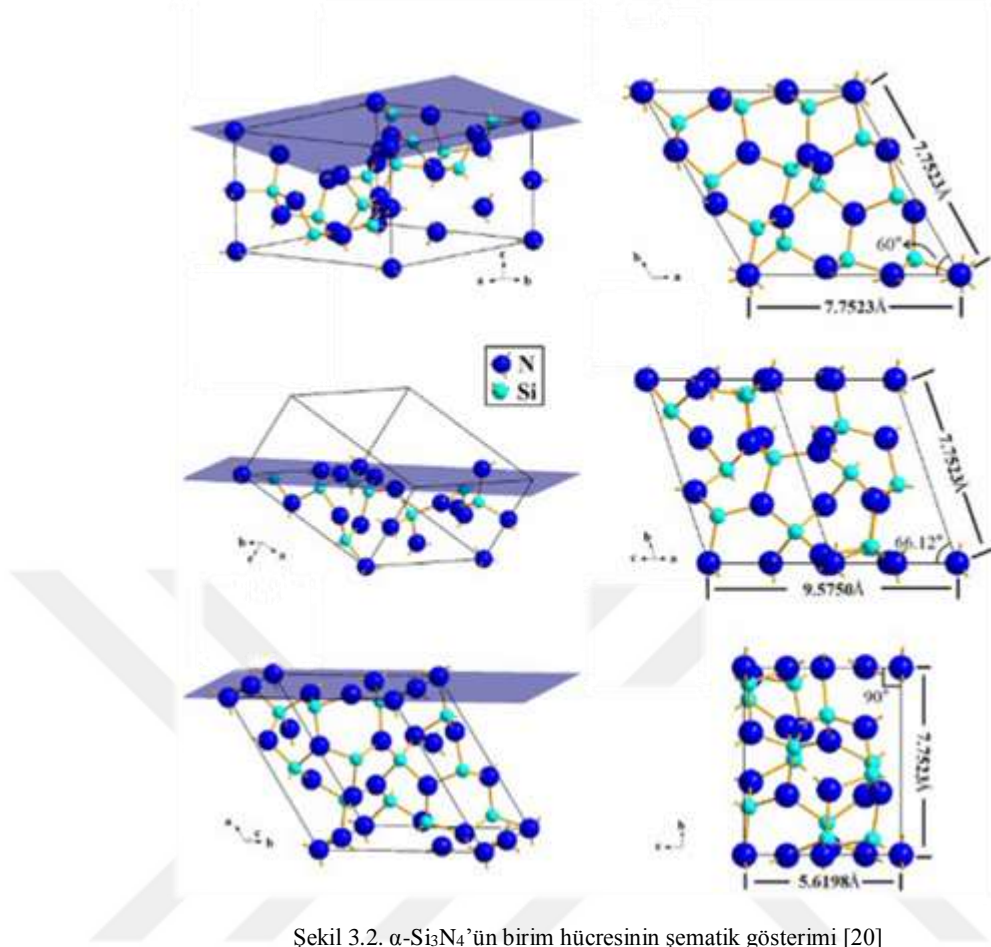
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  kararsız  $\text{Si}_3\text{N}_4$  yapısıdır ve yüksek sıcaklıklarda (1450-1500°C'den sonra)  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e dönüşmektedir. Bu reaksiyon tersinir değildir ve  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  yapısı kararlı haldedir.  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'in sertliği ve kırılma tokluğu  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e göre daha yüksektir. Silisyumun direk nitrülenmesi ile ağırlıklı olarak  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  üretilir. Başlangıç malzemelerine ilave edilen yitrium, seryum, magnezyum, demir, bakır, gümüş, krom

ve tungsten gibi elementel haldeki metalik tozlar  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşumunu teşvik eder. Özellikle demirin silisyum ile yaptığı düşük ergime sıcaklığına sahip  $\text{SiFe}_x$  bileşiği  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşumunu teşvik eder. Alüminyum ise oluşturduğu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bileşiği sebebiyle  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşumunu geciktirir ve  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşumunu teşvik eder [16].  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  sentezinde katalizör olarak kullanılan diğer bir element kobalttır. Kobalt sıcaklığa bağlı olarak  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşum reaksiyonun hızlandırır ve dönüşüm oranını artırmaktadır [17]. Araştırmacıların hem fikir olduğu konu reaksiyonun büyük oranda sıcaklığa oluşan gaz reaksiyonuna ve azot akış hızına bağlı olduğu yönündedir [18].



Şekil 3.1.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün yapısı [18]

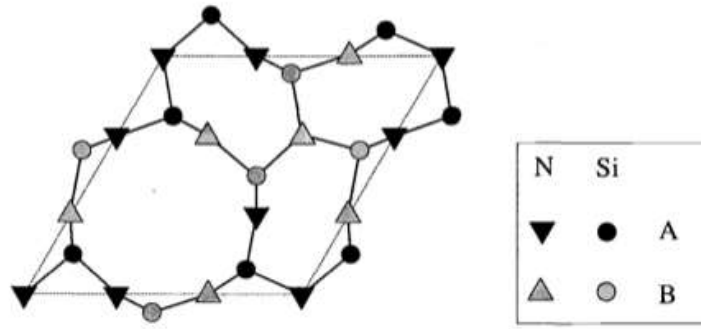
$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  yapısında, trigonal içinde yer alan azot atomları ve tetrahedralin merkezinde bir silisyum atomu bulunmaktadır. Üç silisyum ile oluşan düzlemsel koordinasyon üç  $\text{Si}_3\text{N}_4$  hederası ile bağlanır. Ayrıca yapı sekiz üyeli Si-N bağları ile bağlanmış plakalardan ve Si-N köprülerinden oluşur. Şekil 3.1.'de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün yapısı gösterilmektedir. Si-N tabakaları  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'de ABCDABCD... şeklinde,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ise ABAB... şeklinde bir dizilim göstermektedir. c-ekseni  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'den iki kat daha fazladır.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'deki fazladan CD takası bu polimorfun daha uzun dizilimi nedeniyle daha sert ( $>22\text{GPa Hv}$ ) bir yapıya sahip olmasına neden olur. Şekil 3.2.'de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün farklı kafes kesit görüntüleri ve ölçüleri gösterilmektedir [5], [18], [19].



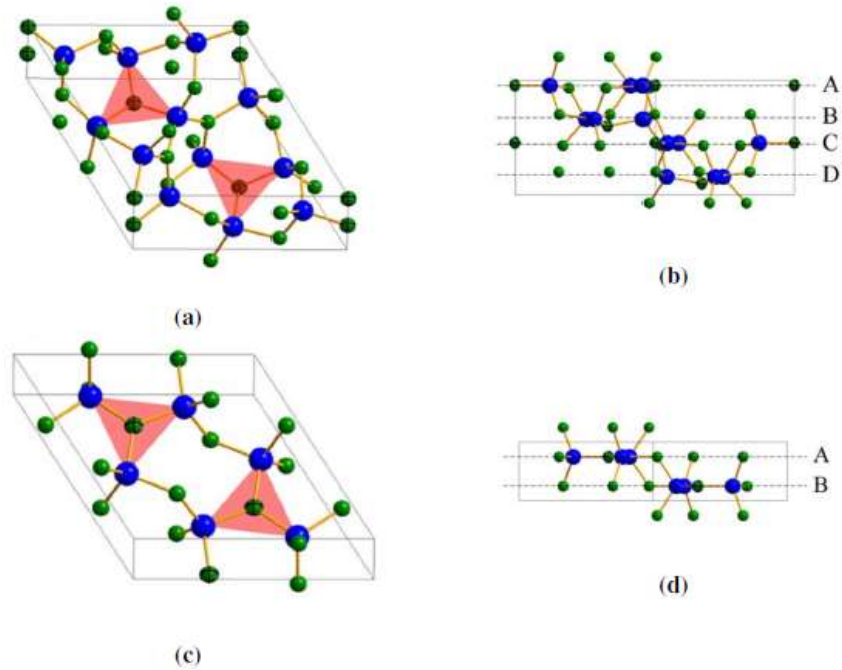
Şekil 3.2.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün birim hücrelerinin şematik gösterimi [20]

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

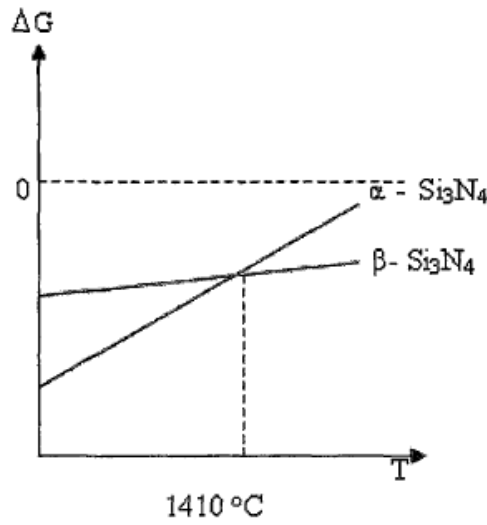
Diğer bir  $\text{Si}_3\text{N}_4$  yapısı olan  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , çubuksu yapıya sahip yüksek sertlik ( $>15\text{GPa Hv}$ ) ve mukavemete sahiptir. Temel farklılıkların başında  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün eş eksenli,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün ise uzamış (iğnemsiz) tanelerden oluşması ve yüksek sıcaklıklarda  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  fazının kararlı olması sayılabilir. Bu visker şeklindeki morfolojik yapısı  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün kırılma özelliklerini iyileştirme de kullanılmasına neden olmaktadır. Kırılmadaki bu artışın nedeni anizotropik olarak yapıda dağılan çubuksu (rod-like)  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  tanelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Uzamış  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  taneleri in-situ olarak veya ısıl işlem ile oluşturulabilmektedir. Kırılma tokluğunda ki artış bağ enerjisi, ve tanelerin en-boy oranı gibi faktörlere bağlı olarak değişir [20]. Kırılma tokluğunda ki artışa rağmen sertlik ve elastisite modülünde bir azalma vardır. Ayrıca Herrmann ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada nano boyutlu  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozları yüksek aşınma direnci ve düşük sürtünme katsayısına sahip olduğu rapor edilmiştir [21].

Şekil 3.3.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün yapısı [18]

$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ile yaklaşık aynı yoğunluğa ( $3.20 \text{ gr/cm}^3$ ) sahip olan  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün kimyasal yapısı ise  $\text{Si}_{11,4}\text{N}_{15}\text{O}_{0,3}$  şeklinde olup genel gösterimi  $\text{Si}_6\text{N}_8$  şeklindedir.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  birim hücresi  $\text{Si}_6\text{N}_8$  ile  $\text{P6}_3/\text{m}$  uzay grubundan oluştuğu belirlenmiştir,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün aynadaki ters görüntüsü şeklindedir (Şekil 3.3.). Her iki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  polimorfu hekzagonal yapıya sahip olmakla birlikte  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  SPH yapıdadır. Bu sebeple yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  oksijence zengin bir polimorfken,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  oksijence zengin değildir ve ABAB şeklinde dizilim gösteren tabakalara sahiptir Şekil 3.4.'de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  tabakalı dizilimi gösterilmektedir. [3], [11], [15], [19].

Şekil 3.4.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  tabakalarının dizilimi [18]

Şekil 3.5.'de görüleceği gibi 1410°C'nin üzerinde serbest enerjideki değişim ile  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  negatif hale geçmektedir.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşumun da  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'den farklı olarak sıvı faz reaksiyonu etkili olduğu düşünülmektedir. Yüksek saflıkta silisyum ve azot ile yapılan nitrürleme çalışmalarında sıcaklığın 1350°C'de olmasına rağmen yapı  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  karışımından oluştuğu anlaşılmıştır. 1980 yılında, 1100°C'de yapılan bir çalışma da bile  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e rastlanmış bunun sebebi iki polimorf arasında ki anlaşılmalı kinetik bir rekabete bağlanmıştır. 2005 yılında yapılan çalışmada ise nitrürleme şartlarına bağlı olarak çekirdeklenen ilk faz ürün üzerinde etkilidir. Fakat  $\alpha/\beta$  oranı reaksiyonun son kademelerinde belli olduğu bildirilmiştir. Artan sıcaklık ve nitrürleme süresi ile birlikte  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  dönüşüm oranı artmıştır. Başlangıç malzemesi veya farklı bir sebeple sisteme karışmış olan empüritelerin de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşumunda etkili olduğu bildirilmiştir.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  tersinir olmayan bir reaksiyon ile yüksek sıcaklıklarda kararlı hale gelir ve bu sebeple yüksek sıcaklık uygulamaların da  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  tercih edilir [18].

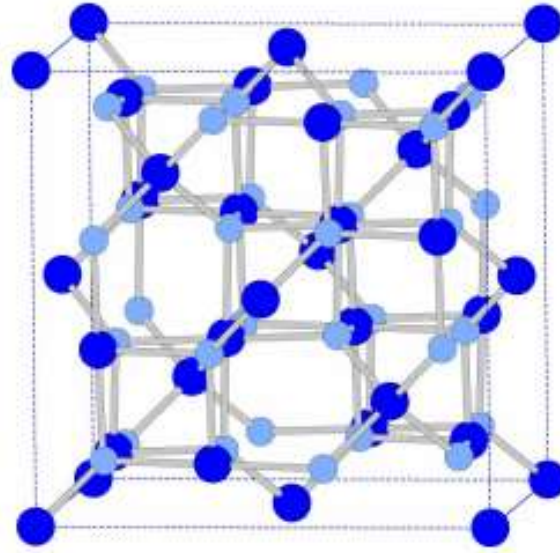


Şekil 3.5.  $\alpha$ - $\beta$  dönüşümünün serbest enerji durumu [5].

### 3.2.3. $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

Uzun yıllar silisyumun  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  olmak üzere iki polimorfu olduğu düşünülmekteydi, ancak 1999 yılında Zerr ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün üçüncü bir polimorfu olduğu tespit edilmiştir. Bu polimorf literatürde kübik  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  c modifikasyonu olarak tanımlanmıştır (Şekil 3.6.).  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  altı azot

atomunun iki silisyum atomu ile yaptığı oktehdralin, dört azot ve bir silisyum atomundan oluşan tetrahedrale koordine olmasıyla oluşan sipinel yapıya sahiptir [18], [11].



Şekil 3.6.  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> yapısı [23]

$\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Fd3m uzay grubu üyesidir. Bu yapı diğer Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> yapılarından farklı olarak şok dönüşümle oldukça yüksek sıcaklık ve basınç altında oluşmaktadır [22]. Sertliği bilinen  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'den daha fazladır. Köhler ve arkadaşları  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'de oksijen içeriği yüksek ve içeriğinde ki oksijen oranı azaltılmış farklı başlangıç malzemelerini 35 GPa şok dalgası ile sentezlemiştir. Oksijen içeriğinin artması ile amorf faz oranı artmış ve azalan oksijen içeriği kristalin faz miktarının artmasına neden olmuştur [12]. Elektriksel malzeme olarak kullanımı incelenmiş ve düşük Al içeriğine sahip  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün dielektrik özelliklerinin iyi olduğu ve yüksek Al içeriğine sahip bu polimorfun metalik özelliklerinin iyi olduğu rapor edilmiştir [23].

### 3.3. Silisyum Nitrür Toz Üretimi

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seramikler kovalent bağ yapısıyla bağlıdır ve bu bağın sahip olduğu yüksek bağ enerjisinden ötürü birçok özelliği iyidir. Ergime sıcaklığının yüksek olmasından dolayı döküm yöntemleri yerine toz üretim teknikleri ile üretilmektedir. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> toz sentezi birçok yöntemle yapılmakla beraber silisyumun doğrudan nitrülenmesi veya silikadan

indirgenip nitrülenmesi en çok tercih edilen yöntemlerdendir. Bu yöntemlere ek olarak diimin sentezi, buhar fazı sentezi, lazer ile sentezleme, plazma ile sentezleme, yanma sentezi, polimer başlangıç malzemesinin katalitik prolizi ve kroyo-öğütme (sıvı azot içerisinde öğütme) gibi yöntemlerde mevcuttur [24], [25], [26]. Son yıllarda yapılan çalışmalar morfolji, kristalinite ve morfoloji kontrollü bir boyutlu (1D) nano toz üretim yöntemleri üzerine yoğunlaşmıştır [27]. İnce film formundaki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramiklerin üretimi kullanılan yöntemler plazma kimyasal buhar biriktirme (PECVD) ve düşük gaz basıncında kimyasal buhar biriktirme (LPCVD) olarak sıralanabilir [28].

Nano boyutta  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sentezinde kullanılan yöntemin, oluşan ürünün morfoljisi üzerine etkisi vardır.  $\text{SiO}$ 'in amonyak ile CVD prosesinde katı-buhar reaksiyonu sonucu sentezlenmesi ile nanokemer (nanobelt) şeklinde tozlar üretilir. Karbotermal redüksiyonu ile genellikle visker formunda testere dişlerine benzer formunu almaktadır. Nano plaka ve asimetrik yönlenmiş nanodentritler polimer başlangıç malzemesinin katalitik prolizi sonucu elde edilmiştir [29].

$\text{Si}_3\text{N}_4$  üretimin de volkanik kül, zeolit, kaolin, montmorilloniti illite ve silimanit gibi birçok kil veya kil dışı mineraller üzerine araştırmalar yapılmıştır. Başlangıç malzemesi olarak en çok silisyum, silika ve silikontetraklorür kullanılmaktadır. Silika dumanı (silica fume), silisyum veya ferro silisyum üretiminde oluşan gazların ekstraksiyonu ile elde edilen ve içeriğinde %88-92  $\text{SiO}_2$  bulunan ve  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sentezinde kullanılan diğer bir silisyum kaynağıdır [30]. Bu malzemelerin dışında silisyum kaynağı olarak sepiyolit minerali ve içinde %15-20 silisyum içeren pirinç kabuğu kullanımı da görülmektedir [18], [31], [32].

### 3.3.1. Doğrudan nitrüleme

Doğrudan nitrüleme ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  üretimi endüstride sık kullanılan bir yöntemdir [6]. Saf haldeki ince silisyum (Si) tozunun azot veya amonyak atmosferinde Reaksiyon 3.1'de gösterildiği gibi 1300-1500°C sıcaklık aralığında katı-gaz tipi reaksiyon ile nitrülenmesi gerçekleşmektedir [19].



Aşağıda verilen Reaksiyon 3.2, 3.3 ve 3.4'te başlangıç malzemesi olarak silisyumun farklı formları kullanılmış ve reaksiyonların serbest enerji değerleri ölçülmüştür. Değerlerden anlaşılacağı gibi reaksiyonlar şiddetli egzotermik olup kontrolü zordur. Özellikle  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  üretiminde istenen  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  oranı tutturmak reaksiyon sıcaklığının kontrol edilememesinden dolayı zordur. Reaksiyon süresince ortamın atmosfer kontrolü iyi sağlanamazsa Si-N-O sisteminde bir formu olan  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  bileşiği oluşabilmektedir [33]. Dikkat edilmesi gereken diğer bir konu silisyum ve silisyum nitrürün yoğunluklarının farklı olmasından dolayı, oluşan üründe %21,7 oranında hacimsel bir genleşmeye neden olur. Özellikle nihai ürün şekli verilen sinterleme uygulamalarında bu husus önem arz etmektedir [34].



Başlangıç malzemesi olan silisyumun saflığı ve toz boyutu,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozun saflığı üzerinde etkili parametrelerdir. Bunların yanında reaksiyon sıcaklığı, ısıtma hızı, reaksiyon süresi, gaz bileşimi, metal safsızlıklar da önemli parametrelerdir. Ayrıca silisyum oda sıcaklığında açık atmosfere maruz kalırsa yüzeyinde ince bir silika ( $\text{SiO}_2$ ) tabakası oluşmaktadır. Bu tabakanın yapılan çalışmalar ile ortalama 0.7 nm olduğu tespit edilmiştir. Yüzeyde var olan bu silika tabakası, azotun silisyuma difüzyonunu geciktirici yönde hareket etmektedir. Silika kalınlığının 1  $\mu\text{m}$  bulduğu durumlarda reaksiyon durmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda yüzeyde ki silika tabakasının reaksiyon sıcaklığını artırdığı ve azot basıncını azalttığı bildirilmiştir. Şekil 3.7.'de silisyum partiküllerinin azot ile reaksiyonunun şematik gösterimi verilmiştir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$

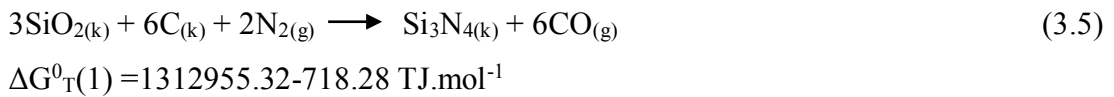


### 3.3.2. Karbotermal redüklenme ve nitrürleme

Karbotermal indirgeme yöntemi sadece  $\text{Si}_3\text{N}_4$  değil  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{AlN}$  ve çeşitli kompozitlerin üretimi için sıklıkla kullanılan bir metottur. Karbotermal indirgeme ve nitrürleme prosesi ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  üretimi gerek ekonomik oluşu gerek diğer yöntemlerde ortaya çıkan klor gazı ve  $\text{HCl}$  gibi çevreye zararlı maddelerin olmayışı sebebiyle çok sık kullanılan bir yöntemdir. Karbotermal indirgeme ve nitrürleme prosesi ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sentezi kolay ve ucuz bir yöntem olmasına rağmen yöntemin dez avantajları olarak başlangıç malzemesine ve prosese bağlı olarak düşük verim, ürünün yüksek oksijen içeriği, empüritelerin ve ürünün topaklanması olarak sıralanabilir [36].

Karbotermal indirgemedeki katı hal reaksiyonu üç adımda gerçekleşir bunlar; (1) malzemenin ara yüzeye taşınımı (2) ara yüzeyde reaksiyonun gerçekleşmesi (3) reaksiyon ürünlerinin ara yüzeyden uzaklaşması şeklindedir. KTİN prosesinde yüksek sıcaklıkta, katı-buhar faz reaksiyonları sistemde bulunan  $\text{SiO}$  ve  $\text{CO}$ 'nun varlığı sayesinde gerçekleşir [37]. Reaksiyon sıcaklığı başlangıç malzemesinin reaktifliğine bağlı olarak  $1200\text{-}1450^\circ\text{C}$  arasındadır. Sisteme dışarıdan giren metal oksitler ve karbonatlar gibi safsızlıklar  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün visker formunda büyümesini teşvik eder [10].

Yüksek sıcaklıklar da karbotermal indirgeme ve nitrürleme reaksiyonu neticesinden olması beklenen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir. Bu reaksiyonların  $527\text{-}1727^\circ\text{C}$  arası standart koşullarda ki serbest enerji değişimleri altlarında verilmiştir. Silisyumdioksitin karbotermal indirgeme ve nitrürlemesi Reaksiyon 3.5'e göre gerçekleşir [38].



Bu reaksiyonun gerçekleşmesi, verimi, oluşan ürünün formu yukarıda belirtildiği gibi birçok parametreye bağlı olarak değişir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün karbotermal redüklenme ve indirgenme yöntemine etki eden bu parametreler; sıcaklık,  $\text{C}/\text{SiO}_2$  molar karışım oranı,

başlangıç malzemesi saflığı ve toz boyutu, deney süresi, nitrürleme ortamının basıncı ve ortamdaki geçen azot miktarı şeklindedir [39].

C/SiO<sub>2</sub> molar karışım oranı stoikiyometrik olarak 2/1'dir. Fakat karbon miktarının artması reaksiyonu hızlandırmakta ve nitrür dönüşümünü artırmaktadır. Yaygın olarak C/SiO<sub>2</sub> oranının normal stoikiyometrik oranadan 2 kat fazla olması yönündedir [5]. C/SiO<sub>2</sub> oranının 3-2/1 aralığında  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oluşumu beklenmektedir. Artan karbon oranı ile  $\beta$ -SiC oluşum eğilimi artmaktadır [40].

Başlangıç tozların saflık derecesi, toz boyutu gibi kimyasal ve fiziksel özellikleri prosesin termodinamiğini ve kinetiğini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Başlangıç malzemesinin yüzey alanı yüksek olması Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> reaksiyon oluşum hızını artırmaktadır. Silisyum ve karbon karışımının yüksek saflıkta olması  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oluşumu üzerinde etkilidir. Başlangıç malzemelerinin içinde bulunan Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO ve V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gibi safsızlıklar oluşturdukları düşük ergimeli ötektik yapıların etkisi ile  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> yerine  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oluşumu gerçekleşir [4], [19]. İlave edilen oksit bileşikler özellikle toz malzemelerin preslenip sinterlenmesi sırasında, yüksek sıcaklıklar da oluşturdukları sıvı faz ile de kütle taşınımı artırmakta ve yoğunluğun artırılmasına katkı sağlamaktadırlar [41]. İlave edilen bu katkıların  $\alpha$ -fazı içinde daha hızlı çözünmesinden dolayı sinterlenecek ürünlerde başlangıç tozlarının  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> olması istenir. Fakat bir miktar  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün bulunması  $\alpha$ - $\beta$  dönüşümde çekirdeklenendirici olarak rol oynamaktadır [42]. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sentezinde, sürünme, yüksek sıcaklık oksidasyon direnci, yüksek sıcaklık mukavemeti gibi yüksek sıcaklık özelliklerinin geliştirilmesi için Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nadir toprak elementleri oluşturdukları yüksek ergimeli ikincil fazlar ile yüksek sıcaklık özelliklerini geliştirmektedir [43].

Karbotermal indirgeme ve nitrürleme prosesi üzerindeki bir diğer önemli parametre ise sıcaklıktır. Reaksiyon sıcaklığı ve ısıtma hızı toz morfolojisi ve boyutunu etkilemektedir [40]. K<sub>T</sub>I<sub>N</sub> prosesi üzerine yapılan çalışmalarda 1200-1450°C sıcak aralığında reaksiyonun gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu sıcaklıkların üzerinde Si-C-O-N sisteminde kararlı olan bir diğer faz SiC oluşumu gözlenmiştir. Aynı zamanda

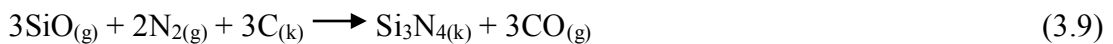
KTİN prosesinde yapılan çalışmalarda silika kaynağı ve karbon karasının kimyasal ve fiziksel özelliklerinin reaksiyon üzerinde etkili olduğu ve toz boyutunun küçülmesi ile nitrürlemenin daha hızlı gerçekleştiği anlaşılmıştır. Başlangıç malzemeleri SiO<sub>2</sub>'in α-β dönüşümü üzerinde önemli bir etkisi bulunamamış fakat karbon spesifik alanının α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oluşum hızını etkilediği rapor edilmiştir [40].

Bunun yanında Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sentezinde reaksiyonun istenen yönde gerçekleşmesi P<sub>CO</sub><sup>3</sup>/P<sub>N</sub><sup>2</sup> oranının düşük tutulmasına bağlıdır. Belirli bir kritik sıcaklık üzerinde azot kısmi basıncının düşmesi ile SiC yapısı oluşmaktadır [3].

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün karbotermal redüklenme ve indirgenme yoluyla sentezi iki kademe de gerçekleşir [44]. İlk kademede silika aşağıdaki reaksiyona göre silisyum oksit (SiO) gazına dönüşür (Reaksiyon 3.6) [5]. Oluşan SiO azot ile reaksiyona girerek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün çekirdeklenmesi sağlanır. Oluşan ilk çekirdeklerin sonrasında gaz formundaki reaktantlar SiO ve N<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> reaksiyon bölgesine taşınır. Reaksiyonun devamlılığı gaz formundaki reaktantların katı reaksiyon bölgesine difüze olmasına bağlıdır fakat artan Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tabakası ile reaksiyon hızı yavaşlar [37].



Reaksiyon 3.6'da gaz formunda SiO oluşur, Reaksiyon 3.7 ve 3.8'de gaz-katı redüksiyonlarını göstermektedir. Bu reaksiyonun akabinde ise silisyumoksitin nitrürlenmesi gerçekleşir (Reaksiyon 3.9).



$$\Delta G^0_{T(1)} = -769567.16 + 320.69 \text{ TJ.mol}^{-1}$$

Toplam reaksiyonun serbest enerjisi Reaksiyon 3.5 ve 3.10'in serbest enerji değişimlerinden görüleceği üzere  $\text{SiO}_2$  den  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sentezi,  $\text{SiO}_2$ 'ye bağlı oksijenin bir redükleyici ile indirgenmesinden geçmektedir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozların sentezlenmesi sırasında termodinamik koşullara bağlı olarak oluşabilecek muhtemel fazlar  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ve  $\text{SiC}$ 'dür.  $P_{\text{CO}}$ 'nun yüksek olması  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$  ve  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  oluşumunu teşvik etmektedir.  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{Si-C-O-N}$  sisteminde yüksek azot basıncında oluşan ara fazdır. Aşağıda  $\text{Si-C-N}$  sistemine ait reaksiyonlar, Reaksiyon 3.11, 3.12 ve 3.13 ve bu reaksiyonlara ait 527-1727°C arasında, standart koşullardaki Gibbs serbest enerji değerleri verilmiştir.



$$\begin{aligned} \Delta G^0_T &= \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0 \\ &= 1,324,641 - 757.10T \text{ (J)} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta G^0_T &= \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0 \\ &= 1,44,191 - 633.56T \text{ (J)} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta G^0_T &= \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0 \\ &= 1,212,984 - 691.72T \text{ (J)} \end{aligned}$$

1500°C üzerindeki negatif serbest enerji değişimleri bu reaksiyonların standart hallerde oluşacağını gösterir. Yukarıda açıklandığı gibi sıcaklıktan bağımsız olarak reaksiyon üzerinde etkili olan farklı parametreler vardır. Örneğin  $\text{SiC}$  oluşumu yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir fakat azot basıncının yüksek olması  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşumunu teşvik ederken  $\text{SiC}$  oluşumunu engellemektedir [11], [19], [38].

Enerji ve maliyet giderlerinin azaltılması için KTİN prosesi farklı yöntemlerle denenmektedir. Bunlardan biri de mikrodalga karbotermal indirgeme ve nitrürlemedir (MKTİN). Neto ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada pirinç kabuğundan MKTİN prosesi ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sentezi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresinde

konvensiyonel yöntemlere göre %90 oranında azalma sağlanmış fakat reaksiyon sonucu ısı kontrolünün zor olması sebebiyle SiC oluşumu engellenememiştir [10].

### 3.3.3. Buhar fazı sentezi

Buhar fazı sentezi ile SiCl<sub>4</sub> gibi uçucu halojenürlerin NH<sub>3</sub> ile 1100-1550°C arasında buhar-faz reaksiyonu sonucu ince ve yüksek saflıkta amorf Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üretilmektedir (Reaksiyon 3.14). Bu yöntemle üretilen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> yüksek safiyete, yüksek yüzey alanına ve düşük toz boyutuna sahiptir. Fakat başlangıç malzemesi, katı hal üretim yöntemlerinde kullanılan malzemelere göre oldukça pahalıdır [36]. Buhar fazı sentezi ile üretilen yüksek saflıktaki Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tozları yüksek basınç altında 1600°C'de ilave bir sinterleme katkısı olmaksızın yoğunlaştırılabilir [34].



### 3.3.4. Diimid sentezi

Bu yöntem ile yüksek safiyette ve ince Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> toz üretimi gerçekleştirilir. Silisyum diimid [Si(NH)<sub>2</sub>] ara prosesiyle sentezlenir. Buhar faz reaksiyonundan farkı diimid sentezinin sıvı faz reaksiyonu ile gerçekleşiyor olmasıdır. Prosesi iki aşamadan meydana gelir: (1) sıvı faz reaksiyonu ile silisyum tetraklorür (SiCl<sub>4</sub>) ve amonyaktan (NH<sub>3</sub>), Si(NH<sub>2</sub>) oluşumu, (2) NH<sub>3</sub>'ün kalsinasyonu veya silisyumdiimidin dekompozisyonu ve amorf α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün oluşumu şeklindedir (Reaksiyon 3.15). Amorf α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> azot atmosferin de 1400-1500°C'de kristalize edilebilir. NH<sub>3</sub> ve SiCl<sub>4</sub>'ün gaz veya sıvı olarak kullanıldığı farklı prosesler de vardır ( gaz) NH<sub>3</sub>- (sıvı) SiCl<sub>4</sub>, sıvı NH<sub>3</sub>- (sıvı)SiCl<sub>4</sub>, sıvı NH<sub>3</sub>-organik seyreltik SiCl<sub>4</sub>, buhar halde SiCl<sub>4</sub>-sıvı NH<sub>3</sub>) [18], [19], [36].

Prosesin ticari olarak kullanılan şeklinde reaksiyon, sıvı NH<sub>3</sub> ile çözücü karışımda çözülmüş SiCl<sub>4</sub> arasındaki ara yüzeyde meydana gelir. Çözücü karışımındaki SiCl<sub>4</sub>'ün seyreltilmesi ile reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı azalır ve reaksiyon kontrolü sağlanmış olur. Reaksiyon sonrası yan ürün olarak amonyum klorür (NH<sub>4</sub>CL) üretilir.

Sıvı faz prosesinden farklı olarak yıkama, filtrasyon, kurutma ve kalsinasyon yapılır [5]. Dimiit sentezi ile başlangıç malzemesinin saflığı ve prosese uygunluğundan dolayı yüksek kalitede ve büyük yüzey alanına sahip ince Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tozlar (10-30nm) üretilebilir fakat oldukça pahalı bir yöntemdir [34].



### 3.3.5. Lazer ile sentezleme

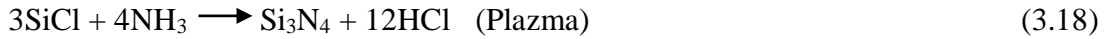
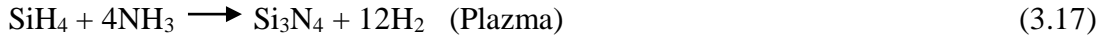
Lazer ile Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sentezleme yöntemi 1970'lerin sonunda MIT tarafından Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiC gibi silisyum bazlı ultra ince tozların SiH<sub>4</sub>+NH<sub>3</sub> karışımı kullanılarak üretimi için geliştirilmiştir [45]. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün CO<sub>2</sub> lazer ile sentezlenmesine örnek reaksiyon Reaksiyon 3.16'da verilmiştir. Bu yöntem ile üretilen tozlar, yüksek safiyet, topaklanmama, düşük partikül boyutu (< 50nm) ve dar aralıkta partikül boyutu dağılımı gibi avantajlara sahiptir. Kullanılan kimyasalların çevreye zararlı olması, kullanılan gazların patlama riski olması ve yatırım maliyetinin yüksek olması prosesi ticari olarak kullanımı kısıtlamaktadır [46].



### 3.3.6. Plazma ile sentezleme

Plazma sinterleme yöntemi, nano boyutlu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sentezinde ve yoğunlaştırılmış malzemenin sinterlemesinde kullanılan hızlı ve yüksek saflıkta ürünlerin elde edilebildiği yöntemdir. Bu yöntemin konvensiyonel sinterleme proseslerinden farkı dışarıdan ısı vermek yerine bir kaç bin amperlik elektrik akımının grafit kalıba verilmesi ve kalıpla temas halinde olan tozların arasında oluşan ark, plazma ve kıvılcım ile tozların kısa sürede sentezlenmesi veya yoğunlaşması sağlanır [47]. Hızla yüksek sıcaklıklara çıkılması ile reaksiyon için gerekli kinetik enerji sağlanır ve 15

dakika gibi kısa bir sürede reaksiyon gerçekleşir [48], [49]. Örnek plazma ile sentezleme reaksiyonları Reaksiyon 3.17 ve 3.18’te verilmiştir.



### 3.3.7. Yanma sentezi

$\text{Si}_3\text{N}_4$  sentezinde kullanılan bir diğer üretim yöntemi yanma sentezidir. Yanma sentezinde dışarıdan verilen harici bir ateşleme ile reaksiyonun başlatılması ve egzotermik reaksiyon neticesinde üretilen ısı ile kendiliğinden sürdürülmesi ile şeklinde gerçekleşmektedir [50]. Diğer yöntemlere göre yanma sentezinin avantajları, nispeten düşük maliyet, yüksek ürün saflığı ve başlangıç malzemenin kolay hazırlanması olarak söylenebilir [51]. Bu yöntem de silisyumun kısa sürede (10-50 sn) nitrürlenmesi gerçekleştirilir. Nitrürlenme oranının artırılması için sisteme amonyum tuzlar (genellikle  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ve  $\text{NH}_4\text{F}$  gibi amonyum halojenürler) ilave edilir [52]. Yanma sentezi ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  üretiminde yüksek sıcaklıklara çıkılmasından dolayı Si ergiyebilir ve bu da nitrürlenmeyi engeller. Ergimesinin önlenmesi için başlangıç malzemesine %20-60 oranında  $\text{Si}_3\text{N}_4$  çekirdeklendirici ilave edilebilir ve yanma sentezi sıcaklığı düşürülebilir. Fakat ilave edilen yüksek oranda ki çekirdeklendirici madde maliyeti artırmaktadır [53].

### 3.3.8. Sol-Gel yöntemi

1955’te Riedel polimer-proliz metodunu kullanarak oksit seramiklerin Sol-Gel sentezi üzerine çalışmalar yapmıştır. Sol-Gel yöntemi polimerik veya kolloidal türlerin, çözelti fazı gelişimi ve jelleşmesini içeren bir üretim yöntemidir [54]. Sıvı ve katı fazların jel olarak birlikte bulunması ve reaktantların moleküler seviyede karışmış olması, oluşum reaksiyonu için gerekli sıcaklık ve zaman nı azaltır. Bu yöntemle saf, homojen ve yüzey alanı geniş tozlar elde edilebilir [55]. Sol-Gel yöntemi nanoteller, nanoçubuklar, wiskerler gibi 1D nanoyapılı, ve poroz seramik malzemelerin üretiminin gerçekleştirildiği bir yöntemdir [56].

### 3.4. Silisyumnitrür'ün Kullanım Alanları

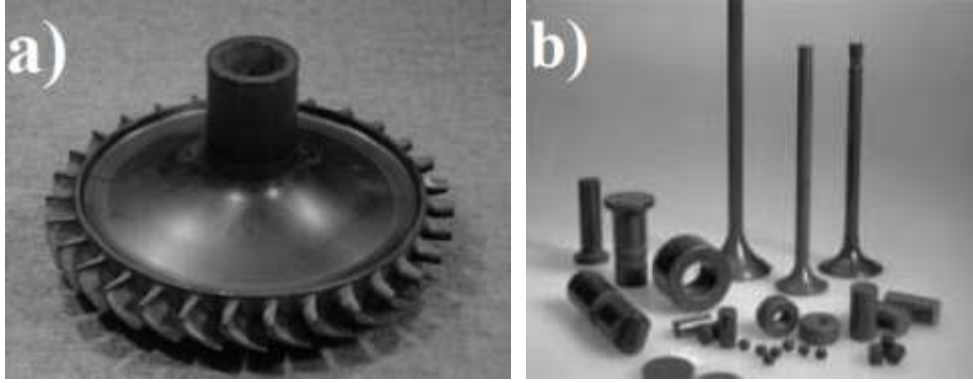
Başlıca özellikleri yüksek sertlik, aşınma direnci, düşük ısıl genleşme katsayısı ve düşük ısıl genleşme katsayısı olan  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , bu özelliklerini yüksek sıcaklıklarda da koruyabildiği için yüksek performans gerektiren uygulamaların vazgeçilmez malzemesidir.

Demir dışı metaller tarafından kolayca ıslatılmayan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  esaslı seramik malzemeler, özellikle alüminyum üretiminde refrakter malzeme, döküm gereçleri, termokupl ve sıvı metal teması gereken yerlerde kullanılmaktadır. Alüminyum dışından diğer demir esaslı ve demir dışı metal uygulamaların da belli alanlarda kullanılmaktadır [4].

$\text{Si}_3\text{N}_4$  A.B.D savunma bakanlığı tarafından 1971 yılında geliştirilmesi istenen seramik motor programı için uygun malzeme olarak seçilmiştir. Klasik motorlarda yüksek aşınmaya maruz kalan aşınma tamponları, piston pimleri, turbo charger pervaneleri gibi demir esaslı parçaların yerini almıştır. Bunların dışında metal işleme takımları, tel çekme ve hadde makaraları, bilye rulmanlar, yarıiletken, ısı kalkan plakaları ve ısı izoleli seramik tuğla olarak ta kullanım alanı bulmaktadır [5].

Son yıllarda  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramiklerden üretilen gözenek boyutu ve miktarı kontrol edilen ve mikroyapıları ısmarlama olarak üretilen poroz malzemelerin endüstride kullanımı yaygınlaşmıştır [57]. Poroz malzemeler yoğun  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramiklere göre daha hafif, işlenebilir kabiliyetinin yüksek olması, düşük dielektrik özellikleri ve düşük termal iletkenliğinden dolayı tercih edilmektedir [58].  $\text{Si}_3\text{N}_4$  poroz malzemelerin kullanım alanına örnek olarak sıcak gaz filtreleri, partikül filtreleri ve gaz mebranları olarak yüksek termal şok dayanımı ve yüksek korozyon dirençleri verilebilir [59].

Nanoyapılı  $\text{Si}_3\text{N}_4$  malzemelerden üretilen nano cihazlar mükemmel yarı iletken özelliklere sahip olması, geniş band aralığı ve bu özellikleri yüksek sıcaklıklarda, yüksek termal şok direnci ve oksidasyonu dayanımı ile muhafaza edebilmelerinden dolayı bu alanda ki umut verici malzemelerdendir [56]. Şekil 3.9.'da  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramik malzemelerin kullanım alanına örnekler verilmiştir.



Şekil 3.9. a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  turbocharger b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  aşınmaya dayanıklı parçalar [61]



## BÖLÜM 4. SİLİSYUM KARBÜR

### 4.1. Silisyum Karbür Seramikler

Doğada bileşik olarak yalnızca meteor kaynaklı demirin içerisinde silisyum karbürü (SiC) rastlanmıştır [6]. SiC'ün sentezlenmesi ise, 1892 yılında karbon tozu ve kil karışımından elektrik akımı geçirilmesi ile ilk olarak Acheson tarafından gerçekleştirilmiştir. Özellikle aşınmaya karşı yüksek dirence sahip SiC aynı zamanda yüksek sertlik, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek young modülü, yüksek oksidasyon ve korozyon direnci, düşük termal genleşme katsayısı ve düşük yoğunluk gibi mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir [60]. Bu özellikler sebebi ile birçok uygulamada aranan malzeme haline gelmiştir. SiC'ün tercih sebebi olmasının bir diğer nedeni ise sahip olduğu özelliğe veya özelliklere eşdeğer bir başka malzemeye göre üretim maliyetinin düşük olmasıdır [61]. Tablo 4.1.'de SiC'ün bazı özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.1. SiC'nin özellikleri [15]

Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	3,20-3,29
SiC içeriği (%)	97,80
C içeriği (%)	0,20-0,80
Renk	Saflığına bağlı olarak değişmektedir.
Young Modülü (GPa)	441-475
Eğme Mukavemeti (MPa)	400-410
Setlik (kg/mm <sup>2</sup> -Vickers)	3100
Ergime sıcaklığı (°C)	2545

SiC'ün böylesi mükemmel özelliklere sahip olması silisyum ve karbon atomları arasında husule gelen güçlü kovalent bağlardan (%88) kaynaklanmaktadır. Kristal yapısı ve özellikleri izotropik karakter gösteren SiC'ün her bir atom diğer bir elemente

ait dört atomlu tetrahedron tarafından sarılmıştır ve bir element diğeriyle bir çift elektronu paylaşmaktadır [62].

Özellikleri artan yoğunluk ile birlik iyi yönde değışen SiC'ün, 2500°C'de erimeden bozulması basınçsız veya katkısız olarak yüksek yoğunlukta sinterlenmesini imkansız kılmaktadır. Yapılan çalışmalarda İlave edilen çeşitli katkılar ve atmosfer koşullarında ki değışim ile % 96-99 yoğunluğa sinterlendiğı bilinmektedir.

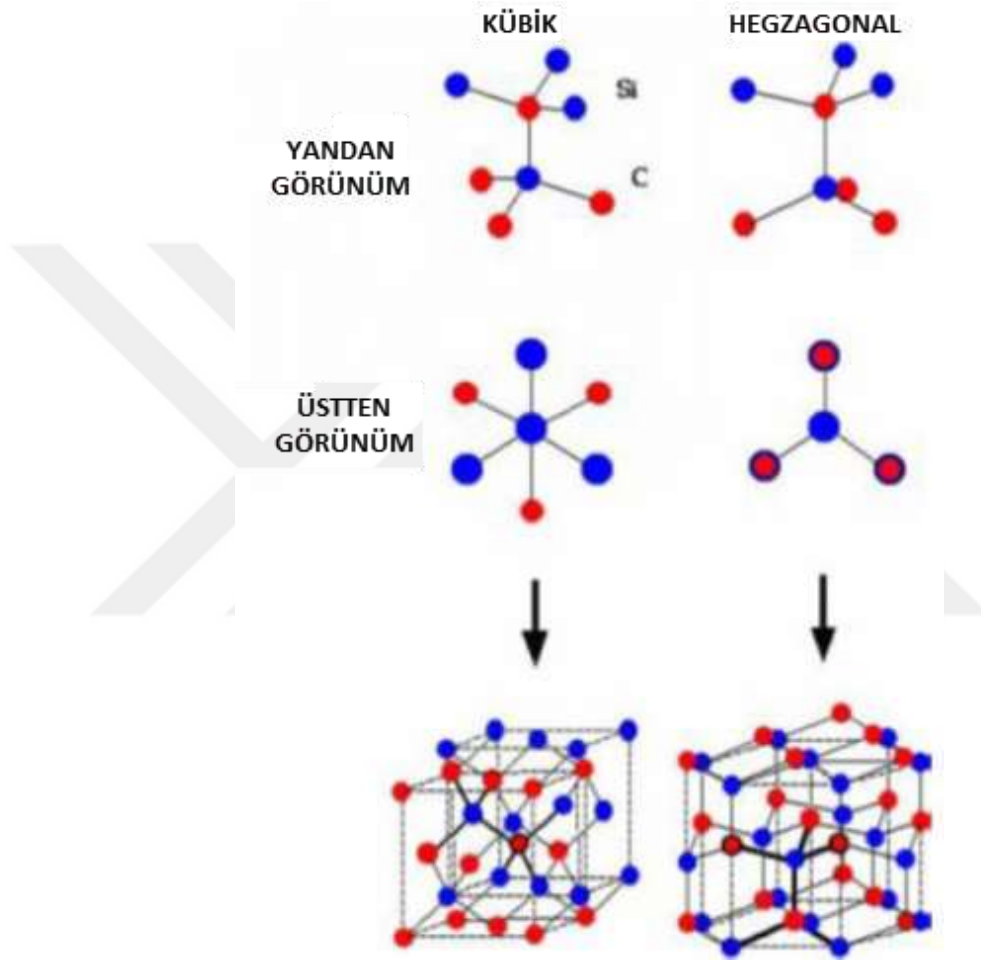
#### 4.2. Silisyum Karbürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Yüksek sertliğe sahip SiC'ün karakteristik özellikleri; yüksek aşınma dayanımı, düşük sürtünme katsayısı, yüksek ısı şok mukavemeti, düşük ısı genleşme ve düşük iletkenlik katsayısı olarak sayılabilir. Doğada bileşik olarak bulunmamakla birlikte SiC'ü oluşturan bileşenler olan silisyum ve karbon bol miktarda bulunmaktadır. Molekül ağırlığı 40,1 gr/mol ve yoğunluğu 3,21g/cm<sup>3</sup>'tür. Farklı politipleri bulunan SiC'ün genel olarak 1400-1800°C'de  $\beta$ -SiC ve 2000°C'de  $\alpha$ -SiC olmak üzere hegzagonal yapıda ki iki farklı politipi bulunmaktadır. Tablo 4.2.'da SiC'ün bazı politipleri kristal yapıları görülmektedir. Politiplerin polimorftan farkı termodinamik olarak aynı faza sahip olmaları ve aynı şartlarda üretilen benzer özellik ve yapıda olmalarıdır. Şekil 4.1.'da  $\alpha$ -SiC ve  $\beta$ -SiC kristal yapıları görülmektedir. Silisyum karbür, yapı ve özellikleri bakımından izotropik bir malzeme olup hegzagonal yapıya sahiptir. Merkezinde silisyum atomu ve dört tarafında karbon atomu olan tetrahedron SiC'ün ana kristal yapısını oluşturur. Atomların bu yapıya göre 180° dönüştürülmüş hali SiC'ün bir diğeri yapısını oluşturmaktadır [61].

Tablo 4.2. Silisyum karbürün politipleri [62]

Politip	Tabaka Sayısı	Kristal Yapı	Dizilim
C( $\beta$ -SiC)	1	Kübik	ABCABCABC
2H( $\alpha$ -SiC)	2	Hegzagonal	ABABAB
4H( $\alpha$ -SiC)	4	Henzagonal	ABACABAC
6H( $\alpha$ -SiC)	6	Hegzagonal	ABCACBABCACBA
15R( $\alpha$ -SiC)	15	Rombohedral	ABDACBCABACABCBA

Si-C atomları arası bağ mesafesi kısadır ve güçlü kovalent bağlar ile bağlıdır. Tablo 4.3.'de SiC'ün politiplerinin kristalografik özellikleri ve yoğunlukları verilmiştir. Bununla birlikte SiC yapısında iyonik bağlarda (yaklaşık %12) bulunmaktadır. Ortalama bağ enerjisi 300kj/moldür ve bu özellikler politipler arası farklılık gösterir. Şekil 4.2.'de SiC politiplerinin dizilimi görülmektedir.



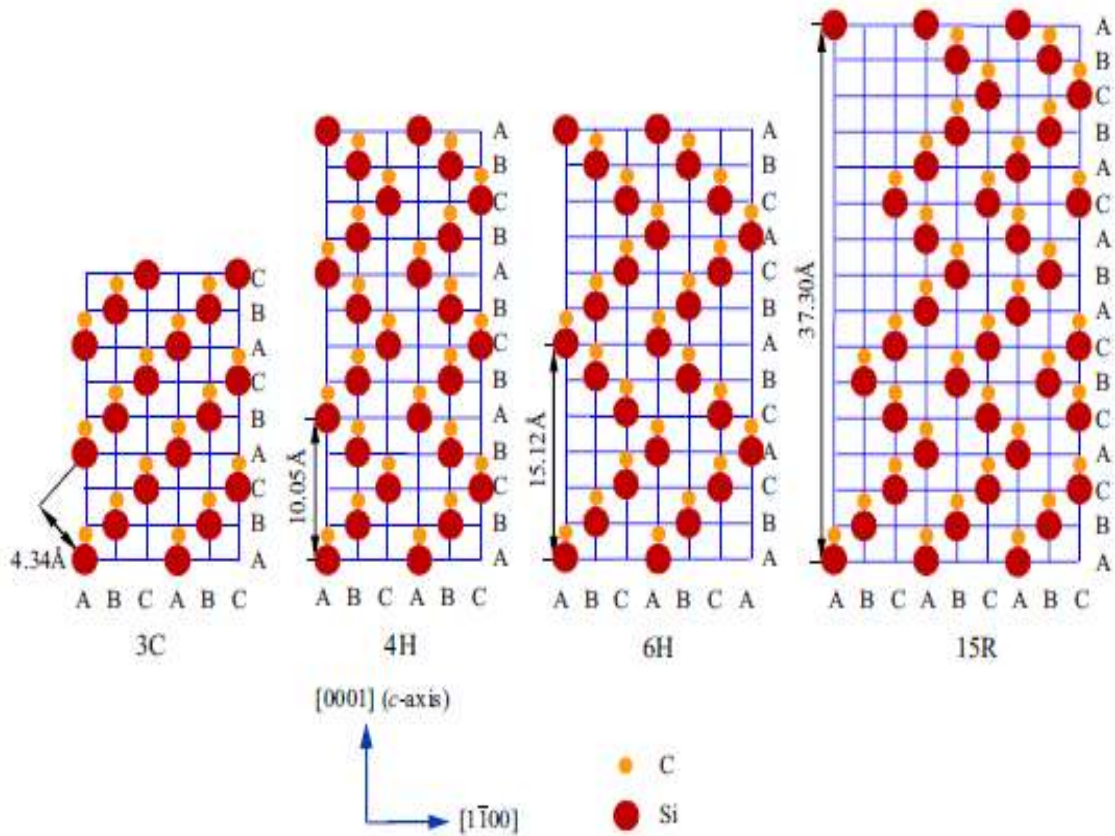
Şekil 4.1.  $\beta$ -SiC ve  $\alpha$ -SiC yapılarının şematik gösterimi [64]

SiC korozif ortamlara karşı yüksek dirence sahip bir malzemedir. Öyle ki alkali çözeltilere, bir çok aside ve hatta HF'ye bile yüksek direnç gösterir, fakat sıcak NaOH ve KOH çözeltilerine karşı dayanımı düşüktür. Kristalin SiC, ergiyik haldeki  $\text{Na}_2\text{O}_5$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{KNO}_3$  karışımı KOH ve kaynar haldeki %50 $\text{K}_3\text{Fe}$ +%50 $\text{KOH}$  karışımı gibi ergiyik oksitleyicilerde çözünebilir. Bunun yanında 900-1200°C'de klorin ve  $\text{CCl}_4$  ile hızla reaksiyona girebilir. Yüksek sıcaklıklarda oluşturduğu  $\text{SiO}_2$  kabuğu sayesinde yüksek sıcaklıklarda mükemmel oksitlenme direncine sahiptir [6], [61].

Tablo 4.3. 25°C'deki silisyum karbürüne ait bazı veriler [62]

Politip	a (nm)	c (nm)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Uzay Grubu
C( $\beta$ -SiC)	0,43596		3,214	F43m
2H( $\alpha$ -SiC)	0,30763	0,50480	3,214	C6mc
4H( $\alpha$ -SiC)	0,3076	1,0046	3,235	
6H( $\alpha$ -SiC)	0,3080	1,5117	3,211	
15R( $\alpha$ -SiC)	0,3073	3,730	3,274	R3m

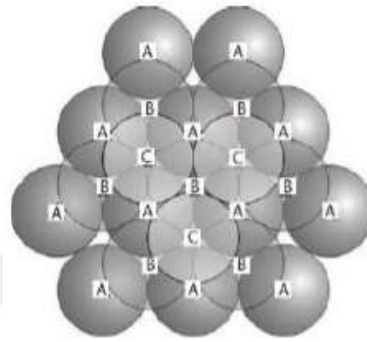
Silisyum karbür sentezi sonrası oluşan ürünün rengi, SiC'ün saflığı hakkında bilgi vermektedir. Şöyle ki; Saf SiC saydamdır fakat azotun SiC içerisinde çözünebilir olmasından dolayı yeşilimsi olmaktadır. Oluşan ürün %98.5 in altında saflığa sahipse renk siyah %99 ise yeşil renkte, saflığın %99.8 ve üzerine çıkması ile renk açık yeşile dönüşmektedir. SiC ürüne, maksimum çözünürlüğü %2.0 olan alüminyumun artan konsantrasyonu ile maviden siyaha doğru, maksimum çözünürlüğü %0.2 olan bor kahverengi bir ton katmaktadır [15], [62].



Şekil 4.2. Silisyum karbür politiplerinin dizilimi [62]

#### 4.2.1. $\beta$ -SiC

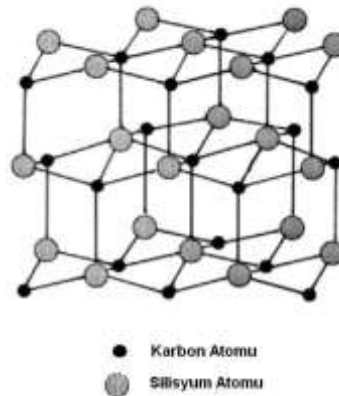
Basit kübik yapıdaki  $\beta$ -SiC 2100°C'nin altında oluşmaktadır.  $\beta$ -SiC, Zincblende tipi adı verilen yüzey merkezli kübik yapıdadır. Bu yapı küpün köşelerine dik AA dizilimine sahip birbirine eş atom düzlemleriyle gösterilmiştir. Şekil 4.3.'de  $\beta$ -SiC'ün şematik gösterilimi görülmektedir.



Şekil 4.3.  $\beta$ -SiC yapısı şematik gösterilişi [64]

#### 4.2.2. $\alpha$ -SiC

SiC'ün yüksek sıcaklık yapısı olan  $\alpha$ -SiC 'ün yaklaşık 250 politipi vardır. Bu politipler hekzagonal veya ortarombik yapıda olabilir.  $\alpha$ -SiC'ün politipleri içinde en yaygın olanı 6H-SiC'dür. Çinko sülfür minerali olan wurtzitin yapısında olan 2H minerali (Şekil 4.4.) 1400°C'nin üzerinde ki sıcaklıklarda modifikasyona uğrayıp 3C ve 6C politiplerine dönüşmektedir.

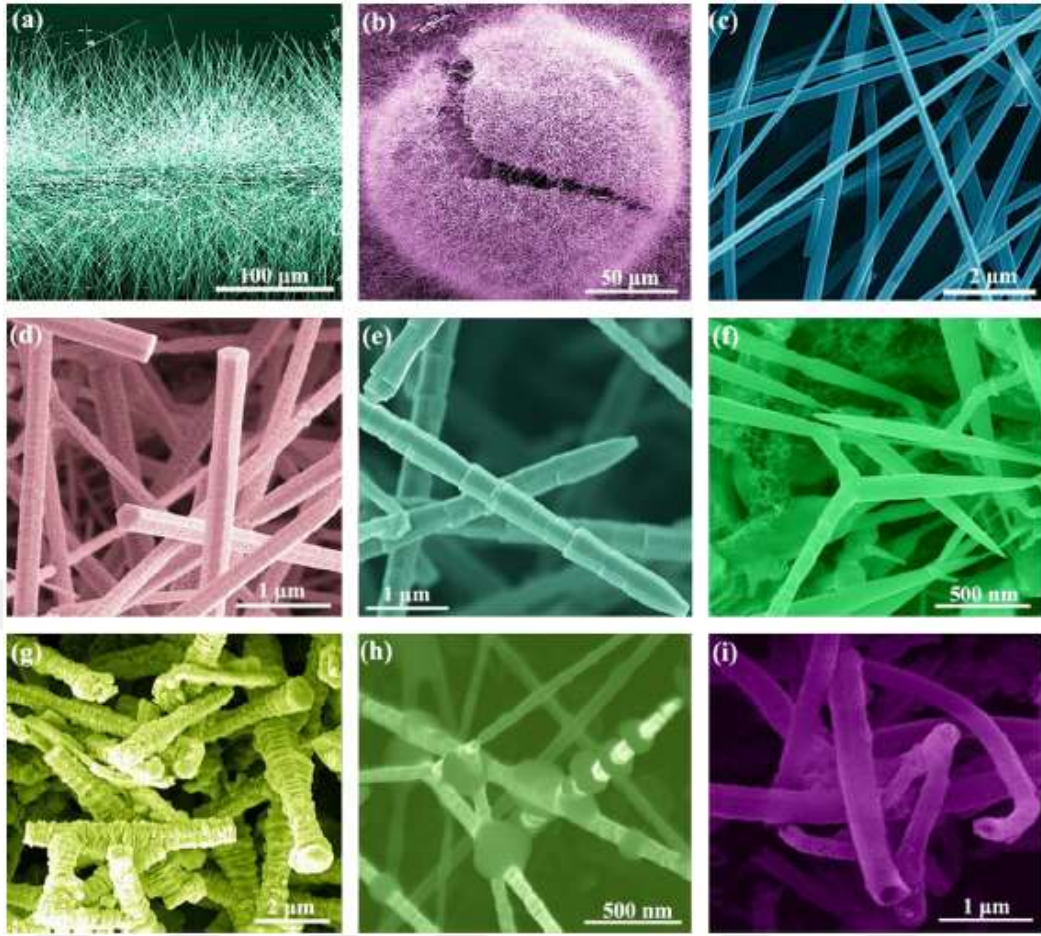


Şekil 4.4. SiC (2H) yapısının şematik gösterimi [64]

### 4.3. Silisyum Karbürün Üretimi

Silisyum karbür toz üretimi için alternatif bir çok yöntem olmakla birlikte silikanın karbontermal redüksiyonu ve karbürlenmesi en çok kullanılan üretim yöntemidir [63]. Silisyumun dioksidin karbotermal redüksiyonu atmosfer, basınç, sıcaklık ve zaman gibi bir çok parametre tarafından belirlenir. Cheng ve arkadaşları serpeniti ekstraksiyonu ile elde ettikleri amorf silika (%97) kullanarak yaptıkları SiC sentezinde başlangıç malzemesinin reaktif olması reaksiyon sıcaklığını düşürdüğü ve reaksiyon zamanının artması ile SiC oluşumunun arttırıldığını rapor etmişlerdir [64]. Silisyum karbürün 2100°C'de  $\beta$ -SiC'den  $\alpha$ -SiC'e dönüştüğü ve tersine dönüşümün azot atmosferinde yüksek basınçlarda (30-40 atm) gerçekleştiği belirlenmiştir.

Siliskarbürün karbotermik reaksiyon ile sentezi ucuz ve basit bir yöntemdir fakat yüksek reaksiyon sıcaklığı ve uzun reaksiyon süresi ve oluşan ürünün topaklanma (aglomera) olması prosesin dezavantajı olarak sıralanabilir. SiC reaksiyonu iki kademedeki gaz-katı reaksiyonu şeklinde gerçekleşmektedir. Reaksiyon sıcaklığının 1500°C ve altı olduğu durumlarda  $\text{SiO}_{(g)}\text{-C}_{(s)}$  gaz-katı reaksiyonu toz formunda SiC oluşumu gerçekleşir. Reaksiyon sıcaklığının 1600°C ve üzerinde olduğu durumlarda  $\text{SiO}_{(g)}\text{-CO}_{(g)}$  gaz-gaz reaksiyonu ile visker formunda ürünler elde edilmektedir[65]. Aynı zamanda Fe, Co, Ni gibi geçiş metalleri gaz-gaz reaksiyonunda, katalizör olarak görev alarak buhar-sıvı-katı (VLS) mekanizması ile visker formu veya 1D yapılı morfoloji oluşumunu teşvik eder [66]. Şekil 4.5.'te oluşan nano boyutlu SiC 1D yapılarına örnekler verilmiştir.



Şekil 4.5. 1D yapılı nano SiC morfolojilerine örnekler a) karbon fiber nanotel yapısı b) ultra uzun nanoteller c) nanoteller d) nanoprizma e) nano bambu f) nano iğnecik g) nano kemikler h) nano zincirler ve i) nanotüpler [62]

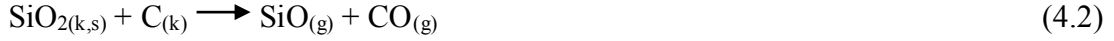
Genel reaksiyon (4.1)'de gösterildiği gibi endotermik karakterli reaksiyon olup oldukça yavaş ilerlemektedir. Bu sebeple pratikte bu reaksiyon iki kademedен oluşmaktadır;



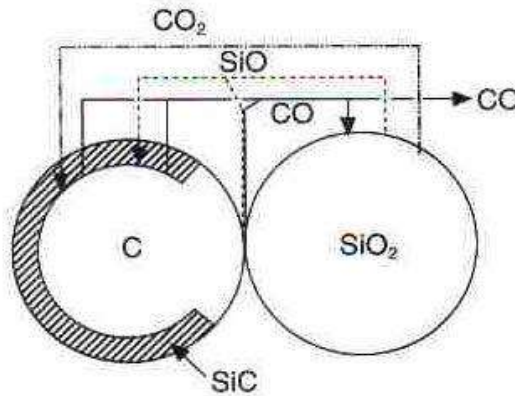
$$\Delta H^{\circ}_{298} = 618.5 \text{ KJ/mol}$$

Reaksiyonun ilk kademesi katı-katı veya katı-sıvı reaksiyonlarını içeren endotermik karakterli bir reaksiyondur. Silika ve karbonun reaksiyonu neticesinde metalik SiO buharı ve karbonmonoksit elde edilir (Reaksiyon 4.2). Kullanılan başlangıç malzemelerinin ürünün morfolojisi ve reaksiyon hızı üzerinde etkisi vardır. SiO<sub>2</sub> ve karbon kaynağı toz boyutunun küçük olması nispeten reaksiyonu hızlandırmaktadır.

Aynı  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'de olduğu gibi  $\text{SiO}$  ara fazının oluşumu ve devam eden reaksiyonları  $\text{SiC}$  üretimi üzerinde etkilidir.



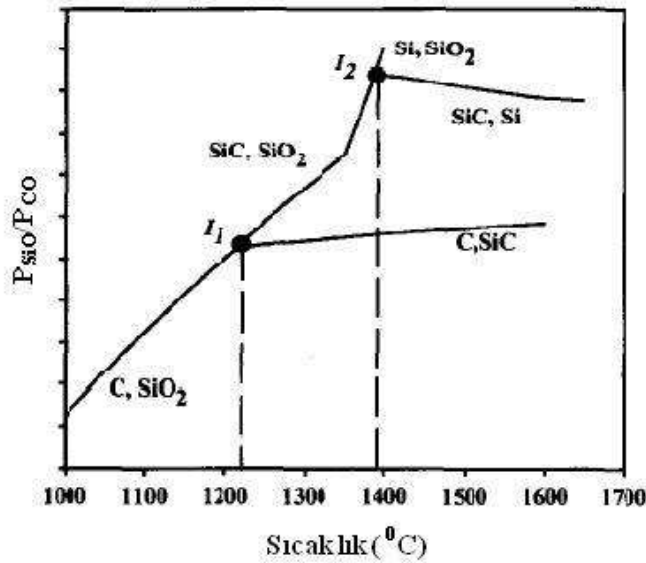
Reaksiyonun ikinci kademesin de  $\text{SiO}$  buharı ile karbon reaksiyona girmektedir. Ekzotermik karakterli bu reaksiyon neticesinde  $\text{SiO}$  ve  $\text{CO}$  gazını oluşmaktadır. Şekil 4.6.'da  $\text{C}$  ve  $\text{SiO}_2$  arasında gerçekleşen gaz fazı reaksiyonu şematik gösterimi verilmiştir. Bu reaksiyonun akabinde, oluşan metalik  $\text{SiO}$  buharı, karbon ve karbonmonoksit ile girdiği ekzotermik karakterli katı-gaz reaksiyon neticesinde  $\text{SiC}$  formunu alır. Meng ve arkadaşları yaptığı bir çalışmada koruyucu atmosfer olarak kullandığı argon gazı basıncının reaksiyonun bu kademesi üzerinde etkili olduğunu rapor etmişlerdir. Sistemde var olan argon basıncı  $\text{SiO}$ 'ten düşük ise yüksek  $\text{SiO}$  kısmi basıncından dolayı  $\text{SiO}$ ,  $\text{Si}$  ve  $\text{SiO}_2$ 'e ayrılır. Argon basıncının  $\text{SiO}$  ve  $\text{CO}$  basıncından yüksek olduğu durumlarda Reaksiyon 4.3 ile visker formunda  $\text{SiC}$  büyümesi gerçekleşir [67]. Moshtaghioun ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada öğütme sonrası sisteme giren demir kontaminasyonunun  $\text{SiO}$  buharı oluşturmada pozitif etki yaptığı ve buda  $\text{SiC}$  oluşumu hızlandırdığını rapor etmiştir [65].  $\text{SiC}$  ürünün büyümesi reaksiyonun gerçekleştiği yüzeyi azaltmakta ve reaksiyon hızının düşüşüne neden olmaktadır.



Şekil 4.6. Silika ve karbon partikülün reaksiyonu şematik gösterimi [64]



Bu iki kademeli (Reaksiyon 4.2 ve 4.3) reaksiyonun oluşumu SiO ve CO in kısmi basınçlarına ( $P_{SiO}$ ,  $P_{CO}$ ) ve sıcaklığa bağlıdır. Şekil 4.7.'de toplam basıncın 1kPa'a eşit olduğu denge koşullarındaki  $P_{SiO}/P_{CO}$  oranının sıcaklığa bağlı bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Diyagramda  $P_{SiO}/P_{CO}$  oranı sıcaklıkla 1220°C'deki  $I_1$  noktasına kadar yükselir ki bu nokta SiO + CO gaz karışımının üç fazla (C, SiC, SiO<sub>2</sub>) denge de olduğu bir noktadır. Bu sıcaklığın üzerine çıkılması ile SiC oluşturulabilir. Şekilden de görüldüğü üzere sıcaklığın 1200°C'nin üzerine çıkmasıyla SiC oluşabilmektedir [11].



Şekil 4.7. Sıcaklığa bağlı olarak  $P_{SiO}/P_{CO}$  değişimi [11]

#### 4.3.1. Acheson prosesi

Acheson prosesi eski bir yöntem olup SiC üretimi için yaygın olarak kullanılan bir metottur. Yüksek sıcaklıklarda (2200-2400°C) silisyum kaynağı ve petrol kokunun katı hal reaksiyonu neticesinde SiC sentezi gerçekleştirilir [68]. Reaksiyonun 1400-2000°C arasında gerçekleşmesi halinde  $\beta$ -SiC sentezlenebilir [65]. Reaksiyon 4.4'de verilen temel reaksiyona göre gerçekleşmekle birlikte bu reaksiyon buhar fazında kütle taşınımına dayanan dört alt reaksiyon ile gerçekleşmektedir.



Reaksiyonun ilk kademesinde silisyumdioksit reaksiyon bölgesindeki karbon ile tepkimeye girerek gaz formundaki silisyummonooksit ve karbonmonoksit serbest kalır (Reaksiyon 4.5).



Sonrasında sistemde var olan CO yine sistemde varolan SiO<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek SiO ve CO<sub>2</sub> gazlarının oluşumunu sağlamaktadır (Reaksiyon 4.6).



Reaksiyon, oluşan karbon dioksitin karbon ile redüklenerek sisteme CO sağlaması ile devam eder (Reaksiyon 4.7). Başlangıç malzemelerinin nano boyutlu olması neticesinde, oluşan SiO katı karbon yüzeyinde katı-gaz reaksiyonu ile heterojen çekirdeklenecek nano β-SiC partikülleri oluşur. Fakat nano wiskerler reaksiyon 4.5'deki gibi CO ve SiO gazları arasında oluşan gaz-gaz reaksiyonu neticesinde oluşur [69].



Bu döngü devam ederken oluşan silisyum monooksit sistemdeki karbon ile reaksiyona girerek silisyum karbürü oluşturur (Reaksiyon 4.8). Reaksiyon neticesinde ilk olarak 525°C'de β-SiC oluşmaktadır. Fakat Acheson prosesi ile üretimde reaksiyon 1527°C üzerinde gerçekleşmektedir [62].



#### 4.3.2. Diğer yöntemler

Acheson prosesi yüksek sıcaklık ve enerji gereksinimi ayrıca üretilen ürünün kullanım öncesi öğütme ve saflaştırma işlemine tabi tutulması sebebi ile uzun süreli bir üretim yöntemidir [70]. Acheson prosesi dışında oda sıcaklığında nispeten daha düşük enerji

tüketimi ile gerçekleştirilen yüksek enerji değirmeni örnek verilebilir. Bunların yanında SiC tozlarının sinterlenebilir ve nano boyutlarda üretme imkanı veren yöntemler; CVD yöntemi, Sol-Gel yöntemi, ve lazer gaz-fazı prolizi veya lazer buhar prosesi sayılabilir [71], [72].

Yüksek enerjili öğütme yöntemi, öğütme işlemi ve kimyasal reaksiyonun yüksek enerjili bir ortamda eş zamanlı olarak gerçekleştirildiği bir üretim yöntemidir. Son yıllarda aşırı doymuş katı çözelti, amorf fazlar ve nanokristal katı seramiklerin üretiminde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Nitrürler, silisitler, karbürler ve borürler gibi yaklaşık 50 farklı bileşik bu yöntemle üretilebilmektedir. Öğütme sırasında kullanılan metalik veya seramik bilyelerden dolayı yüksek enerjili öğütme yöntemi ile %100 saflıkla Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seramiklerin üretimi kısıtlıdır. Fakat bu yöntemle SiC seramiklerin üretimi nispeten daha kolaydır [73]. Normal öğütme cihazların da kimyasal reaksiyon için yeterli aktivasyon sağlanamaz. Yüksek enerjili öğütme sistemleri güçlü ivme alanı sayesinde yer çekim alanını elimine eder. Bu tip cihazlar mekanik alaşımlama (MA) ve mekanokimyasal (MC) operasyonlar için de kullanılabilir. Mekanik aktivasyon sürekli olarak katı hal kimyasal reaksiyon kinetiğini artırır. Başlangıçta reaksiyon gerçekleşmez, belli bir süre sonra partikül boyutu azalır ve bazı aktif kimyasal kusur bölgeleri oluşur ve sonrasında reaksiyon gerçekleşir. Ultrince ürünlerin üretiminde, mineral ve atık proseslerinde ve metal arıtma gibi yöntemlerle kullanılabilir. Bir çeşit mekanik alaşımla prosesi olan mekano-kimyasal işlem olarak ta bilinen bu yöntem, grafit ile Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Ta, W ve Re gibi bir çok elementin karbürlenmesi için denenmiştir. SiC'ün sentezi için yapılan çalışmalarda 300 saat değirmen süresi sonrası kübik SiC elde edilmiştir. Ayrıca bu yöntemle micronaltı boyutunda kristalin SiC üretiminde gerçekleştirilmiştir. Ancak bu prosesi başlıca dezavantajı üründe demir içeren kontaminasyonların bulunmasıdır [65], [68].

SiC toz üretimi için kullanılan bir diğer metot Sol-gel yöntemidir. Bu yöntem ile nispeten düşük maliyetle, yüksek saflıkta, yüksek kimyasal homojenitede, nispeten düşük sıcaklıklarda ultra ince SiC toz üretimine imkan sağlar [69].

#### 4.4. Silisyum Karbürün Kullanım Alanları

Silisyum karbürün endüstride aşınma direnci ve yüksek sıcaklık dayanımı aranan bir çok alanda kullanılmaktadır. Sahip olduğu yüksek sıcaklık dayanımı ve sürünme direnci sayesinde elektrikli fırınlarda çubuk ve tüp şeklindeki elementlerde ve döküm sektöründe pota malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yüksek aşınma direnci ve tribolojik özelliklerinden dolayı kaymalı, bilyeli, destek yataklarda ve tel çekme kalıplarında sıklıkla karşımıza çıkmaktadır. SiC'ün etrafını saran silika kabuk sayesinde 1500°C'ye kadar oksitlenmeye dirençlidir ve bu sayede yüksek sıcaklıktaki oksitleyici ortamlarda kullanılmaktadır. Özellikle metalürji endüstrisinde abrazif, çelik üretiminde deoksidan, zımparalama ve kuşlama makinelerinde aşındırıcı olarak kullanımı bulunmaktadır .

Bunların yanında elektrik endüstrisinde, ısıtıcı elemanlarda, direnç olarak kullanımı bulunmaktadır. Özellikle 0D ve 1D nano yapıları SiC seramikler teknolojik uygulamalar için umut verici malzemelerdir. Bu malzemelerin başlıca kullanım alanları elektronik endüstrisinde kullanımı yarı iletken malzemelerde, optoelektronik, yüksek güç/frekans elektroniği ve yüksek sıcaklık, radyasyon gibi reaktif ortamlarda kullanılan elektronik malzeme üretimi şeklindedir [60], [61]. Ayrıca 1D nano yapıları SiC seramikler biyo-sensör, biyo uyumlu malzemeler, biyomedikal uygulamalar, gaz detektörleri, hidrojen üretimi ve depolanması ve optoelektronik cihazlar ve kompozit malzemeler gibi uygulamalarda kullanılmaktadır [74].

SiC seramiklerin poroz olarak üretimi ve kullanımı da oldukça yaygındır. Poroz olarak üretilen SiC seramikler filtre, ayırma membranları, akustik ve termal izolatörler, yüksek sıcaklık yapısal malzemeler, fırın elemanları, termoelektrik enerji dönüştürücüler ve kompozit malzemelerde takviye edici olarak kullanılmaktadır. Bu alanda su filtrasyonu, poroz brülör, balpeteği dizel partikül filtresi, yüksek sıcaklık ve yüksek voltaj yarıiletken elektronik parçalar, vakum duylar, yüksek sıcaklık egsoz filtreleri, ergiyik metal filtreleri, ve metal/polimer matris seramiklerde takviye edici gibi bir çok alanda kullanılmakta ve yeni ürünlere aday malzeme olarak geliştirilmektedir [75], [76].

Nasa son yıllarda SiC fiber takviyeli ve SiC/SiC kompozitlerin havacılık ve uzay sanayinde kullanımı üzerine araştırmalar yapmaktadır. Bu malzemeler termal koruma sistemleri roket nozulları, fırın parçaları ve uzay aracı parçalarında kullanılmaktadır. Şekil 4.8.'de Nasa tarafından üretilen SiC-C kompozit türbin kanadı görölmektedir [77].



Şekil 4.8. Nasa tarafından üretilen türbin kanadı [79]

## BÖLÜM 5. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC KOMPOZİT SERAMİKLER

Kompozit malzemeler genel olarak iki veya daha fazla malzemenin en iyi özelliklerini bir malzemedeki toplamak için oluşturulan ısmarlama malzemelerdir. Kompozit malzemeler sürekli olan veya daha çok bulunan ana yapı (matris fazı) ve ana yapının özelliklerini iyileştiren ikinci faz (takviye fazı) olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Kompozitler matris fazının yapının kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre plastik, seramik ve metal matrisli kompozitler olarak ayrılabilir.

Seramik kompozitler mikrokompozitler ve nano kompozitler olarak iki gruba ayrılabilir. Mikrokompozitler de mikro boyuttaki parçacık, whisker, fiber ve tabaka gibi ikinci faz bileşenlerinin tane sınırı veya matris üzerinde dağılması ile oluşur. Mikrokompozitlerin temel amacı malzemenin kırılma tokluğunu geliştirmektir. Nanokompozitler ise kendi içinde tanelerarası, tane içi ve nano/nano kompozit olmak üzere üçe ayrılır [78]. Bu kompozitlerin özelliklerinin geliştirilmesi büyük oranda tane morfolojisi, boyutu ve tanelerarası fazların yapısı, kimyası ve dağılımı ile ilgilidir. [79]. İkinci fazın matris içinde homojen olarak disperse edilmesi mekanik özellikler açısından önemlidir. Fakat SiC'ün sahip olduğu yüksek yüzey enerjisi aglomera olmasını teşvik eder [80]. Nanokompozitlerin üretimindeki amaç sadece mekanik özelliklerinin geliştirilmesi değil ayrıca işlenebilirlik, superplastisite (metal-seramik), sertlik ve sürtünme gibi yüksek sıcaklık özelliklerinin geliştirilmesi sağlanır [81].

Gelişen teknoloji ile yüksek sıcaklıklarda yüksek performans gösteren malzeme arayışına Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC kompozitler önemli oranda katkı sağlamıştır [82]. Öyle ki 1400°C'de 1000 MPa üzerinde kırılma dayanımı ve yüksek mekanik özellikler bu kompozitlere olan ilginin artmasını neden olmuştur [83]. Seramik kompozitlere eklenen mikron boyutunda ki takviye elemanları kırılma dayanımının artmasına neden olmaktadır, takviye fazının mikronaltı seviyelere düşmesi ile kırılma dayanımına katkı

sağladığı yapılan çalışmalar ile tecrübe edilmiştir[11]. Yüksek kırılma dayanımı yanında, 1990'lı yılların başında  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  nano kompozit seramiklerin üzerine yapılan çalışmalarda,  $1600^\circ\text{C}$  ve  $4 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  gerilme hızında, %150 çekme uzaması ile süperplastik davranış sergilediğini keşfedilmiştir [84].

Nanoyapılı  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozit malzemeler monolitik  $\text{Si}_3\text{N}_4$  malzemelere göre daha iyi yüksek sıcaklık özellikleri ve sürünme direnci gösterirler [85]. Nano  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  seramik kompozitlerin monolitik malzemelere göre bir diğer özelliği ise, oksidasyonu dirençlerinin yüksek olmasıdır [86].  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  her iki fazın tane boyutu, en boy oranı gibi mikroyapısal faktörler kompozitlerin mekanik özellikle kırılma tokluğu ve mukavemeti üzerinde etkilidir [87]. Aynı zamanda iki fazın birbiri içindeki dağılımı, mikroyapısal özellikleri ve yoğunlaştırıcı katkıları gibi ilave edilen katkıların matris ve takviye faz üzerindeki etkileri mekanik özellikleri etkilemektedir [88]. Takviye fazı visker formunda olan seramiklerde en boy oranının belli bir eşiği geçmesi durumunda oluşan gözenekler sinterlenebilirliği azaltmaktadır ve bu da mekanik özellikleri etkileyen diğer bir faktördür [89]. Oksitlenmeyen seramiklerin bileşen olarak kullanıldığı nano kompozitlerin aşınma dirençleri de oldukça yüksektir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bazlı nano kompozitler ile yapılan çalışmalarda kriyojenik, yüksek sıcaklık, kaynar deniz suyu ve bazlar ve asitli ortamlarda mükemmel aşınma direnci göstermiştir [90]. Nano boyutlu malzemelerde karşılaşılan genel sıkıntı tozların aglomera olmasıdır. Bu sebeple ikinci fazın matris içindeki homojen dağılımı mekanik ve elektriksel özellikleri etkileyen önemli faktörlerdendir [91]. Yapılan çalışmalarda  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ana yapısı içine farklı formlarda SiC takviyesi ilave edilmiş ve kırılma tokluğu ve kırılma mukavemetinde önemli bir artış gözlenmiştir. Çatlağın yön değiştirmesi, çatlak kavislenmesi, yük transferi, mikro çatlak oluşumu ve fiber sıyrılması kırılma tokluğunu artıran başlıca mekanizmalar olarak sıralanabilir.  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozitler üzerinde yapılan bir çalışmada  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ana yapısında ilave edilen %30 oranında visker formunda ki SiC'ün kırılma tokluğunu %40 ve kırılma mukavemetini %25 oranında artırdığı tespit edilmiştir. Matrisin tane boyutu, çökelen fazın miktarı, matris tane boyutu ve disperse fazın hacim oranı kırılma tokluğu üzerindeki etkili parametrelerdir [11].

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozitler monolitik malzemelere göre birçok avantaja sahip olmasına rağmen, güçlü kovalent bağları sebebiyle yoğunlaştırılması mümkün değildir. Bu sebeple sinterleme öncesi çeşitli katkıların ilave edilerek yoğun parçaların eldesi sağlanır.  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozitler üzerine yapılan çalışmalarda 30-150nm boyutunda  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matriks tane sınırlarına dağılmış SiC'ün mekanik özelliklerini artırmada etkili olduğu anlaşılmıştır [92].

### 5.1. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Kompozit Toz Üretim Yöntemleri

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozit seramikler bir çok uygulama için  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün matriks fazı ve SiC karbürün takviye fazı olarak kullanıldığı ve bu fazlardan bir veya her ikisinin dışarıdan hazır halde ilave edilerek sırasıyla presleme, sinterleme ve nihai ürünün eldesi şeklinde üretilmektedir [93]. Bu uygulamanın yanında SiC'ün matriks faz içinde oluşturulduğu ve her iki bileşenin bir proseste üretildiği uygulamalarda mevcuttur.

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozitleri, kompoziti oluşturan bileşenlerin monolitik tozlarının karıştırılıp sinterlenmesi ile üretimi bu kompozitlerin üretiminde kullanılan bir yöntemdir [94]. Karbotermal indirgeme yöntemi gibi konvensiyonel yöntemler de silisyumun nitrülenme reaksiyonundan önce kolay ergimesi sebebiyle reaksiyon bağlı  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozitlerin uzun reaksiyon sürelerini kısıtlamaktadır. Bu sorunun çözülmesi için azot basıncının artırılması, metal veya metal oksitlerin katalizör olarak katılması gibi yöntemler denenmiştir. Demir, oluşturduğu sıvı faz ile bu sorunu ortadan kaldıran metal katalizöre bir örnektir. Fakat demir seramik ürünün yüksek sıcaklık davranışını ve mekanik özelliklerini kötü yönde etkilemektedir. Oksit olmayan seramiklerin sinterlenmesinde  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ve  $\text{ZrO}_2$  gibi oksitlerin katkı olarak kullanıldığı uygulamalarda sıklıkla görülmektedir [95]. İlave edilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ve  $\text{ZrO}_2$  gibi katkılar kovalent bağlar sebebiyle yoğunlaştırılması zor olan üründe çözülme, difüzyon ve yeniden çökme mekanizmaları ile yoğunlaşmasını sağlar. Özellikle, sinterleme öncesi ilave edilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  yüksek refrakterlik özelliği sağlayarak sürünme gibi yüksek sıcaklık davranışlarını pozitif yönde etkiler. Yüksek sıcaklık özelliğini geliştirmenin bir diğer yoluda yoğunlaştırma sonrası, tane sınırı fazlarının ısı işlem ile kristalizasyonudur [96]. Bu sinterleme katkılarından

$Y_2O_3$ ,  $SiO_2$  ile  $1660^\circ C$ 'de ötektik yaparak sıvı faz oluşumunu sağlar ve bu sıvı faz sayesinde yoğun  $Si_3N_4/SiC$  kompozitler üretilebilmektedir [97]. Ayrıca oluşan sıvı faz bağların kırılarak  $\alpha$ - $\beta$  dönüşümünün gerçekleşmesine katkı sağlar. Fakat bu katkılar oluşturdukları camsı faz ile yüksek sıcaklık mukavemetini  $1200^\circ C$  üzerinde azaltmaktadır [98]. Ayrıca sıvı fazın varlığı soğuma sırasında tane sınırlarındaki amorf faz miktarını artırır [99].  $\alpha$ - $\beta$  dönüşüm kinetiği üzerindeki diğer önemli parametreler sinterleme sıcaklığı, süresi ve sıvı fazın miktarıdır [100]. Sistemdeki karbon oranının artması ile oluşan bu sıvı fazın vizkozitesi artar ve  $\alpha$ - $\beta$  dönüşümünü engeller. Sisteme ilave edilen bir miktar karbon ile  $Si_3N_4$  matriks içinde in-situ olarak  $SiC$  üretilebilir [101].  $C/SiO_2$  oranının 3 ve üzeri olduğu durumlarda ötektik sıcaklık ötektik kompozisyonun değişmesinden dolayı  $1660^\circ C$ 'den  $1900^\circ C$ 'ye çıkar. Bu sayede in-situ yöntem ile daha yüksek sürünme direncine sahip  $Si_3N_4/SiC$  kompozit üretim sağlanabilir [102]. Rajaro ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada  $SiO_2$  ve atık araba lastiklerinin prolizi ile karbonize edilen karbon kaynağını kullanarak  $1550^\circ C$  sıcaklıkta azot atmosferinde 30 dakika süre sinterlemiştir. Deney sonucu Reaksiyon 5.1 ile gaz-katı reaksiyonu ile ( $\alpha$ - $\beta$ )  $Si_3N_4/SiC$  elde edilmiştir [103].



İn-situ yöntem ile  $Si_3N_4/SiC$  kompozit tozları üretilebildiği bir diğer yöntem yüksek enerjili reaksiyon değirmeni yöntemidir. Bu yöntemde  $Si_3N_4$  seramiklerin üretiminde dönüşmeden kalan Si ile sisteme sonradan ilave edilen C yüksek enerjili öğütücü ile yaklaşık 72 saat süreyle öğütülüp akabinde  $1350^\circ C$  sıcaklıkta azot atmosferi altında tavlansarak  $Si_3N_4/SiC$  seramik kompozit tozların sentezlenmiştir [73]. Zheng ve arkadaşları başlangıç malzemesi olarak silisyum, karbon karası, PTFE ve az miktarda demir ile  $Si_3N_4/SiC$  kompozit seramik tozları yanma sentezi ile üretimini gerçekleştirmiştir [104].  $Si_3N_4/SiC$  kompozit tozlar farklı yöntemler ile üretilebilmekle beraber genellikle nihai ürünün doğrudan çeşitli katkılar ile yoğunlaştırıldığı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan biri Kimyasal Buhar Çökmesi (CVD) ve bu yöntemin farklı bir versiyonu olan plazma kimyasal buhar çökmesi (PCVD) yöntemidir [105]. Bu prosesler ile üretilen tozlar nanometre boyutlu ve homojen dağılımlı olmaktadır fakat pahalı bir prosestir [106].  $Si_3N_4/SiC$  nano kompozit tozlar

polimerik başlangıç malzemesinin prolizi, toz karıştırma yöntemi, gaz karışımının lazer ışınlanma yöntemi ve hexamethyldisilazane sıvı damlacıkların lazer etkileşimi yöntemleriyle üretilmektedir [107]. Polimer türevi amorf Si-C-N tozların  $\text{Si}_3\text{N}_4$  başlangıç malzemesi içinde katkı maddeleri ile sinterlenerek  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozitlerin üretimi mümkündür [108]. Yeni bir yöntem olarak Gain ve arkadaşları tarafından  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  poroz kompozitlerin SiC başlangıç malzemesinden ekstrüzyon prosesi ile üretimi gerçekleştirilmiştir [109]. Paul ve arkadaşları ise çok yollu ekstrüzyon prosesi ile atık SiC-Si malzemelerden, dizel yakıt filtresi olarak kullanılan poroz  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozit malzeme üretimini gerçekleştirmiştir [110].  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ve  $\beta\text{-SiC}$  başlangıç malzemelerinden mikrodalga ısıtma ile  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozitlerin üretimi de rapor edilmiştir [111].

Karbotermal indirgeme yöntemi ile silika içeren başlangıç malzemelerinden  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozitlerin üretiminde diğer bir alternatif yöntem olarak verilebilir. Bu yöntem ile üretilen başlangıç malzemelerinin mekanik olarak bilyalı öğütme ile tozların aktif hale geldiği mekanik termal aktivasyon yöntemi de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  üretiminde kullanılmaktadır [112].

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozitlerin karbotermal indirgeme ve nitrüleme/karbürleme prosesinde, Si-O<sub>2</sub>-C-N<sub>2</sub> sistemi üzerinde etkili parametreler;

- a) Reaksiyon sıcaklığı
- b) Atmosfer kontrolü
- c) Başlangıç malzemesi toz boyutu, yüzey alanı, fiziksel ve kimyasal özellikleri
- d) Empürütelerin veya çekirdekletiricilerin varlığı
- e) C/SiO<sub>2</sub> Steokimetric oranı olarak sıralanabilir.

$\text{Si}_3\text{N}_4$  veya SiC toz sentezi karboun SiO<sub>2</sub> ile girdiği karbotermal reaksiyon (Reaksiyon 5.2 ve 5.3) sonucu elde edilebilir [113].





Bu iki reaksiyonda ısı alan reaksiyonlar olup gerçekleşmeleri için sırasıyla 1427°C'de 1268kJ/mol  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve 1817°C'de 572kJ/mol SiC gerekmektedir. Başlangıç malzemesi olarak  $\text{SiO}_2$  kullanılması durumunda her iki reaksiyonda da  $\text{SiO}_2$ 'nin C ile redüksiyonu gerçekleşir (Reaksiyon 5.4). Redüksiyon sonrası oluşan silisyum monoksit (SiO) ve karbon monoksittir (CO) [113]. Bu CO Reaksiyon 5.5 ve 5.6'da görüldüğü gibi zincirleme bir reaksiyon ile SiO oluşumunu teşvik eder. Sistemde var olan oksijenin tamamen süpürülmüş olması reaksiyonların verimli bir şekilde gerçekleşmesi için dikkat edilecek diğer bir husustur [114].



Oluşan SiO ile Reaksiyon 5.7, 5.8 vasıtasıyla  $\text{Si}_3\text{N}_4$  veya Reaksiyon 5.9 vasıtasıyla SiC sentezi gerçekleşir.

Gaz fazı reaksiyonu



Başlangıç malzemesi ve gaz içinde bulunan safsızlıklar reaksiyon ürününü etkileyen önemli parametredir. Silika tozun yüksek safiyette olması  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  oluşumunu,  $\text{V}_2\text{O}_5$  ve CaO  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  oluşumunu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , NiO ve  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gibi empüritelerin varlığı  $\beta\text{-SiC}$  oluşumunu teşvik etmektedir [19]. Bunun yanında karbonun  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ile yüksek sıcaklıklarda yaptığı reaksiyon ile de SiC sentezi gerçekleştirilebilir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve SiC toz sentezinde her iki malzemenin kararlılığı dikkate alınmalıdır. Sıcaklık, SiO, CO/ $\text{CO}_2$  ve  $\text{N}_2$  gazları kısmi basıncı gibi parametreler, Si-C-O-N sisteminde bulunan  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC,  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  ve  $\text{SiO}_2$  gibi katı fazların kararlılığını etkiler. Katı fazların kararlılığı  $\text{Si}_3\text{N}_4 > \text{SiC}$  dönüşümü ise CO/ $\text{CO}_2$  ve SiO gazları vasıtasıyla olmaktadır.

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$  denge reaksiyonu Reaksiyon 5.10 ve 5.11’de verilmiştir:

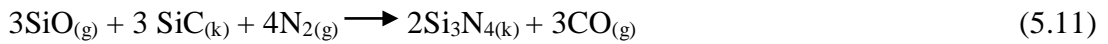


$$\text{Log}k_1 = -365505/T + 22,18$$

$\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiC}$  aktivasyon oranı:

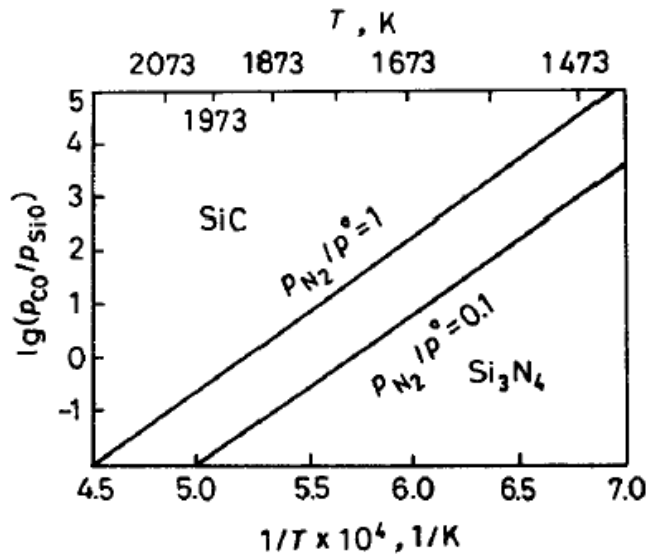
$$\text{Log}(a^3_{\text{SiC}}/a_{\text{Si}_3\text{N}_4}) = \text{lok}K + 3\text{log}a_c - 2 \text{log}p_{\text{N}_2}$$

$P_{\text{CO}}/P_{\text{SiO}}$ ,  $P_{\text{CO}}$ ,  $P_{\text{SiO}}$  ve  $P_{\text{N}_2}$ ’nin  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$  reaksiyonu üzerindeki etkileri:



$$\text{Log}(P_{\text{CO}}/P_{\text{SiO}}) = 28887,67/T - 15,04 + 1,33\text{log}P_{\text{N}_2}$$

Şekil 5.1.’de sıcaklığın  $P_{\text{CO}}/P_{\text{SiO}}$  oranının farklı  $P_{\text{N}_2}$  basıncı altında değişimi verilmiştir. Buradan anlaşılacağı gibi  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$  denge sıcaklığının artması  $P_{\text{CO}}/P_{\text{SiO}}$  oranının düşmesine bağlıdır [11].



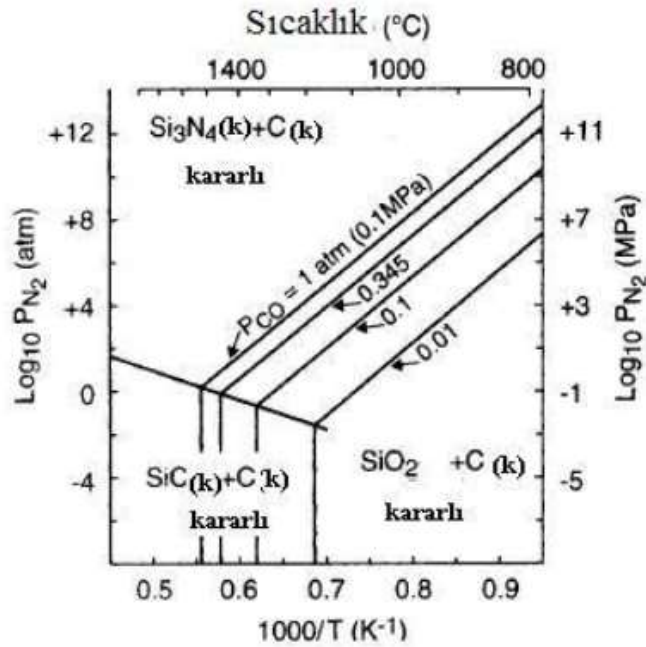
Şekil 5.1.  $P_{\text{CO}}/P_{\text{SiO}}$  oranının  $P_{\text{N}_2}/P_0 = 1-0,1$  ve  $P_0 = 101325$  Pa altında  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$  denge sıcaklığına etkisi [11]

Şekil 5.2.’de karbon bulunan bir ortamda  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{SiC}$ ’ün termokimyasal analizi görülmektedir.  $1435^\circ\text{C}$  üst sıcaklığında atmosferik  $\text{N}_2$  basıncında  $\text{Si}_3\text{N}_4$  reaksiyonunun gerçekleşmesi beklenir. Eğer ki sistem parametrelerinden azot basıncını 1 atm’nin altına (örneğin 0.5 atm  $P_{\text{N}_2}$ ) düşürürsek CO basıncını 0,345 atm ve reaksiyon

sıcaklığını da 1435°C'nin altına düşürmemiz gerekmektedir. [11]. Sıcaklığın ve  $P_{N_2}$ 'nin değişmesi Reaksiyon 5.12'nin gerçekleşmesine neden olur.



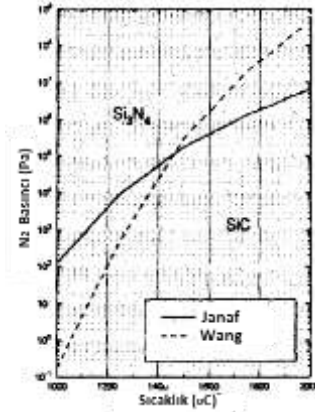
Reaksiyon 5.2.'ye göre reaksiyon sabiti 1450°C'de,  $P_{N_2}$  1.02 değerindedir.  $P_{N_2}$ 'nin 1 atm sıcaklığın 1450°C'de kalması ile reaksiyon ürünü olarak  $Si_3N_4 + SiC$  fazlarının bir arada olması muhtemeldir.



Şekil 5.2. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC ve SiO<sub>2</sub>'nin karbon varlığında termokimyasal bağıntısı [115]

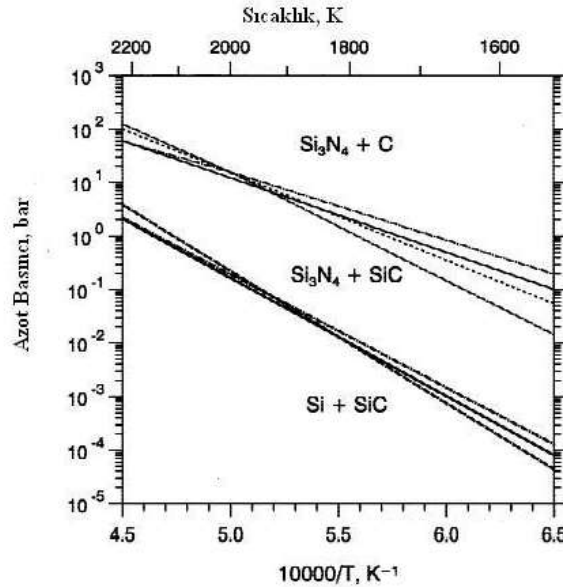
Termodinamik hesaplamalara göre SiC sıcaklık ve yüksek N<sub>2</sub> basıncı şartının sağlanması ile Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'e dönüşebilir (Reaksiyon 5.13'da). Şekil 5.3.'te SiC'ün Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'e dönüşümünün sıcaklık ve N<sub>2</sub> basıncına bağlı olarak değişimi görülmektedir [115].





Şekil 5.3. 1000-2000°C arasında SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dönüşümünün azot basıncı ile değişimi [117]

Bu reaksiyonlar gerçekleşirken hatırlanması gereken diğer önemli bir husus ise Reaksiyon 5.4, 5.5 ve 5.6 sonucu oluşan SiO ve CO gazlarının akış halinde olan N<sub>2</sub> gazı ile süpürüleceğidir. Şekil 5.4.'te Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC'ün sıcaklık ve azot basıncına göre termodinamik kararlılıkları görülmektedir.



Şekil 5.4. Sıcaklık ve azot basıncına göre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiC'ün kararlılık alanı [11]

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiC seramiklerin oksitlenme hızları yüzeylerinde oluşan SiO<sub>2</sub> katmanına ve özelliklerine göre değişir. Bu seramikler 1600°C'de 10 µm<sup>2</sup>/saat veya daha düşük oksitlenme hızını karşılayabilirler. Fakat bazik tuzların içinde koruyucu tabakanın bozunmasından ötürü bozunma hızı artar.

## 5.2. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC Kullanım Alanları

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC kompozitler refrakter, eşanjör ve ısı motoru gibi yüksek sıcaklık uygulamaları için önemli malzemelerdir [116]. Fakat Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC kompozitlerin yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımını büyük oranda ilave edilen sinterleme katkılarına bağlıdır. Sinterlemenin kolaylaştırılması için ilave edilen oksit malzemeler düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşturarak bu kompozitlerin yüksek sıcaklık kullanımını kısıtlamaktadır. Sinterleme katkısı olmaksızın sıcak izostatik preste hazırlanan Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - %20SiC kompozitin oda sıcaklığı ve 1400°C'deki mukavemet ve tokluk değerinde bir fark bulunamamıştır [117].

Duan ve arkadaşlarının Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC poroz malzemeler üzerine yaptığı çalışmada elektromanyetik dalga absorblama özelliklerini incelemiş ve gelecek vadedeki malzemeler olduğunu rapor edilmiştir [118]. Wu ve arkadaşları ısıyı absorblayan malzemeler üzerinde yaptıkları çalışmada mullit bağlı Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC kompozit seramiklerin bu alanda kullanıma uygun olduğunu bildirmişlerdir [119].

## BÖLÜM 6. MALZEME VE YÖNTEM

### 6.1. Malzeme

Bu çalışmada  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve  $\text{SiC}$ 'ün sentezinde, karbotermal indirgeme ve nitrürleme/karbürleme işlemi başlangıç malzemesi olarak Ege Kimya firmasından temin edilen ince taneli silika tozu ( $\text{SiO}_2$ ) kullanılmıştır. İndirgeyici/karbürleyici olarak COBAT firmasından temin edilen yüksek saflıkta karbon karası kullanılmıştır. Nitrürleyici atmosfer olarak yüksek safiyette azot gazı ( $\text{N}_2$ ), koruyucu atmosfer olarak ise argon gazı (Ar) kullanılmıştır.

#### 6.1.1. Silika ( $\text{SiO}_2$ )

Karbotermal indirgeme işlemi için başlangıç malzemesi olarak Ege Kimya firmasından temin edilen -15  $\mu\text{m}$  ile 25  $\mu\text{m}$  elek altı tane boyut aralığına sahip Ege-Sil kuartz ( $\text{SiO}_2$ ) kullanılmıştır. Tablo 6.1.'te deneysel çalışmalarda kullanılan  $\text{SiO}_2$ 'ye ait bazı fiziksel özellikler verilmiştir.

Tablo 6.1.  $\text{SiO}_2$ 'in kimyasal bileşimi

Ana faz (ağ%)	Empurite (wt%)	Metalik Fe (ağ%)	Yoğunluk $\text{g/cm}^3$
$\text{SiO}_2$ (min. 98 %)	Maks. 2 %	Max. 0.05	2.65

Kuartz minerali karbotermal reaksiyon öncesi halkalı değirme ile 3\*5dk olmak üzere öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Karbotermal indirgeme işlemi için hazırlanacak toz karışımına, sistemdeki oksijen ile birleşerek karbondioksit veya karbonmoksit olarak sistemden uzaklaşabilme ihtimaline karşın, sitekiometrik orandan biraz daha fazla miktarda karbon karası ilave edilmiştir. Karışımın tane boyutunun azaltılması için önce bilyalı öğütücüde 1 saat süre ile sonrasında halkalı değirmende 3\*15 dakikalık periyotlar halinde öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi sonrası

Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Works., UK) cihazı tarafından yapılan tane boyutu ölçümü yapılmıştır.

### 6.1.2. Karbon karası (indirgeyici)

Deneysel çalışmalarda indirgeyici olarak ‘Cabot Carbon’ firmasından tedarik edilen Vulcan XC72 kodlu karbon karası kullanılmıştır. Spesifik yüzey alanı 110 m<sup>2</sup>/g ve ortalama tane boyutu 0,5-1 µm dur. Deneysel çalışmalar için belirlenen oranda kuartz minerali ile karbon karası kuru ve homojen olarak karıştırılmış sonrasında alumina bilyeler kullanılarak ‘ball mill’ yöntemi ile karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Karışım belli ağırlıkta alumina kayıkçıklar içerisinde konularak karbotermal indirgeme ve nitrüleme (KTİN) ve karbotermal indirgeme ve karbürizasyon (KİK) prosesinin uygulanacağı fırına konulmuştur.

### 6.1.3. Nitrürleyici-azot

Karbotermal indirgeme ve nitrüleme prosesinin en önemli reaksiyon parametrelerinden biri, kullanılan azot gazı ve özellikleridir. Kullanılan azot silikanın nitrülenmesinin yanı sıra, oluşan reaksiyon gazlarının da reaksiyon bölgesinden uzaklaşmasını sağlar. Böylece koruyucu bir atmosfer sağlanmış olur. Deneysel çalışmalar kapsamında

Tablo 6.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan azota ait özellikler

Safılık (%)	99.999
Moleküler Ağırlık	28.01
Yoğunluk kg/m <sup>3</sup>	1.185
Özgül Ağırlık (gaz)	0.97
Kritik Sıcaklık (C°)	147
Kritik Basınç (atm)	33.5
Gaz Miktarı m <sup>3</sup>	10.5
Oksijen (ppm)	1.9
Nem (ppm)	0.9

HABAŞ firmasından temin edilen 230 bar basınçlı standart tüplerdeki azot gazı (%99.999) kullanılmıştır. Tablo 6.2.'de kullanılan azot gazında ait özellikler verilmiştir.

#### 6.1.4. Koruyucu atmosfer – argon

Karbotermal indirgeme ve karbürizasyon reaksiyonların da sistemin hava atmosferinden izole edilmesi önemli bir parametredir. Ayrıca seçilen atmosferin reaksiyon sırasında oluşan ürün ile tepkimeye girmemesi diğer önemli bir parametredir. Bu sebeple çalışmalarda koruyucu atmosfer olarak HABAŞ firmasından temin edilen ve nötr bir gaz olan %99,999 saflıkta argon kullanılmıştır. Tablo 6.3.'de çalışmalarda kullanılan argon gazına ait özellikler verilmiştir.

Tablo 6.3. Argon gazına ait özellikler

Saflık (%)	99.999
Moleküler Ağırlık	28.01
Yoğunluk kg/m <sup>3</sup>	1.185
Özgül Ağırlık (gaz)	0.97
Kritik Sıcaklık (C°)	147
Kritik Basınç (atm)	33.5
Gaz Miktarı m <sup>3</sup>	10.5
Oksijen (ppm)	1.8
Nem (ppm)	1.0
Azot (ppm)	1.5

#### 6.1.5. Kullanılan araç-gereçler ve uygulama yöntemi

Deneysel çalışmalar sırasında, tozların hazırlanması ve tavlama sonrası kütle ölçümleri Precisa markasının XB 220A modeli 0.0001 hassasiyete sahip hassas terazi ile yapılmıştır (Şekil 6.1. a).



Şekil 6.1. a) Hassas terazi b) Halkalı Öğütücü

Belli oranlara karıştırılan tozlar öncelikle sertleştirilmiş çelik halkalara sahip halkalı değirmen de (Şekil 6.1. b) 3\*5dk süreyle ve sonrasında alumina bilyelerin bulunduğu polietilen kap içerisinde 24 saat süre ile öğütülmüştür (Şekil 6.2.).



Şekil 6.2. Bilyalı değirmen

Hazırlanan tozların tavlama işlemi en çok 1600°C'ye çıkabilen ısıtma ve soğutması kontrol edilebilen programlanabilir atmosfer kontrollü Protherm PTF serisi tüp fırın ile gerçekleştirilmiştir. Azot ve argon debileri bir akış metre yardımı ile ölçülmüş ve fırın çıkışına yerleştirilen su kabının içinden geçen boru ile kontrol edilmiştir. Şekil 6.3.'de çalışmalarda kullanılan tüp fırın görülmektedir.



Şekil 6.3. Tüp fırın

Harmanlanan homojen toz karışımı hassas terazide tartılarak Şekil 6.4.'da görülen  $Al_2O_3$  kayıkçıklara yerleştirilmiştir. Bu kayıkçıklar fırının reaksiyon bölgesi adı verilen orta noktasına yerleştirilmiş ve fırının her iki ağzı gaz giriş ve çıkışına olanak veren contalı metal flanşlar ile kapatılarak sızdırmazlık sağlanmıştır. Her tavlama işlemi için ayrı ayrı, ortama 2lt/dk akış hızında 15 dakika süre ile  $N_2$  ve Ar gazı verilerek içerideki istenmeyen atmosferik ortam sistemden süpürülmüştür. Reaksiyon başlangıç sıcaklığına gelmeden ( $300-350^\circ C$ ) sisteme 0,6-1,8 lt/dk akış hızında gaz verilmiş ve reaksiyon sonrası aynı sıcaklığa geldiğinde gaz kesilmiştir. Fırın ısıtma ve soğutma hızları her iki proses için aynı olup  $5^\circ C/dk$  dır.

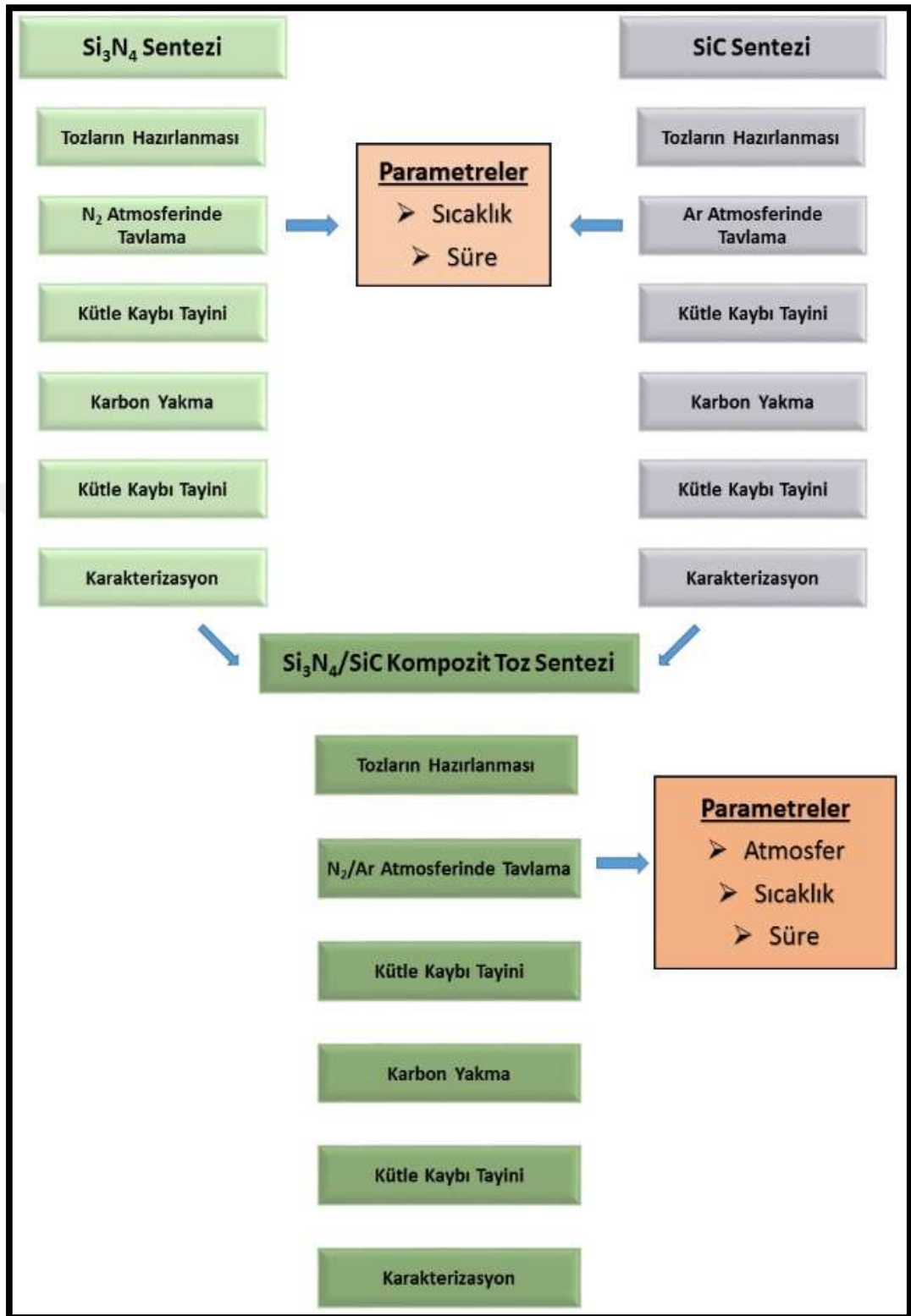


Şekil 6.4. Kayıkçığın tüp fırından çıkarılması

Reaksiyon sonrası soğuyan fırından alınan numuneler dönüşüm miktarı ve ağırlık değişiminin hesaplanması için tekrar hassas terazide tartılmıştır. Tartım sonrası reaksiyona girmeyen kalıntı karbonun giderilme için tozlar 900°C’de 2 saat süre ile atmosfere açık kül fırınında (Şekil 6.5.) karbon yakma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemlerden önce ve sonra dönüşüm hakkında bilgi vermesi adına hassas terazide tartım işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalara ait akış şeması Şekil 6.6.’da verilmiştir.



Şekil 6.5. Kamara fırın



Şekil 6.6. Deneysel çalışma akış şeması

## 6.2. Karakterizasyon

Karbotermal indirgeme ve nitrüleme KTİN ve karbotermal indirgeme ve karbürleme (KİK) prosesleri ile elde edilen ürünler çeşitli yöntemler ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon için X-ışınları Difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışınları spektroskopisi (EDS), yüzey alan ölçümü (BET) kullanılmıştır.

### 6.2.1. Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri (SEM-EDS)

SEM malzemelerin yüzey özelliklerinin morfolojisini yüksek büyütme (50 000X) görebilmemizi sağlayan cihazdır. SEM ile herhangi bir metalografik işlem görmemiş numuneler ve parlatılmış dağlanmış numuneler incelenebilir. Bu cihaza bağlanan aparat ile kimyasal analiz (EDS) yapılabilir hale gelmektedir. SEM cihazı ile yüzey ve kesitte bulunan hatalar, kimyasal analizler, faz haritalaması, renkli kompozisyon görüntülemesi ve benzer analizler yapılabilir. Bu çalışmada SEM morfolojik yapı incelemesi ve EDS analizleri için Jeol Jsm-6060LV marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır (Şekil 6.7.).



Şekil 6.7. Taramalı elektron mikroskobu

### 6.2.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizi

XRD analizi seramik ve toz malzemelerin bünyesinden bulunan mineral bileşiklerinin ve kalitatif ve yarı kantitatif ölçümleri için kullanılmaktadır. X-ışınları difraksiyonun da karakteristik X-ışını metal bir hedefe (Cu gibi) yüksek hızdaki elektronların çarptırılması sonucu elde edilir. Bu ışınlar kristal yapıları bir malzemeye çarptığı zaman, kristal düzleminde bulunan atomlar tarafından kırınımına uğrayarak belli açılarda yansır ve bu yansıyan açılarının bileşimi belli standart paternler ile karşılaştırılması sonucu, maddenin kristal özellikleri ve bileşimi saptanmış olur. Deneysel çalışmalar için kimyasal kompozisyon ölçümleri  $10^{\circ} < 2\theta < 90^{\circ}$  tarama aralığında (Shimadzu XRD-6000 cihazı ile  $\text{Cu}/\text{K}\alpha$  ( $\lambda: 1.54056\text{\AA}$ ) ışınımı) kullanılarak tespit edilmiştir (Şekil 6.8.).



Şekil 6.8. X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizi

### 6.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi moleküler bağ karakterizasyonu ile katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin, yapısında ki bağ durumu, bileşiklerin aynı olup olmadığı hakkında bilgiler verir. Yöntem malzeme karakterizasyonu çalışmaların da genellikle destekleyici bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada Perkin-Elmer Spectrum Two marka FTIR cihazı kullanılmıştır. Şekil 6.9.'da çalışmada kullanılan FTIR cihazına ait temsili bir resim görülmektedir.



Şekil 6.9 Perkin-Elmer Spectrum Two FTIR cihazı

### 6.2.4. Tane boyutu dağılımı analizi ve yüzey alan ölçümü

Sentezlenen tozların, toz boyut dağılımı histogramını veren tane boyut dağılım analizi yapılmıştır. Tane boyut dağılım analizi Mastersizer Hydro 2000G marka toz boyut analiz cihazı ile yapılmıştır. Ayrıca aynı cihaz ile üretilen tozların  $m^2/g$  cinsinden yüzey alanı analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.10.'da çalışmada kullanılan toz boyut ölçüm cihazının resmi görülmektedir.

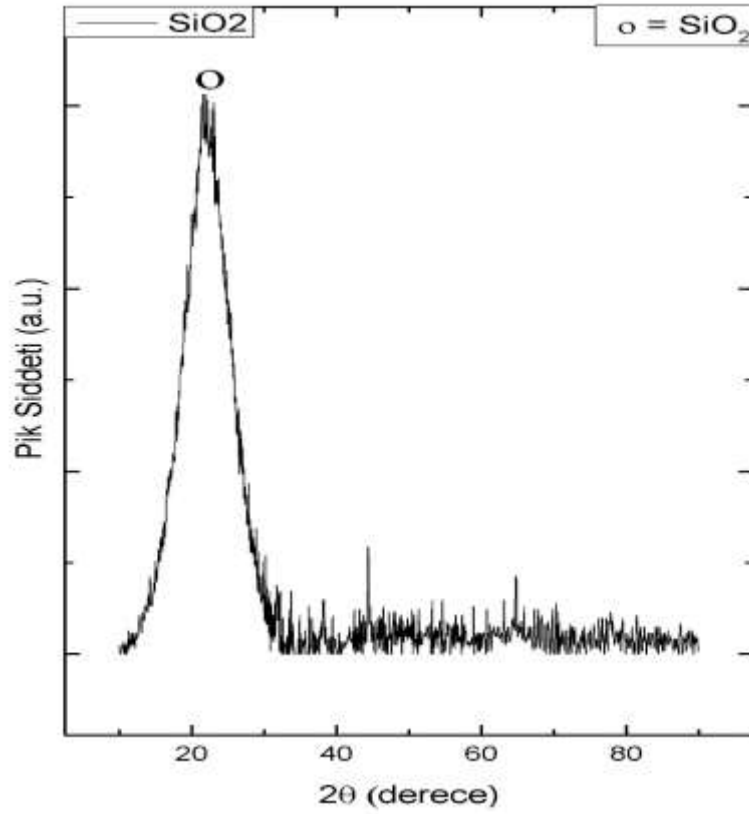


Şekil 6.10. Mastersizer Hydro 2000G

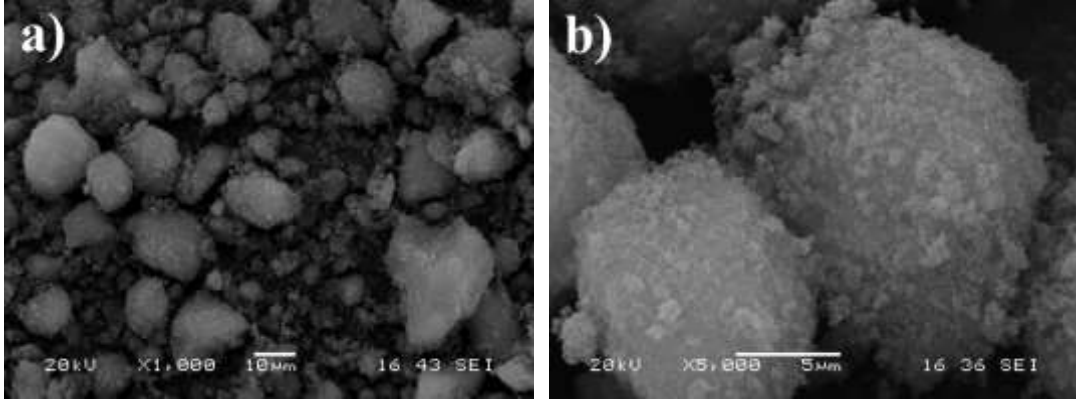
## BÖLÜM 7. DENEYSEL SONUÇLAR

### 7.1. Giriş

Deneysel çalışmaların ilk iki kısmında karbotermal indirgeme prosesi ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve  $\text{SiC}$  seramik tozlar ve bu seramiklerin sentezinde etkili olan parametreler incelenmiştir. Üçüncü kısımda aynı proses içinde  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozit seramik toz üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışma da başlangıç malzemesi olarak EGE KİMYA firmasından temin edilen 1-100 $\mu\text{m}$  toz boyut aralığına sahip  $\text{SiO}_2$  silika ve COBAT CARBON firmasından temin edilen %99.7 safiyette Vulcan XC72 kodlu karbon karası kullanılmıştır. Şekil 7.1.'de öğütülmüş  $\text{SiO}_2$ 'e ait XRD sonucu verilmiştir.

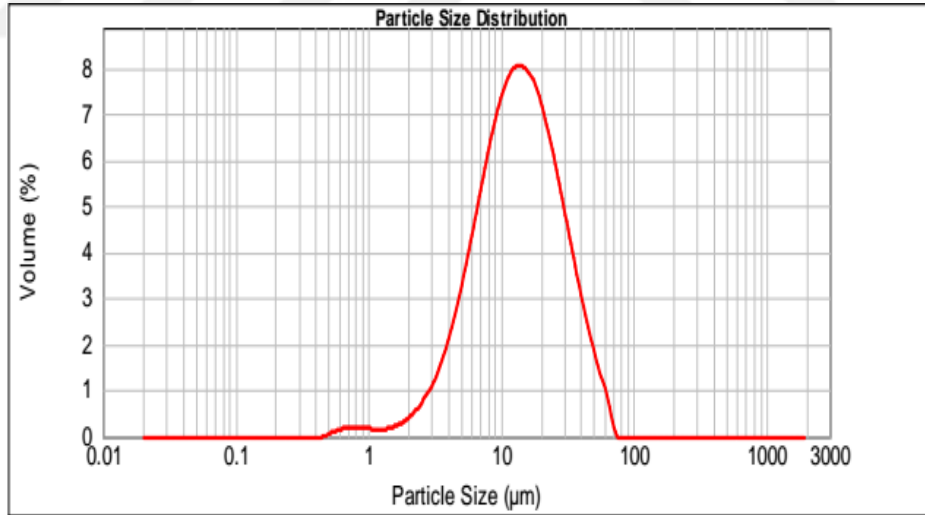


Şekil 7.1. Öğütülmüş  $\text{SiO}_2$ 'ye ait XRD sonucu



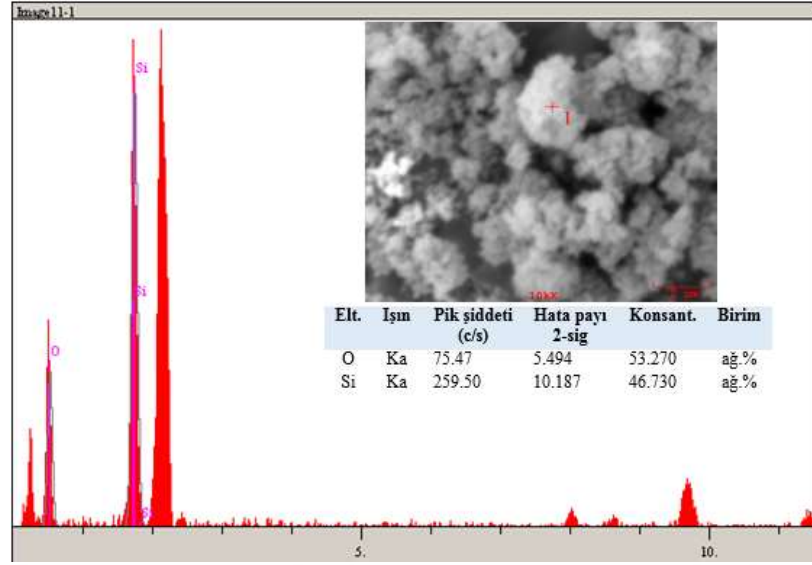
Şekil 7.2. SiO<sub>2</sub>'e ait taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları a) 1000X büyütme b) 5000X büyütme

Şekil 7.2.'de deneysel çalışmalarda kullanılan başlangıç malzemesi SiO<sub>2</sub>'in öğütme sonrası taramalı elektron mikroskobuna ait a) 5000 ve b) 10000X büyütmede ki görüntüleri yer almaktadır. Görüntülerden anlaşılacağı gibi tozlarda aglomerasyon eğilimi vardır fakat ölçekten ve Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Worcs., UK) cihazı tarafından yapılan tane boyutu ölçümü Şekil 7.3.'den anlaşılacağı gibi ortalama partikül boyutu 1-100µm arasındadır.



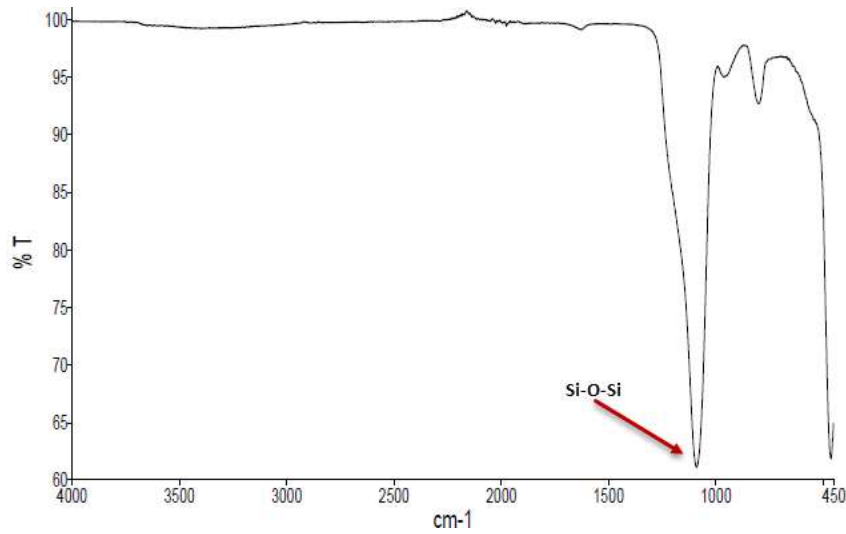
Şekil 7.3. SiO<sub>2</sub>'e ait toz boyutu dağılımı

Steokiometrik olarak silikanın, ağırlıkça %53,3'lük kısmı oksijenden olmuştur. Şekil 7.4.'de verilen SiO<sub>2</sub>'ya ait EDS analiz sonuçlarında görülen %ağ konsantrasyon bu oranı doğrulamaktadır.



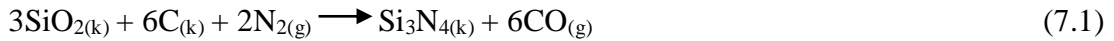
Şekil 7.4. Başlangıç malzemesi SiO<sub>2</sub>'nin EDS analizi

Kimyasal bileşimlerin araştırılması ve tanımlanması için yaygın bir şekilde kullanılan kantitatif bir analiz yöntemi olan FTIR ile malzemelerin parmak izi olarak kabul edilen bağlanma karakteristiklerinin incelenmesi FTIR analizi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.5.'de SiO<sub>2</sub>'e ait FTIR sonucu görülmektedir. Si-O bağlarının absorpsiyon bant karakteri 1136, 891 ve 616 cm<sup>-1</sup>'dir. Deneysel çalışmanın bu aşamasında farklı bir faz olmadığı için doğal olarak silika IR spektrumu görülmektedir. Fakat çalışmada yapılan diğer analizler ile karşılaştırılabilmesi açısından başlangıç malzemesinin iyi karakterize edilmesi önem arz etmektedir.



Şekil 7.5 SiO<sub>2</sub>'e ait FTIR analizi sonucu

Başlangıç malzemesi olan silika ve diğer başlangıç malzemesi olan karbon karası toz karışım oranının seçimi, karbotermal indirgeme prosesi ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sentezi için  $\text{C}/\text{SiO}_2$  oranı kaynak araştırması kısmında tartışıldığı gibi önemli bir parametredir. Tablo 7.1.'de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve  $\text{SiC}$  oluşumu için Reaksiyon 7.2 ve 7.3'e göre hesaplanan steokiometrik değerler verilmiştir.



Reaksiyon 7.1'de ki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşum reaksiyonuna göre verilen steokiometrik orana göre,  $\text{C}/\text{SiO}_2$  oranı %ağ 28,7/71,3 olmalıdır. Fakat literatürde, karbotermal indirgeme işlemi için hazırlanacak toz karışımına, sistemdeki oksijen ile birleşerek karbondioksit veya karbonmoksit olarak sistemden uzaklaşabilme ihtimaline karşın, siteokiometrik orandan biraz daha fazla miktarda karbon karası ilave edildiği görülmektedir. Çalışkan,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sentezinde, dönüşümde ki kayıpların elimine edilerek etkili bir reaksiyon gerçekleşmesi için gerekli  $\text{C}/\text{SiO}_2$  oranının 2 olması gerektiğini Chen ve arkadaşları bu oranın 2 ve 3 arasında etkili olduğunu 3'ü geçmesi halinde  $\beta$ - $\text{SiC}$  oluşumu gözlendiğini rapor etmiştir. Bu sebeple  $\text{C}/\text{SiO}_2$  oranı  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşum reaksiyonuna göre yaklaşık 3 katı olan  $\text{SiC}$  oluşum Reaksiyonu 3.30'da verilen steokiometrik orana göre seçilmiştir.

Tablo 7.1.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve  $\text{SiC}$  için steokiometrik oranlar.

Malzeme	Silika (%ağ)	Karbon (%ağ)
6 gr $\text{SiC}$ sentezi için gerekli steokiometrik oran	71,3	28,7
6 gr $\text{Si}_3\text{N}_4$ sentezi için gerekli steokiometrik oran	45,5	54,5

Arık, başlangıç malzemelerinin yüksek safiyette olması ve oksitli bileşiklerden arındırılmış olması halinde reaksiyonun,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşumunu teşvik edeceğini rapor etmiştir. Bu sebeple öğütme işlemi kısa süreli ve çok periyotlu olarak gerçekleştirilmiştir. Başlangıç malzemesi, Reaksiyon 3.30'da verilen steokiometrik oranlara göre (ağ. %54,5 C ve %45,5 Si) tartılarak tozlar 3 kez 5 dakika süre ile

içerisinde sertleştirilmiş çelik halkların bulunduğu halkalı değirmen ile öğütülmüştür. Sonrasında içerisinde alümina bilyelerin bulunduğu polietilen kap içerisinde 24 saat süre ile bilyeli öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Karıştırılan tozlar boyut homojenliği sağlaması için 100µm boyutundaki elekten geçirilmiştir.

Hazırlanan tozlar 6gr olacak şekilde hassas terazi ile tartılarak kristalize alümina ( $Al_2O_3$ ) kayıkçıklar içinde PROTHERM marka atmosfer kontrollü yatay tüp fırının sıcak bölgesine yerleştirilmiştir. Yerleştirilen numunelere deney çeşidine bağlı olarak KTİN, KTİK veya her iki proses aynı anda uygulanmıştır. Bütün deneylerde fırın için ısıtma ve soğutma hızı 5°C/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Tavlama sonrası tüp fırından çıkarılan kayıkçıklara sırasıyla hassas terazide kütle kaybı ölçümü, 900°C'de atık karbonun giderilmesi için karbon giderme ve sonrasında tekrar hassas terazi ile kütle kaybı ölçümü gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar kendi içinde farklı değişkenlere göre,  $Si_3N_4$  sentezi, SiC sentezi ve  $Si_3N_4/SiC$  kompozit toz sentezi olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir.

### 7.1.1. $Si_3N_4$ sentezi

Deneysel çalışmaların birinci aşamasında  $Si_3N_4$ 'ün üretilebilirliğine etki eden parametrelerden sıcaklık ve zaman değişkeni sabit azot basıncı altında incelenmiştir. KTİN yöntemi ile  $Si_3N_4$  sentezi üzerinde zaman, sıcaklık ve atmosfer kontrolü gibi etkili birçok parametre bulunmaktadır. KTİN yönteminin önemli parametrelerinden biri azot basıncıdır. Genç, azot basıncının düşmesi ile SiC oluşumu artacağını rapor etmiştir. Lee ve arkadaşları azot basıncının yüksek olması ile  $Si_3N_4$  oluşum reaksiyonu ara kademelerin de meydana gelen gazların süpürülebileceği veya Si-N-O sisteminde ki farklı bileşikler oluşturabileceğini rapor etmiştir. KTİN prosesinin bir diğer önemli parametresi sıcaklıktır. Genç, KTİN ile  $Si_3N_4$  sentezi üzerinde yapılan çalışmalarda reaksiyonun 1200-1450°C arasında gerçekleştiği rapor etmiştir. Arık, KTİN ile  $Si_3N_4$  sentezinde 1450°C'nin önemli bir sıcaklık olduğunu bu sıcaklığın üzerinde SiC oluşma eğiliminin arttığını bildirmiştir. Ayrıca Chen ve arkadaşları yaptığı çalışmada reaksiyon sıcaklığının toz morfolojisi ve boyutu üzerinde etkili olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada  $Si_3N_4$  sentezi %99.999 saflıkta 2lt/dk debiye ayarlanmış

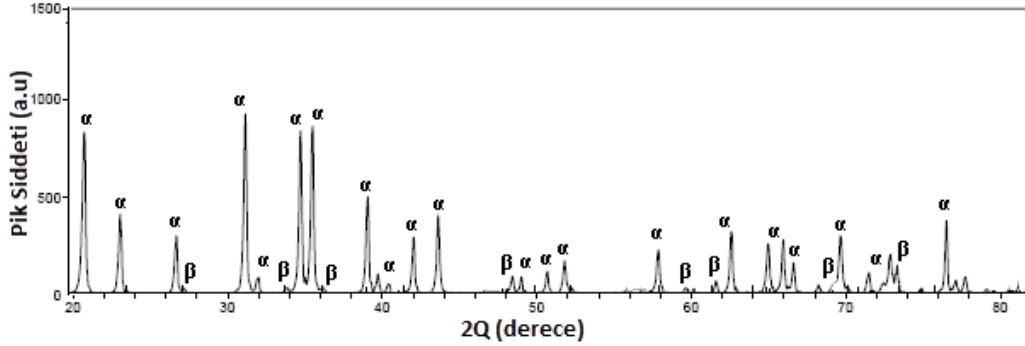
azot atmosferinde 1400, 1425, 1450°C'de 4 saat süre ile ve 1450°C'de 1, 2, 3, ve 4 saat olmak üzere 4 farklı sürede gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası yapılan kütle ölçümleri Tablo 7.2.'de verilmiştir.

Tablo 7.2. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'e ait kütle ölçüm sonuçları

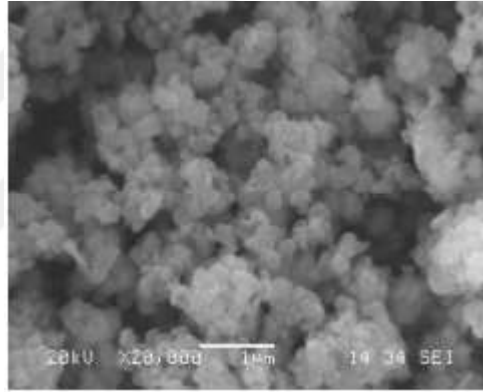
Sıcaklık (°C)	Süre (sa.)	Atmosfer	Giriş	Reaksiyon	Fark	K. Yakma	Fark
1400	4	N <sub>2</sub>	6	4,68	1,32	2,08	2,6
1425	4	N <sub>2</sub>	6	4,66	1,34	2,05	2,61
1450	4	N <sub>2</sub>	6	4,5	1,5	2	2,5
1450	3	N <sub>2</sub>	6	4,53	1,47	2,13	2,1
1450	2	N <sub>2</sub>	6	4,79	1,21	2,18	2,6
1450	1	N <sub>2</sub>	6	5,16	0,84	2,23	2,93

6gr'lık alumina kayıkçığıdaki tozların ağırlıkça C/SiO<sub>2</sub> oranı 3,27/2.72 gr şeklindedir. Tablo 7.2.'den görüleceği gibi karbon yakma sonrası kayıkçıklarda kalan toz kütlesi bütün deneyler için 2.72gr'ın altındadır. Bu sonuç Durham'ın rapor ettiği şekilde, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oluşum reaksiyonunun Reaksiyon 3.6, 3.7 ve 3.8'deki gibi ara kademeleri kapsayabileceğini ve bu reaksiyonların gaz fazı reaksiyonlarını içerdiğini göstermektedir. Genç yaptığı çalışmada Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiC oluşum reaksiyonunun ara kademelerinde oluşan gaz formunda ki SiO'in sistemde akış halinde olan N<sub>2</sub> veya Ar tarafından süpürülebileceğini rapor etmiştir. Artan sıcaklık ile yaşanan kütle kaybı, reaksiyonun ara kademelerinde oluşan gazların azot tarafından süpürülebileceğini göstermektedir. Dönüşüm için gerekli aktivasyonu sağlayan sıcaklık ve zaman parametrelerinin incelenmesinde, kütle kaybı sonuçları ile birlikte XRD sonuçları göz önünde bulundurulmalıdır. Ayrıca deneysel çalışmalar ile elde edilen bu sonuçların ticari ürün ile karşılaştırılması sonuçların desteklenmesi açısından önemlidir. Bu sebeple UBE firmasından temin edilen UBE-SN-E10 kodlu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tozu kullanılmıştır. Şekil 7.6.'da UBE firmasından temin edilen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'e ait XRD sonucu verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi yapı α ve β Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fazlarından oluşmaktadır. Ticari olarak kullanılan bu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün yapısı %95 α ve %5 β olarak belirlenmiştir. Bu tozun ortalama parçacık boyutu 0,3µm ve yüksek yüzey alanına (BET yüzey alanı 9-13 m<sup>2</sup>/g) sahiptir. Şekil 7.7'de UBE firmasından temin edilen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tozuna ait SEM görüntüsü

verilmektedir. Tozlar da topaklanma eğilimi olmakla birlikte ortalama toz boyutu  $1\ \mu\text{m}$  civarındadır.



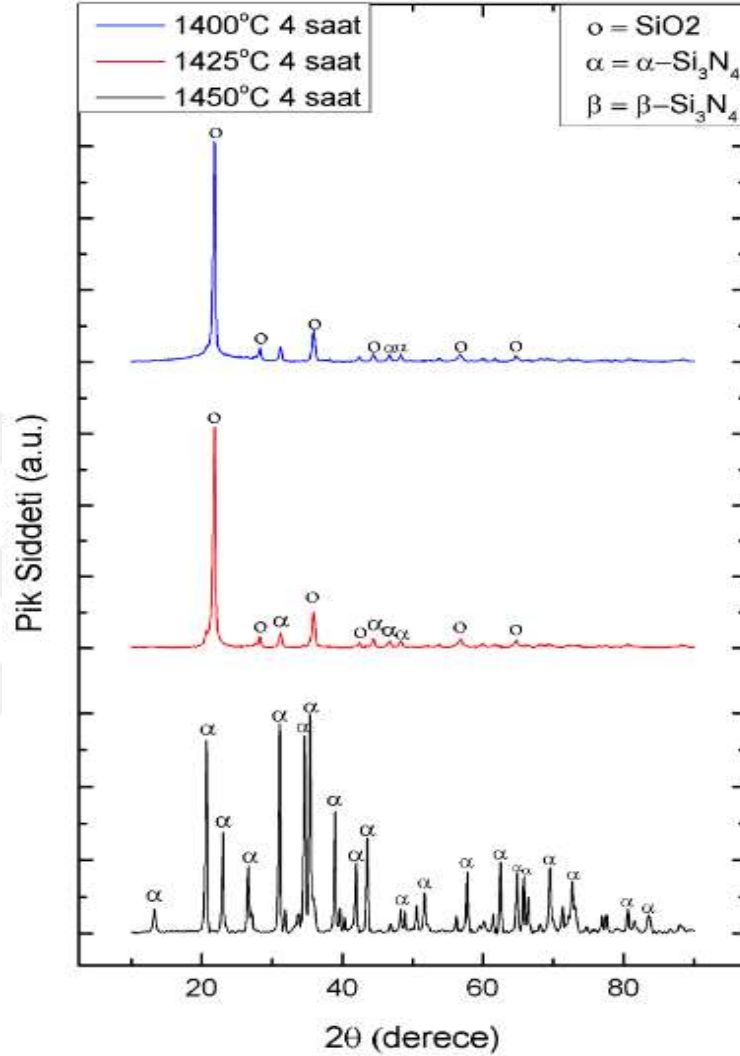
Şekil 7.6. UBE firmasından alınan  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ait XRD sonucu



Şekil 7.7. UBE firmasından temin edilen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozuna ait SEM görüntüsü

Şekil 7.8.'de  $1400$ ,  $1425$  ve  $1450^\circ\text{C}$ 'de ki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşum reaksiyonlarına ait XRD sonuçları verilmiştir. Tablo 7.2.'ye göre sıcaklığın reaksiyon üzerindeki etkisinin, zamana göre daha az olduğu görülebilir.  $1450^\circ\text{C}$ 'de farklı sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda en yüksek kütle kaybı 4 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyonda tespit edilmiştir. Şekil 7.8.'de  $1450^\circ\text{C}$ 'de 4 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyonda dönüşümün büyük oranda gerçekleştiği görülmektedir. Hem XRD hem de kütle kaybı ölçümleri  $1450^\circ\text{C}$ 'de 4 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyonun  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dönüşümü için yeterli kinetiğe sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 7.6.'da verilen UBE firmasından temin edilen tozların XRD sonucuna göre içeriğinde  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  olduğu görülmektedir. Mevcut tez çalışmasında uygulanan ön işlemler ile Şekil 7.8.'de ki XRD sonucunda

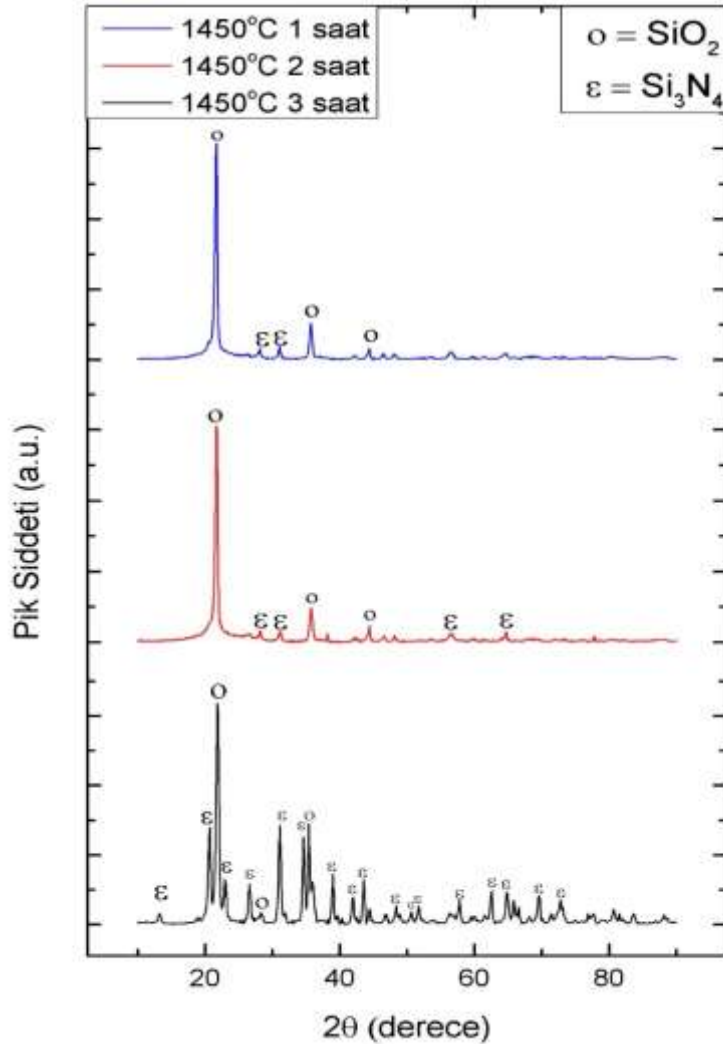
görülebileceği gibi 1450°C’de 4 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyonun  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> miktarı, ticari ürüne göre büyük oranda artırılmıştır.



Şekil 7.8. 4 saat süre ile 1400, 1425 ve 1450°C’de reaksiyona giren Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>’e ait XRD sonuçları

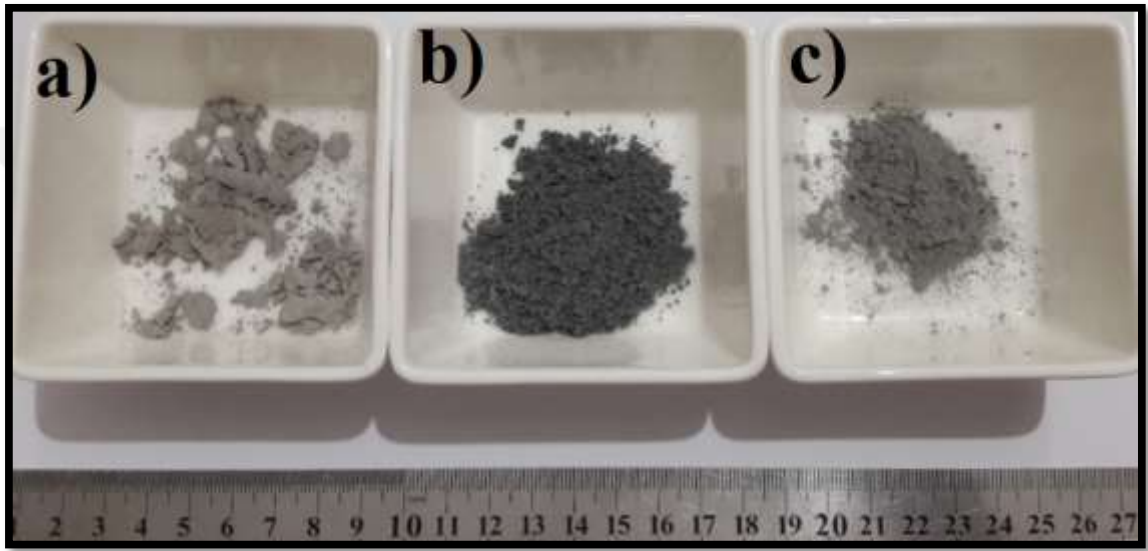
Şekil 7.8.’de verilen XRD sonuçlarına göre, artan sıcaklık ile reaksiyonun dönüşümünde hızlı bir artış olduğu görülmektedir. 1400 ve 1425°C’de şiddetli pikler SiO<sub>2</sub> iken reaksiyon sıcaklığının 1450°C’ye çıkarılması ile yapının büyük oranda  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>’e dönüştüğü görülmüştür. Bu sonuçlar Koc ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ile paralellik göstermektedir. Koc ve arkadaşlarının  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sentezi üzerine yaptığı bir çalışmada dönüşümünün 1400°C’nin üzerinde başladığını rapor etmiştir. 2 $\theta$  açısına göre tanımlanamayan kompleks piklerin alumina kroze veya öğütme sırasında tozların bir miktar kontamine olmasıyla oluşan oksitli bileşikler olduğu tahmin edilmektedir.

Şekil 7.9.'da 1450°C'de 1, 2 ve 3 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyonlara ait XRD sonuçları görülmektedir. Şekil 7.9.'dan görüleceği gibi artan reaksiyon süresi ile dönüşüm oranı da artmıştır. Şekil 7.9.'da ki farklı sürelerde 1450°C'de gerçekleştirilen deneylerden çıkarılacak bir diğer sonuç KTİN prosesi ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sentezi için iki saatin kritik süre olduğu ve bu sürenin altında dönüşümün oranının çok düşük olduğu görülmektedir. Carrol ve arkadaşları  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  tozların sentezi ve sinterlenmesi üzerine yaptığı bir çalışmada dönüşümün üç saate kadar arttığı ve üç saatlik süre sonunda büyük oranda gerçekleştiğini rapor etmiştir. Artan reaksiyon süresi ile dönüşümün üç saatten sonra çok az bir değişim gösterdiği bildirilmiştir.



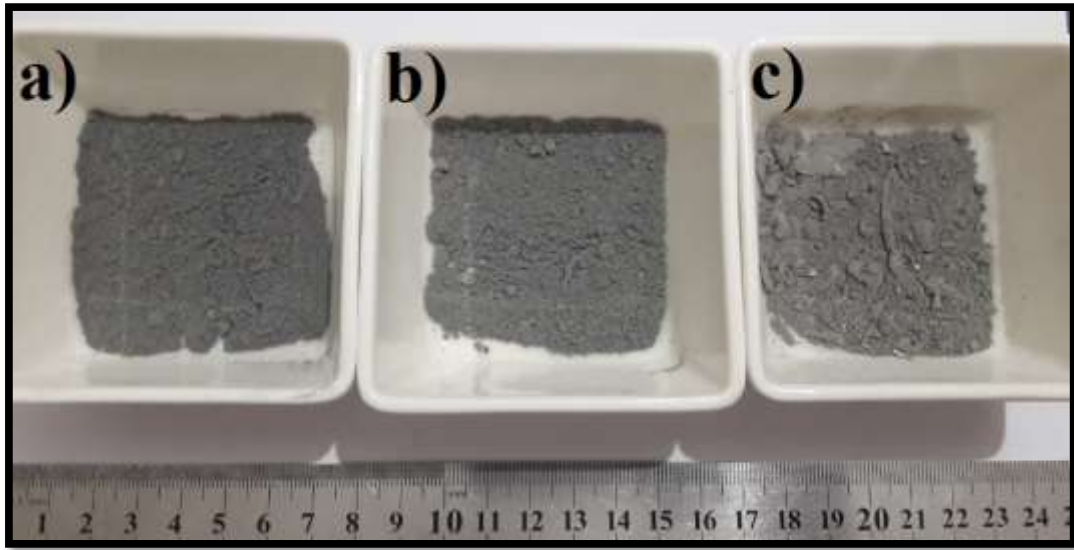
Şekil 7.9. 1450°C'de 1, 2 ve 3 saat süre ile reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ait XRD sonuçları

Şekil 7.10.'da a) 1400°C, b) 1425°C, ve c) 1450°C'de 4 saat süre ile azot atmosferinde reaksiyonu gerçekleştirilen tozlara ait renk değişimi görülmektedir. Daha önce ki yapılan çalışmalar  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün renginin saflığına göre açık gri ile koyu gri arasında değişiklik gösterdiğini ortaya koymaktadır. Şekil 7.10. a)'da 1450°C de 4 saat süre ile gerçekleştirilen deneyde sentezlenen tozun rengi açık gri olarak görülmektedir. Şekil 7.10. b) ve c)'de düşen reaksiyon sıcaklığı ile toz rengi açıktan koyuya doğru gitmekte ve yeşilimsi bir hal aldığı görülmektedir.



Şekil 7.10. a) 1450°C'de 4 saat süre reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$  b) 1425°C'de 4 saat süre reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$  c) 1400°C'de 4 saat süre reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$  'e ait renk değişimi

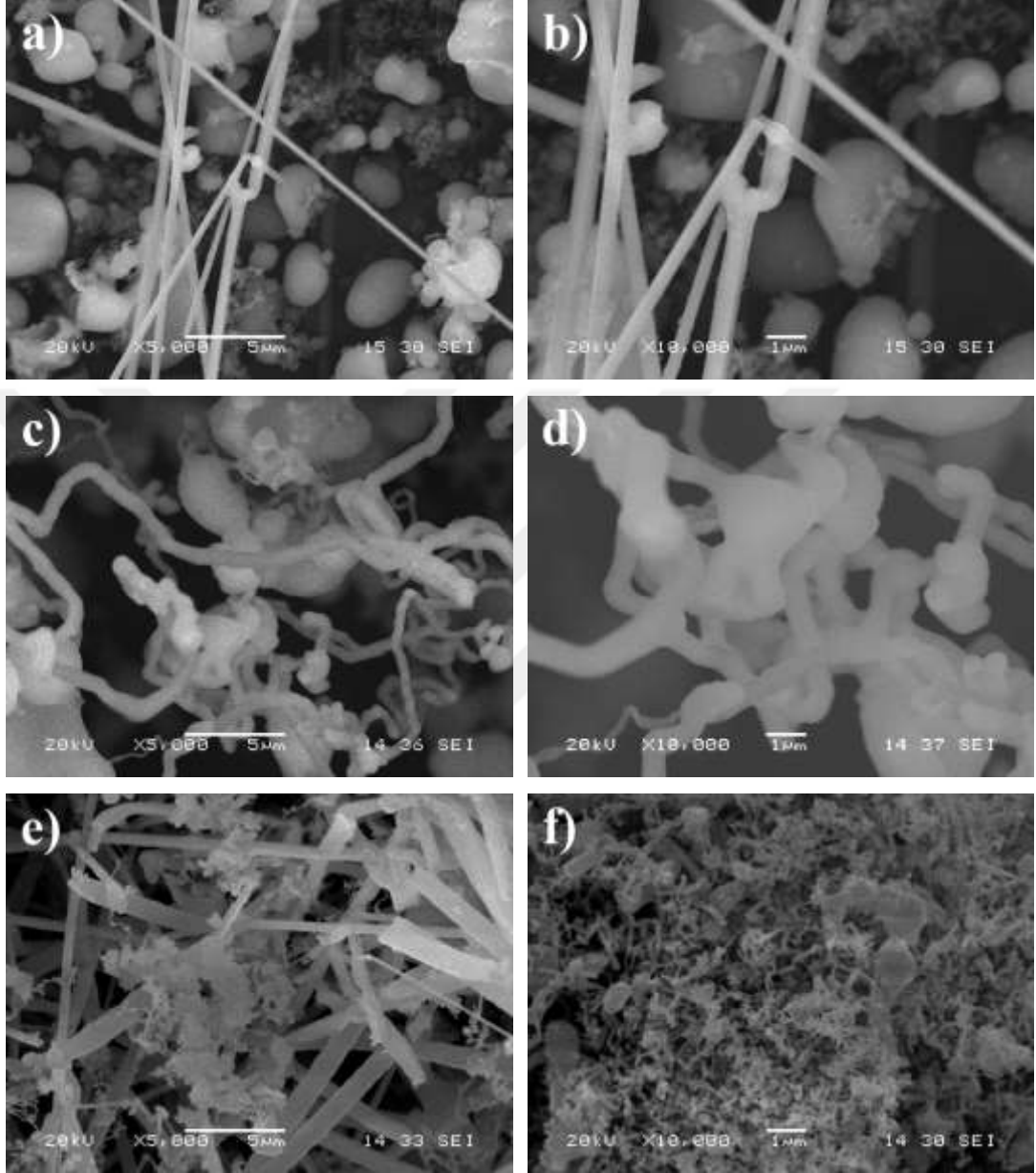
Şekil 7.11.'de 1450°C'de a) 1 saat, b) 2 saat ve c) 3 saat süre ile reaksiyonu gerçekleştirilen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozlarına ait renk değişimi verilmektedir. Resimlerde artan süre ile renk değişiminin koyudan açık griye doğru gittiği görülmektedir. Şekil 7.11. a)'da sentezlenen tozların formunun öğütülmüş  $\text{SiO}_2$  gibi ince ve un kıvamında bir formda olduğu artan reaksiyon süresi ile Şekil 7.11. b)'de yoğunluk kazanarak birbirine yapıştığı ve gofret benzeri bir sertlik kazandığı anlaşılmıştır. Reaksiyon süresinin 3 saate çıkarıldığı deney ürününün Şekil 7.11. c)'de verilen görüntüsünde tozlardaki sert yapının kaybolarak pamuk benzeri lifli bir yapının hakim olduğu görülmüştür. Ayrıca Şekil 7.10. ve Şekil 7.11.'de sıcaklık ve süre parametreleri değiştirilen reaksiyonlara ait resimlerden, sıcaklık ve sürenin oluşan ürünün rengi üzerinde açıktan koyuya, doğru orantılı olarak değiştiği görülmektedir.



Şekil 7.11. a) 1450°C’de 1 saat süre ile reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$  b) 1450°C’de 2 saat süre ile reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$  c) 1450°C’de 3 saat süre ile reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ’e ait resimler

Şekil 7.12.’de 1400, 1425, 1450°C’de 4 saat süre ile yapılan deneylere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmektedir. Şekil 7.12.’de 1400°C’de 4 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan ürünün a) 5000X ve b) 10000X büyütmede ki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü görülmektedir. 1400°C’de gerçekleştirilen reaksiyon sonrası yapıda bölgesel olarak fiberlerin oluşmaya başladığı daha çok topaklanmış partiküllerin bulunduğu görülmektedir. Şekil 7.13.’de 1400°C’de 4 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyona ait EDS sonucu % ağ oranları verilmiştir. EDS sonucundan anlaşılacağı gibi uzamış fiber tozların  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dönüşümü gerçekleşmiş, fakat yapıdaki diğer partiküllerde  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşumu gözlenmemiştir. Şekil 7.8.’de verilen XRD sonucuna göre bu sıcaklıkta reaksiyona giren üründe dönüşümün kısmı olarak gerçekleştiği ve yapıda dönüşmeden kalan  $\text{SiO}_2$ ’in varlığı şiddetli piklerden görülmektedir. Şekil 7.12.’de 1425°C’de 4 saat süre ile reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sentezine ait c) 5000X ve d) 10000X büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü görülmektedir. Artan sıcaklık ile yapı içerisindeki fiber oranının arttığı ve çubukların kalınlığında bir artış olduğu gözlenmiştir. Ayrıca resimlerde fiber çubukların aglomera olmuş toz partikülleri üzerinde büyüdüğü görülmektedir. Şekil 7.14.’de 1425°C’de 4 saat süre ile reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ’e ait EDS % ağırlık oranları verilmiştir. Topaklanmış partiküllerin merkezinde silisyum ve azot elementlerinin

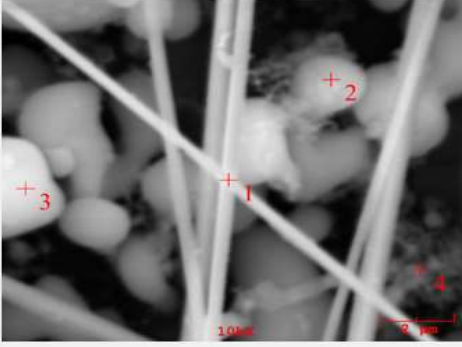
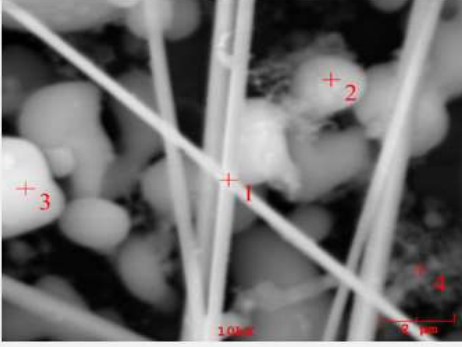
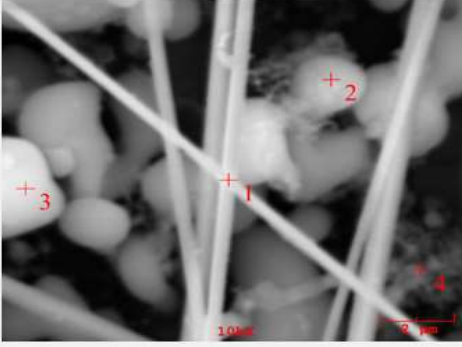
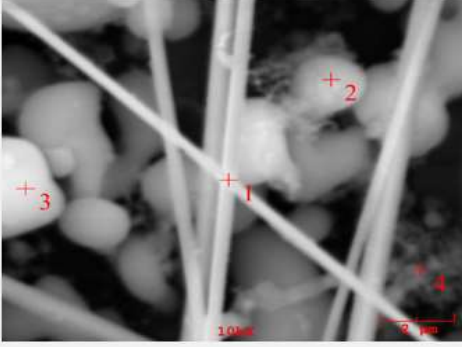
sınırlı bulunuşu, bu noktadaki oluşumunun az olduğu fakat dallanan fiber çubuklarda  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oranının yüksek olduğu göstermektedir.



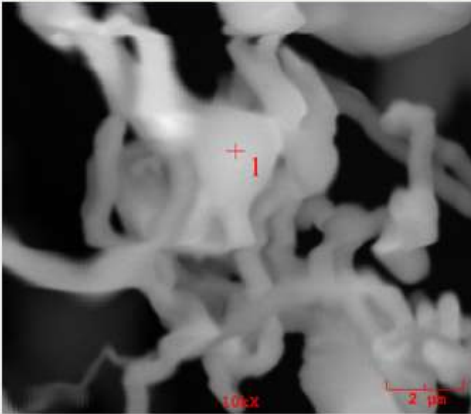
Şekil 7.12. Farklı sıcaklıklarda 4 saat süre ile reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozlarına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a) 1400°C 5000X b) 1400°C 10000X c) 1425°C 5000X d) 1425°C 10000X e) 1450°C 5000X f) 1450°C 10000X

Şekil 7.8.'de verilen XRD sonucu buna analize paralellik göstermektedir. Şekil 7.12.'de 1450°C'de 4 saat süre ile reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ait e) 5000X ve f) 10000X büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü verilmiştir. Bu sıcaklıkta yapıda çok az miktarda toz olduğu ve büyük oranda fiberimsi yapının hakim olduğu

görülmektedir. Şekil 7.15.'de 1450°C'de 4 saat süre ile reaksiyona giren Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'e ait EDS % ağırlık oranları verilmiştir. Fiber yapı üzerinde yapılan EDS analizinden fiberler de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dönüşümünün gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 7.8.'de verilen XRD sonuçları ve Tablo 7.1.'de verilen kütle ölçüm sonuçları da 1450°C'de 4 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyonda dönüşümün büyük oranda gerçekleştiği görülmektedir.

SEM Görüntüsü		Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.
<b>1. Nokta</b>						
	C	Ka	49.17	4.435	20.931	
	N	Ka	30.61	3.499	18.359	
	O	Ka	107.63	6.561	34.359	
	Si	Ka	692.92	16.648	26.351	
<b>2. Nokta</b>						
	C	Ka	39.90	3.995	20.478	
	O	Ka	243.15	9.861	46.974	
	Si	Ka	883.03	18.791	32.548	
	<b>3. Nokta</b>					
	C	Ka	7.46	1.727	6.393	
	O	Ka	248.34	9.964	48.419	
	Si	Ka	1,049.02	20.480	45.189	
	<b>4. Nokta</b>					
	C	Ka	71.89	5.361	33.448	
	N	Ka	8.97	1.893	9.431	
	O	Ka	88.15	5.937	35.201	
	Si	Ka	442.91	13.307	21.920	

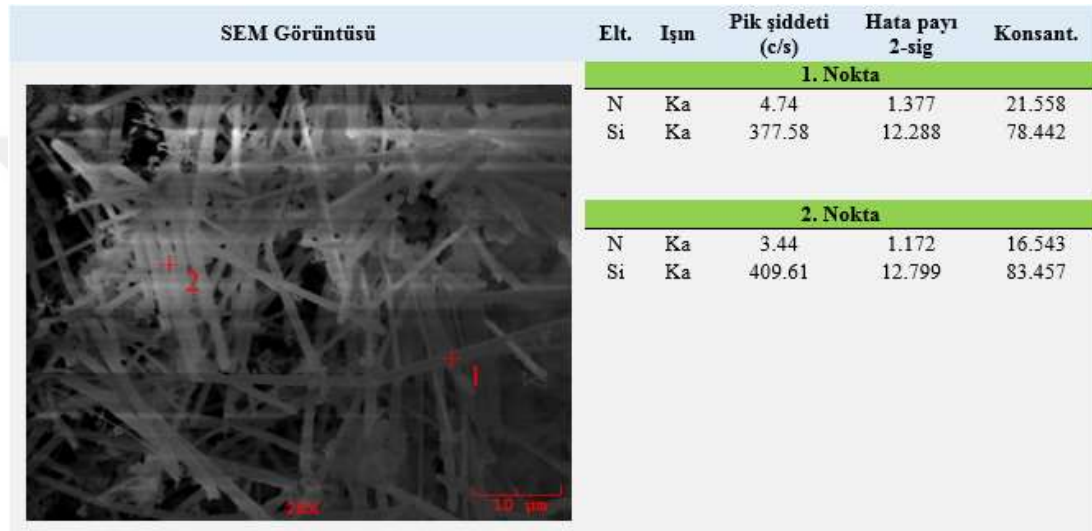
Şekil 7.13. 1400°C'de 4 saat süre ile reaksiyona giren Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'e ait EDS % ağırlık oranları

SEM Görüntüsü		Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.
<b>1. Nokta</b>						
	C	Ka	0.00	0.000	0.000	
	N	Ka	3.83	1.237	3.986	
	O	Ka	100.75	6.346	38.428	
	Si	Ka	817.07	18.073	57.586	

Şekil 7.14. 1425°C'de 4 saat süre ile reaksiyona giren Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'e ait EDS % ağırlık oranları

1400, 1425 ve 1450°C'de yapılan deneyler de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dönüşümünün gerçekleştiği fakat dönüşüm oranının en yüksek olduğu sıcaklığın 1450°C olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar Arık'ın sonuçları ile uyum içerisindedir. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oluşumunda bir diğer önemli

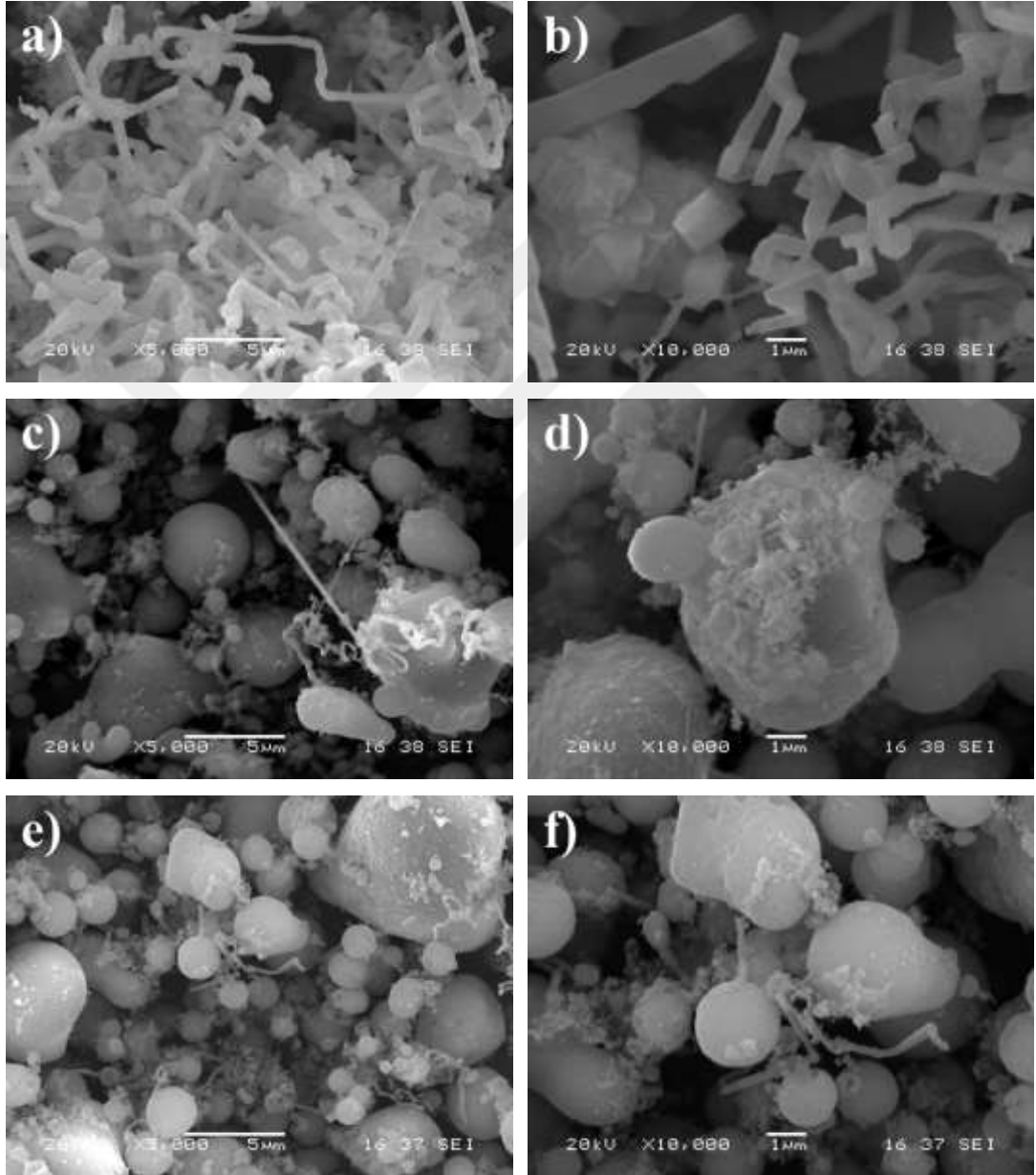
parametre zamandır. Reaksiyon süresi kullanılan başlangıç malzemesinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre değişmektedir. Genç KTİN prosesi ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sentezinde uygun reaksiyon zamanının 2 ile 24 arasında değiştiğini rapor etmiştir. Bu çalışmada KTİN ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sentezi için uygun dönüşüm sıcaklığının bulunmasının ardından bu sıcaklık için 1, 2 ve 3 saat olmak üzere üç farklı süre incelenmiştir.  $1450^\circ\text{C}$ 'de 1, 2 ve 3 saat süre ile yapılan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sentezine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 7.16.'da verilmiştir.



Şekil 7.15.  $1450^\circ\text{C}$ 'de 4 saat süre ile reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ait EDS % ağırlık oranları

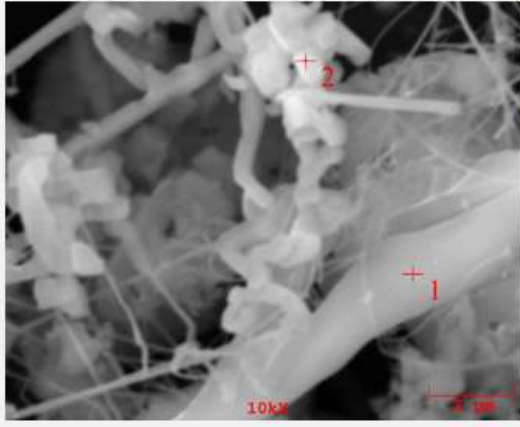
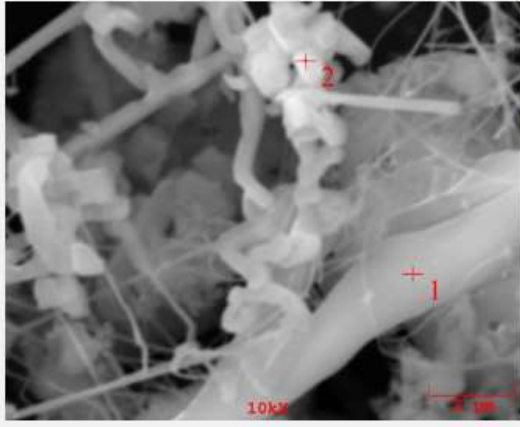
Şekil 7.16.'da  $1450^\circ\text{C}$ 'de 3 saat süre ile reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a) 5000X ve b) 10000X büyütme verilmiştir.  $1450^\circ\text{C}$ 'de 3 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyon da yapının büyük oranda fiberimsi bir hal aldığı görülmektedir. Şekil 7.9.'da verilen XRD sonucu  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oluşum reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 7.17.'de  $1450^\circ\text{C}$ 'de 3 saat süre ile reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ait EDS % ağırlık oranları verilmiştir. EDS sonucundan anlaşılacağı gibi fiber şeklindeki partiküller de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dönüşümü gerçekleştirmiştir. Şekil 7.16.'da  $1450^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süre ile reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü c) 5000X ve d) 10000X büyütme görülmektedir. Şekilde topaklanmış partiküllerin ve bu partiküllerin üzerinde büyümeye başlayan fiberimsi tanelerin olduğu görülmektedir. Şekil 7.9.'daki XRD sonucuna göre dönüşümün gerçekleşmediği göstermektedir. Şekil 7.18. de verilen  $1450^\circ\text{C}$ 'deki 2 saat süre ile

reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ait EDS % ağırlık oranları yapıdaki oksijenin varlığını bu da dönüşümün gerçekleşmediğini göstermektedir. EDS ve XRD sonuçları dönüşüm reaksiyonu için kritik sürenin 2 saat olduğunu göstermektedir. Şekil 7.16.'da  $1450^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süre ile reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü e) 5000X ve f) 10000X büyütme olarak verilmiştir.

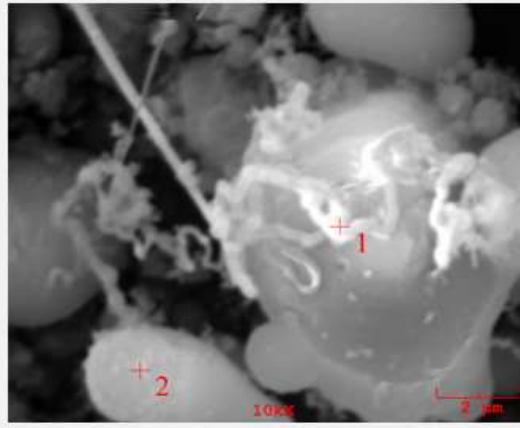
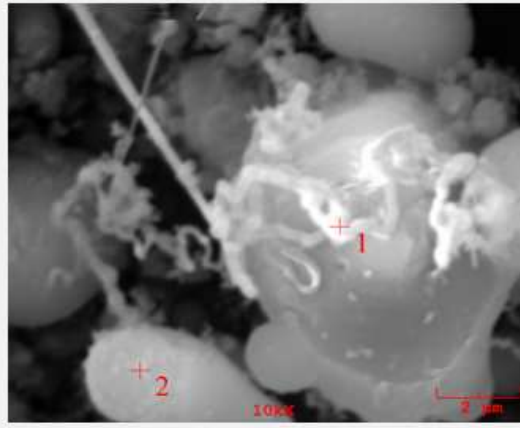


Şekil 7.16.  $1450^\circ\text{C}$ 'de farklı sürelerde reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozuna ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri  
a) 3saat 5000X b) 3saat 10000X c) 2saat 5000X d) 2saat 10000X e) 1saat 5000X f) 1saat 10000X

Görüntülerde 2 saat süre ile reaksiyona giren tozlara benzer şekilde topaklanmış partiküller görülmektedir. Aynı şekilde partiküllerin üzerinde bölgesel olarak az miktarda fiberleşme eğilim gösteren yapılar bulunmaktadır. Şekil 7.9.'da verilen XRD sonucu yapıda dönüşümün gerçekleşmediği başlangıç malzemesi olan  $\text{SiO}_2$  nin hakim olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde Şekil 7.19.'da verilen  $1450^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süre ile reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ait EDS % ağırlık oranları görüntüsü dönüşümün gerçekleşmediğini, elementel analizi yapılan noktaların  $\text{SiO}_2$ 'den ibaret olduğunu göstermektedir.

SEM Görüntüsü		Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.
<b>1. Nokta</b>						
	C	Ka	1.51	0.778	3.726	
	N	Ka	13.96	2.362	20.739	
	O	Ka	12.36	2.223	9.656	
	Si	Ka	867.19	18.620	65.880	
<b>2. Nokta</b>						
	C	Ka	9.78	1.978	10.988	
	N	Ka	31.74	3.563	29.558	
	O	Ka	22.46	2.997	14.267	
	Si	Ka	812.10	18.021	45.186	

Şekil 7.17.  $1450^\circ\text{C}$ 'de 3 saat süre ile reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ait EDS % ağırlık oranları

SEM Görüntüsü		Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.
<b>1. Nokta</b>						
	C	Ka	3.18	1.128	4.389	
	N	Ka	6.13	1.566	5.506	
	O	Ka	116.67	6.830	40.030	
	Si	Ka	817.59	18.079	50.074	
<b>2. Nokta</b>						
	C	Ka	0.36	0.378	0.352	
	N	Ka	8.82	1.878	5.040	
	O	Ka	214.08	9.253	48.833	
	Si	Ka	935.81	19.347	45.775	

Şekil 7.18.  $1450^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süre ile reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ait EDS % ağırlık oranları

SEM Görüntüsü		Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.
<b>1. Nokta</b>						
C	Ka	0.00		0.000		0.000
N	Ka	5.65		1.504		4.087
O	Ka	171.16		8.274		47.324
Si	Ka	824.33		18.157		48.589
<b>2. Nokta</b>						
C	Ka	1.84		0.858		4.060
N	Ka	3.77		1.227		5.341
O	Ka	74.37		5.453		40.152
Si	Ka	519.71		14.415		50.447

Şekil 7.19. 1450°C’de 1 saat süre ile reaksiyona giren Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>’e ait EDS % ağırlık oranları

### 7.1.2. SiC Sentezi

Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında karbotermal indirgeme ve karbürleme yöntemi ile SiC sentezi incelenmiştir. KİK yöntemi ile SiC sentezi üzerinde sıcaklık, zaman ve atmosfer kontrolü gibi etkili birçok parametre bulunmaktadır. Bu kısımda sabit basınç altında sıcaklık ve zaman değişkenlerinin reaksiyonun üzerinde etkisi incelenmiştir. SiC sentezi için genel Reaksiyon 7.3’de gösterilen endotermik karakterli bir reaksiyon neticesinde üretilir. Bu reaksiyon Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sentezine benzer şekilde ara kademelerden oluşmaktadır.



Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen bu reaksiyonun atmosfer kontrolünün iyi yapılamaması durumunda karbon tamamen yanarak sistemden uzaklaşır. Bu sebeple deneysel çalışmada SiC sentezi için 2 lt/dk sabit akış hızında inert bir gaz olan argon kullanılmıştır. Reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli diğer bir parametre sıcaklıktır. Reaksiyonun oluşum sıcaklığı uygun şartların sağlanması halinde 1200°C’ye kadar düşebilmektedir. Wesh ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada SiC oluşum sıcaklığının 1400-1800°C olarak rapor etmiştir. Cheng ve arkadaşları SiC oluşum sıcaklığının düşürülmesi için başlangıç malzemelerinin reaktifliğinin artırılması gerektiğini bildirmiştir. Reaksiyon sıcaklığı seçiminde göz önünde bulundurulması gereken diğer

bir faktör enerji verimliliğidir. Üretim maliyetlerinin azaltılması için sıcaklığın mümkün olduğu kadar düşük tutulması gerekmektedir. Bu sebeple deneysel çalışmalarda 1450, 1475, 1500 ve 1550°C olmak üzere dört farklı sıcaklığın dönüşüm üzerindeki etkisi incelenmiştir. Reaksiyon süresi dönüşüm üzerinde etkili olan bir diğer parametredir genel kanı artan reaksiyon sıcaklığı ve başlangıç malzemesinin reaktifliği ile reaksiyon süresinin kısılacağı yönündedir. Dönüşüm için uygun sıcaklığın 1475°C bulunmasının ardından, sürenin dönüşüm üzerinde etkisi belirlenmiştir. Bu sebeple deneysel çalışmalarda 1, 2, 3 ve 4 saat olmak üzere dört farklı sürenin dönüşüm üzerinde ki etkisi incelenmiştir.

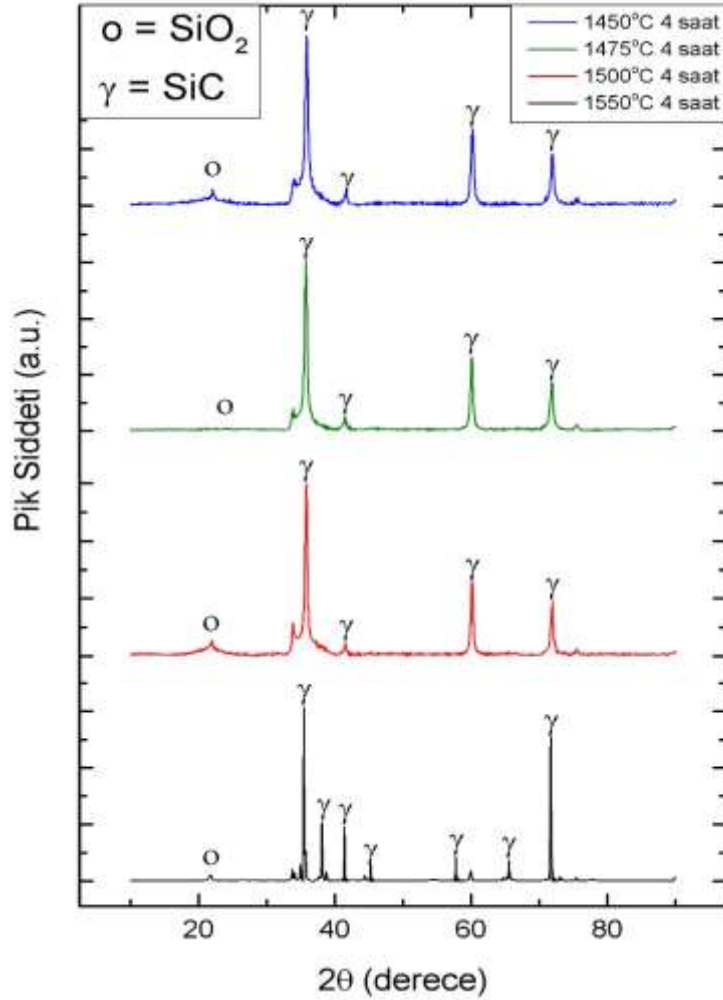
Tablo 7.3.'de farklı sıcaklıklarda ve sürelerde yapılan SiC reaksiyonlarına ait kütle ölçüm sonuçları verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artması ile reaksiyon sonrası fırından çıkarılan ürünlerde yaşanan ağırlık kayıpları artmıştır. Bunun sebebi artan reaksiyon sıcaklığı ile reaksiyonun ara kademelerinde oluşan gaz formundaki SiO ve CO oluşumunun hızlanmasıdır. Aynı şekilde artan reaksiyon süresi ile reaksiyon sonrası elde edilen ürünün ağırlıklığında azalma gözlenmiştir. Reaksiyon sonrası karbon yakma işlemine tabi tutulan fırına giriş ve çıkış arasında ki farkta doğrusal bir ilişki söz konusu değildir. Bu alümina kroze içerisine yerleştirilen tozların homojen dağılım gösterememesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 7.3. SiC'e ait kütle ölçüm sonuçları

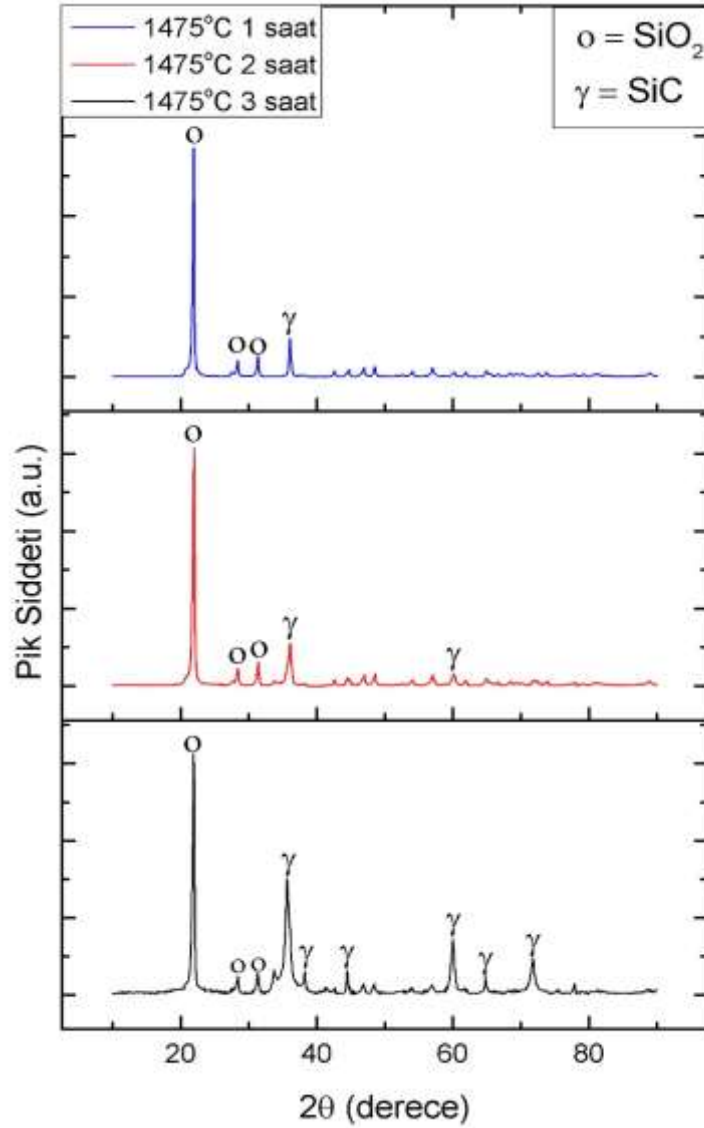
Sıcaklık (°C)	Süre (sa.)	Atmosfer	Giriş	Reaksiyon	Fark	K. Yakma	Fark
1450	4	Ar	6	3,07	2,93	1,48	1,59
1475	4	Ar	6	3,01	2,99	1,56	1,45
1500	4	Ar	6	2,97	3,03	1,14	1,83
1550	4	Ar	6	2,95	3,05	1,1	1,85
1475	3	Ar	6	3,23	2,77	1,37	1,86
1475	2	Ar	6	4,07	1,93	1,7	2,37
1475	1	Ar	6	4,92	1,08	2,28	2,64

Şekil 7.20.'de 1450, 1475, 1500 ve 1550°C sıcaklıkta 4 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait XRD sonuçları verilmektedir. SiC piklerinin yoğunluğu artan sıcaklık ile artmaktadır. Bu sonuç Carroll ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ile paralellik

göstermektedir. Carroll ve arkadaşları karbotermal reaksiyon ile ürettikleri SiC'de yaklaşık 1485°C reaksiyon sıcaklığının geçilmesi ile oluşum oranının hızla arttığını rapor etmiştir. Şekil 7.21.'de 1475°C'de 1, 2 ve 3 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait XRD sonuçları verilmiştir. Artan reaksiyon süresi ile SiC piklerinin yoğunluğu ve sayısında artış gözlenmiştir. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dönüşüm reaksiyonunda olduğu gibi 3 saatlik reaksiyon süresi 1475°C'de dönüşümün olması için kritik bir süredir. Fakat 3 saat reaksiyona giren tozlarda XRD sonucuna göre şiddetli SiO<sub>2</sub> piki görülmektedir. Şekil 7.20.'deki 1475°C'de 4 saat süre ile yapılan deneyin XRD sonucu dönüşümün büyük oranda gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sıcaklıkta yapılan deneylerde SiC dönüşümü için gerekli sürenin 4 saat olduğu söylenebilir.

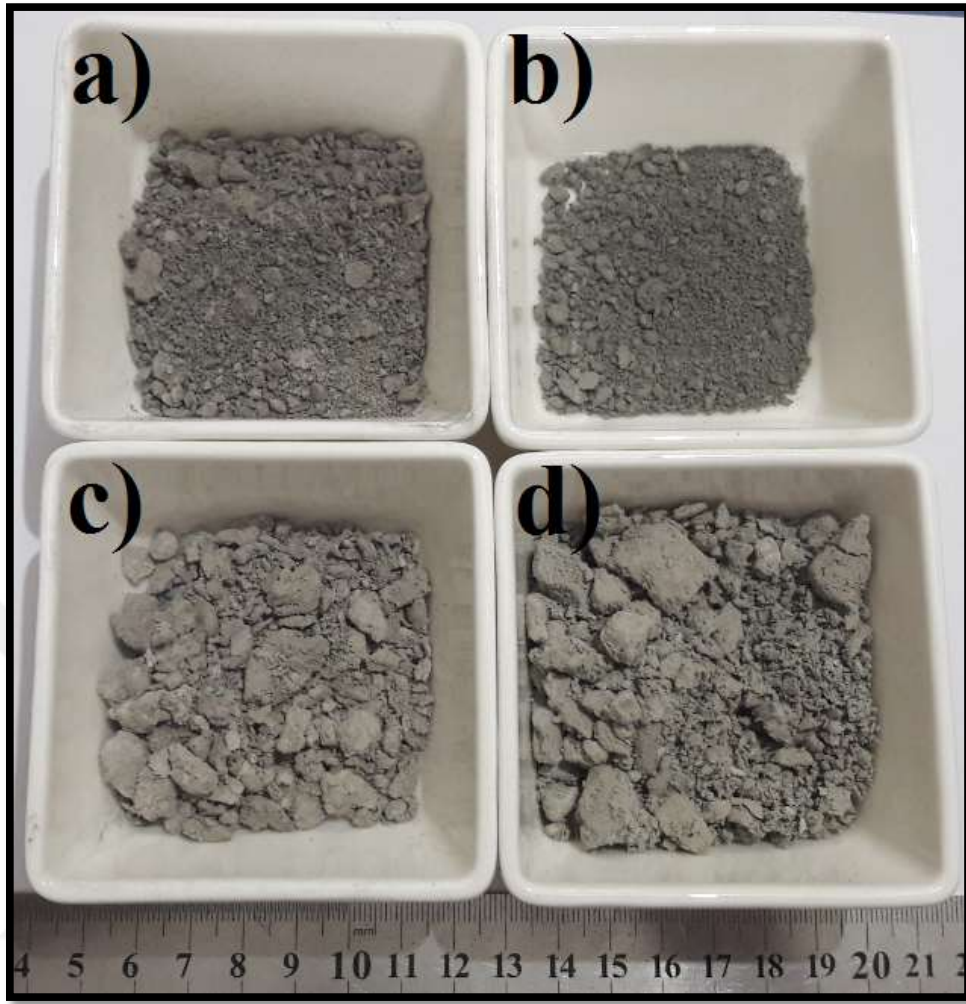


Şekil 7.20. Farklı sıcaklıklarda 4 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait XRD sonuçları

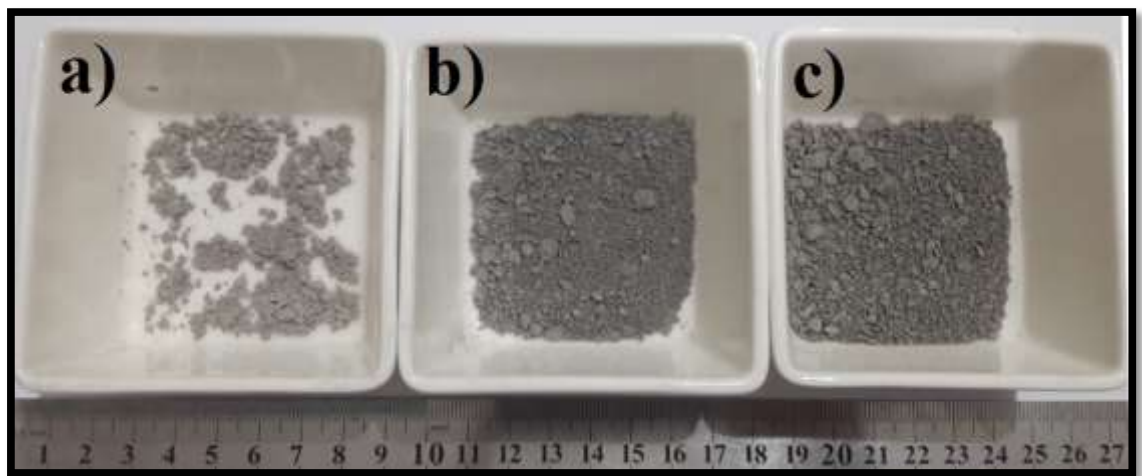


Şekil 7.21. 1475°C'de 1, 2 ve 3 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait XRD sonuçları

Şekil 7.22.'de 1450, 1475, 1500 ve 1550°C sıcaklıkta 4 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait renk değişimi görülmektedir. Artan reaksiyon sıcaklığı ile renklerin Şekil 7.22. a) ve b)'deki gibi açık yeşil-haki arasında olduğu görülmektedir. Şekil 7.22. c) ve d)'de renklerin gri-açık yeşil karışımı olduğu görülmektedir. Şekil 7.23.'de 1475°C'de 1, 2 ve 3 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait resimler verilmiştir. Reaksiyon süresinin azalması ile rengin açık gri-yeşilden koyu gri tonuna doğru gittiği görülmektedir. Şahin, rengin artan saflık ile yeşilden açık yeşile doğru değiştiğini bildirmiştir. Bu bilgi deneysel çalışmalarda sentezlenen SiC'ün rengi ile uyşmaktadır.

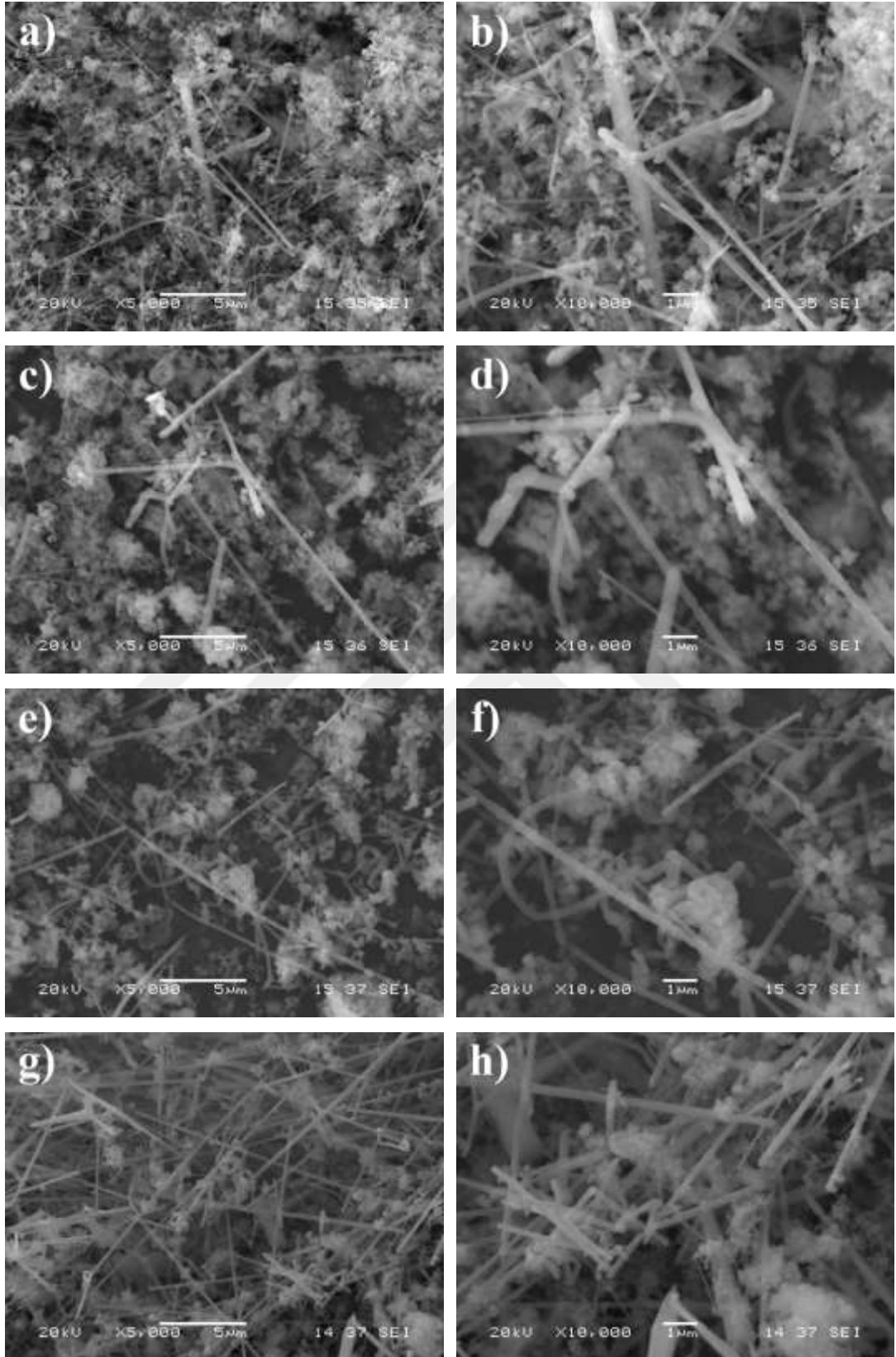


Şekil 7.22. Farklı sıcaklıklarda 4 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait resimler a) 1550°C b) 1500°C c) 1475°C d) 1450°C



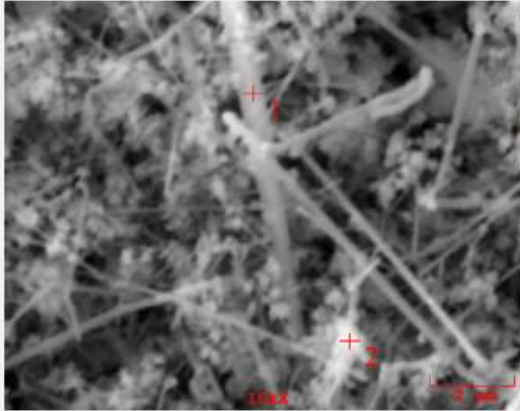
Şekil 7.23. 1475°C'de farklı sürelerde reaksiyona giren SiC'e ait resimler a) 3saat b) 2saat c) 1 saat

Şekil 7.24.'de Farklı sıcaklıklarda 4 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmektedir. Şekil 7.24. a)'da 1450°C'de reaksiyona giren SiC'e ait 5000X, b)'de 10000X büyütmedeki SEM görüntüsü verilmiştir. 1450°C'de 4 saat süre ile reaksiyona giren SiC tozlarında ince ve uzun fiberimsi yapıların varlığı gözükmemektedir. Fiber yapının dışında dallanmış ağaç dallarına benzer toz topları görülmektedir. Şekil 7.25.'de 1450°C'de 4 saat süre ile reaksiyona girmiş SiC'e ait EDS sonucu verilmiştir. Fiberlerin üzerinden alınan elementel analiz ve Şekil 7.20.'deki XRD sonucu dönüşümün gerçekleştiğini göstermektedir. EDS sonucuna göre yapıda var olan oksijen sistemde dönüşmeden kalan SiO<sub>2</sub> olduğu söylenebilir. Şekil 7.24. c)'de 1475°C'de reaksiyona giren SiC'e ait 5000X, b)'de 10000X büyütmedeki SEM görüntüsü verilmiştir. Artan sıcaklık ile fiber yapıların uçlarının sivrildiği ve yuvarlak bir hal aldığı görülmektedir. Şekil 7.26.'da 1475°C'de 4 saat süre ile reaksiyona girmiş SiC'e ait EDS sonucu verilmektedir. EDS sonucu ve XRD sonucu dönüşümün gerçekleştiğini fakat dönüşmeden kalan SiO<sub>2</sub>'in hala sistemde var olduğunu bildirmektedir. Şekil 7.24. e)'de 1500°C'de reaksiyona giren SiC'e ait 5000X, f)'de 10000X büyütmedeki SEM görüntüsü verilmiştir. Sıcaklığın 25°C daha artırılması ile fiberlerin uzadığı ve fiber kıvrımlarının açılarak uzadığı görülmektedir. Moshtaghioun ve arkadaşları, 1500°C'nin altında SiO-C gaz katı reaksiyonu sonucu toz formunda 1600°C ve üzerinde SiO-CO gaz-gaz reaksiyonu ile visker formunda ürünlerin elde edildiğini rapor etmiştir. 1450°C'de gerçekleştirilen deney Moshtaghioun ve arkadaşlarının çalışması ile benzerlik göstermektedir. Şekil 7.27.'de 1500°C'de reaksiyona giren SiC'e ait EDS sonucu verilmiştir. EDS sonucuna göre artan sıcaklık ile üründe bir miktar alüminyum kontaminasyonu görülmektedir. EDS analizinde bulunan alüminyumun tozların öğütülmesi sırasında alümina bilyarlardan veya kroze fırın gibi alümina yüksek sıcaklık ekipmanlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Fakat artan sıcaklık ile sentezlenen tozlardaki oksijen içeriği azalmıştır. Şekil 7.20.'de verilen XRD sonucu EDS verilerini doğrulamaktadır. Şekil 7.24. g)'de 1550°C'de reaksiyona giren SiC'e ait 5000X, h)'de 10000X büyütmedeki SEM görüntüsü verilmiştir.

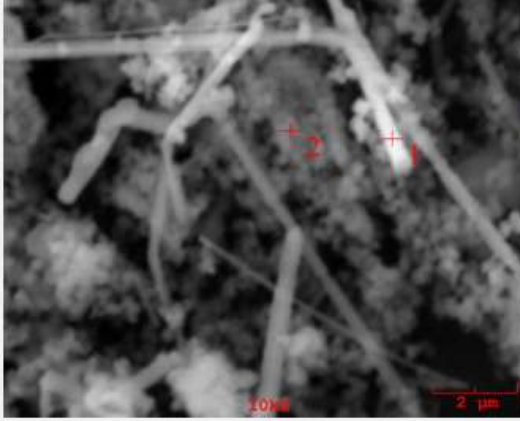


Şekil 7.24. Farklı sıcaklıklarda 4 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri  
 a) 1450°C 5000x b) 1450°C 10000X c) 1475°C 5000X d)1475°C 10000X e) 1500°C 5000X f)1500°C  
 10000X g)1550°C 5000X h) 1550°C 10000X

Sıcaklığın 1550°C'ye artırılması ile yapının büyük oranda fibere dönüştüğü çok az miktarda bölgesel toz partikülleri kaldığı görülmektedir. Artan sıcaklık ile fiber yapısının homojen ince uzun boru şekillerine dönüştüğü görülmektedir. Ayrıca bölgesel olarak sivri uçlu aşırı büyümüş fiber yapıları da görülmektedir.

SEM Görüntüsü		Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.
<b>1. Nokta</b>						
	C	Ka	16.26	2.550	23.294	
	O	Ka	40.36	4.017	16.576	
	Al	Ka	8.59	1.853	0.431	
	Si	Ka	1,200.22	21.905	59.699	
<b>2. Nokta</b>						
	C	Ka	30.39	3.486	30.633	
	O	Ka	49.12	4.432	17.863	
	Si	Ka	1,223.97	22.125	51.504	

Şekil 7.25. 1450°C'de 4 saat süre ile reaksiyona girmiş SiC'e ait EDS % ağırlık oranları

SEM Görüntüsü		Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.
<b>1. Nokta</b>						
	C	Ka	63.20	5.028	44.244	
	O	Ka	43.82	4.186	17.834	
	Al	Ka	43.56	4.174	1.967	
	Si	Ka	816.77	18.073	35.954	
<b>2. Nokta</b>						
	C	Ka	47.09	4.340	43.821	
	O	Ka	28.33	3.366	14.162	
	Al	Ka	50.49	4.494	2.662	
	Si	Ka	748.85	17.306	39.355	

Şekil 7.26. 1475°C'de 4 saat süre ile reaksiyona girmiş SiC'e ait EDS % ağırlık oranları

SEM Görüntüsü		Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.
<b>1. Nokta</b>						
C	Ka	60.07	4.902	44.510		
O	Ka	36.64	3.828	15.065		
Al	Ka	17.50	2.645	0.760		
Si	Ka	945.08	19.442	39.665		
<b>2. Nokta</b>						
C	Ka	60.39	4.914	37.987		
O	Ka	51.64	4.544	14.163		
Al	Ka	24.59	3.136	0.730		
Si	Ka	1,620.92	25.458	47.120		

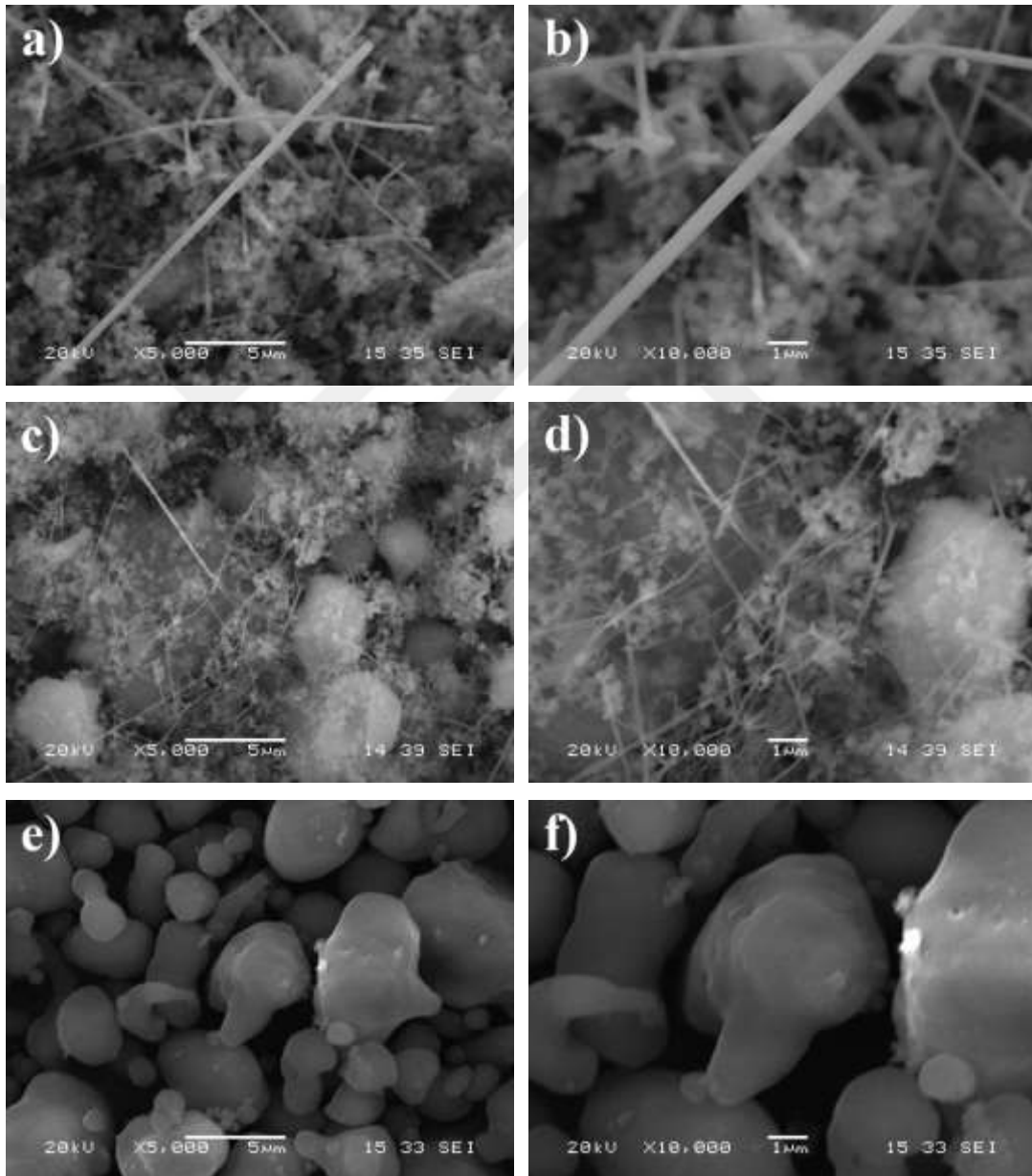
Şekil 7.27. 1500°C'de 4 saat süre ile reaksiyona girmiş SiC'e ait EDS % ağırlık oranları

SEM Görüntüsü		Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.
<b>1. Nokta</b>						
C	Ka	11.33	2.129	26.916		
O	Ka	12.78	2.260	9.027		
Al	Ka	42.44	4.119	3.224		
Si	Ka	762.63	17.461	60.833		
<b>2. Nokta</b>						
C	Ka	4.98	1.411	26.598		
Si	Ka	529.42	14.546	73.402		

Şekil 7.28. 1550°C'de 4 saat süre ile reaksiyona girmiş SiC'e ait EDS % ağırlık oranları

Şekil 7.29.'da 1475°C'de farklı sıcaklıklarda 1, 2 ve 3saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait taramalı elektron görüntüleri verilmiştir. Şekil 7.29. a)'da 1475°C'de 3 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait 5000X, b)'de 10000X büyütmedeki SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntülerde 1475°C'de 4 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e benzer şekilde fiber yapının ve dallanmış ağaç benzeri toz partikülleri baskın olduğu görülmektedir. Şekil 7.30.'da 1475°C'de 3 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait EDS sonucu verilmiştir. EDS sonucu bu sıcaklıkta 4 saat süre ile reaksiyona giren tozlara benzer şekilde SiC içermektedir. Fakat EDS sonucu ve Şekil 7.21.'de XRD sonucuna göre tozun içerdiği oksijen miktarı artmıştır. Şekil 7.29.'da 1475°C'de 2 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait c)'de 5000X, d)'de 10000X büyütmedeki SEM görüntüsü

verilmiştir. Azalan süre ile fiber yapının azaldığı, topaklanmış tozların hacimce ve yoğunlukça arttığı görülmektedir. SEM görüntüleri, kütle ölçümleri ve XRD sonucuna paralel şekilde 1475°C'de 2 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda dönüşümün kısmi olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Topaklanan tozların yüzeyinde pamuk dokusu benzeri bir yapının olması yüzeyden fiber yapılarının çekirdeklenmesi için uygun zemin oluşturduğu söylenebilir.

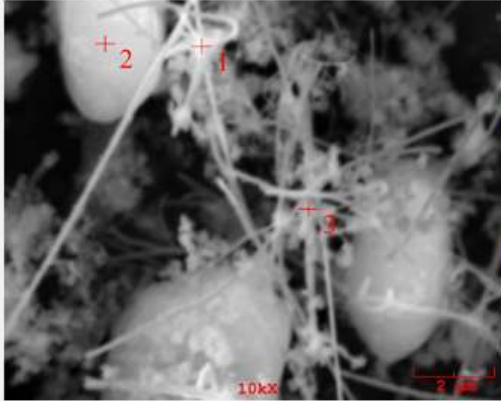


Şekil 7.29. 1475°C'de farklı sürelerde reaksiyona giren SiC'e ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a) 3 saat 5000X b) 3saat 10000x c) 2 saat 5000X d) 2 saat 10000X e) 1saat 5000X f) 1 saat10000X

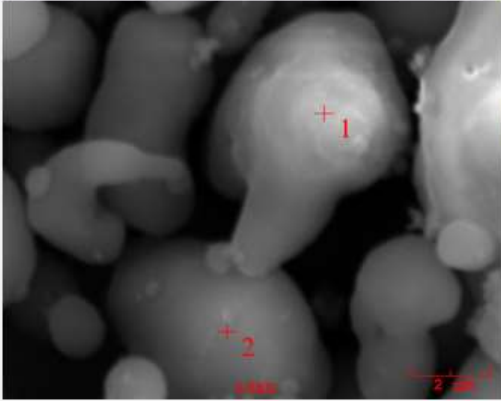
Ayrıca çıkarılabilecek diğer bir sonuç reaksiyonun 4 farklı süre içerisinde bu yapının 2 saatlik reaksiyon sonrası 2 saatin fiber yapısını oluşturmak için kritik bir süre olduğunu gösterir. Şekil 7.31.'de 1475°C'de 2 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait EDS sonucu verilmiştir. EDS sonucuna göre sentezlenen tozun içerdiği oksijen miktarında artış görülmektedir. Şekil 7.21.'de verilen XRD sonucu ve kütle ölçüm sonucuda bu sonuca paralel olarak dönüşmeden kalan SiO<sub>2</sub>'nin varlığını göstermektedir. 1475°C'de 2 saat süre ile reaksiyona giren SiC'ün içerdiği oksijen miktarı yüksektir. Şekil 7.31.'de 1475°C'de 1 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait e)'de 5000X, f)'de 10000X büyütmedeki SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntüsünden anlaşılacağı gibi 1 saat süre dönüşümün gerçekleşmesi için yeterli değildir. Görüntülerde sadece topaklanan tozlar görülmektedir. Tozların yüzeyi sıcaklığın etkisi ile deniz taşı benzeri düz bir görünüm kazanmıştır. Şekil 7.32.'de 1475°C'de 1 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait EDS sonucu verilmiştir. EDS analizine göre incelenen noktalarda silisyum ve oksijen dışında herhangi bir elemente rastlanmamıştır. XRD ve kütle ölçümleri aynı şekilde 1475°C'de 1 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyonda dönüşümün olmadığını göstermektedir.

SEM Görüntüsü		Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.
<b>1. Nokta</b>						
		C	Ka	29.06	3.408	31.954
		O	Ka	46.00	4.289	19.476
		Al	Ka	14.54	2.411	0.753
		Si	Ka	952.16	19.510	47.817
<b>2. Nokta</b>						
		C	Ka	46.47	4.310	35.756
		O	Ka	60.63	4.923	20.697
		Si	Ka	1,105.13	21.018	43.547
<b>3. Nokta</b>						
		C	Ka	7.60	1.744	13.724
		O	Ka	55.30	4.702	23.168
		Si	Ka	1,069.19	20.676	63.108

Şekil 7.30. 1475°C'de 3 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait EDS % ağırlık oranları

SEM Görüntüsü		Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.
<b>1. Nokta</b>						
	C	Ka	65.94	5.135	36.246	
	O	Ka	110.30	6.642	38.144	
	Si	Ka	508.42	14.260	25.610	
<b>2. Nokta</b>						
	C	Ka	41.71	4.085	22.008	
	O	Ka	215.97	9.294	42.573	
	Si	Ka	1,023.11	20.229	35.420	
<b>3. Nokta</b>						
	C	Ka	77.87	5.581	39.268	
	O	Ka	102.66	6.408	33.870	
	Si	Ka	608.77	15.604	26.862	

Şekil 7.31. 1475°C’de 2 saat süre ile reaksiyona giren SiC’e ait EDS % ağırlık oranları

SEM Görüntüsü		Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.
<b>1. Nokta</b>						
	O	Ka	250.04	9.998	50.729	
	Si	Ka	997.36	19.968	49.271	
<b>2. Nokta</b>						
	O	Ka	123.26	7.019	39.395	
	Si	Ka	946.91	19.455	60.605	

Şekil 7.32. 1475°C’de 3 saat süre ile reaksiyona giren SiC’e ait EDS % ağırlık oranları

### 7.1.3. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC Kompozit Toz Sentezi

Deneysel çalışmaların üçüncü kısmında, silisyum nitrür ve silisyum karbür sentezi sonrası incelenen parametreler ışığında karbotermal yöntemini kullanarak Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC kompozit toz sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem SiC ve Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sentezinde, karbotermal reaksiyonların gerçekleştirildiği fırın içerisinde farklı sürelerde ve farklı atmosfer koşullarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar için sıcaklık seçimi deneysel çalışmaların ilk kısmında bulunan, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiC sentezine etki eden parametrelere göre yapılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalarda hem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün hem de  $\text{SiC}$ 'ün dönüşümü için yeterli sıcaklığın  $1475^\circ\text{C}$  ve dönüşüm için gerekli sürenin 4 saat olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  toz sentezi  $1475^\circ\text{C}$ 'de fakat yapının çift fazlı olması için, reaksiyon süresi olan 4 saat sürenin 1 saat azot-3 saat argon, 2 saat azot-2 saat argon ve 3 saat azot-1 saat argon olacak şekilde kademeli olarak ayrılması ile gerçekleştirilmiştir.

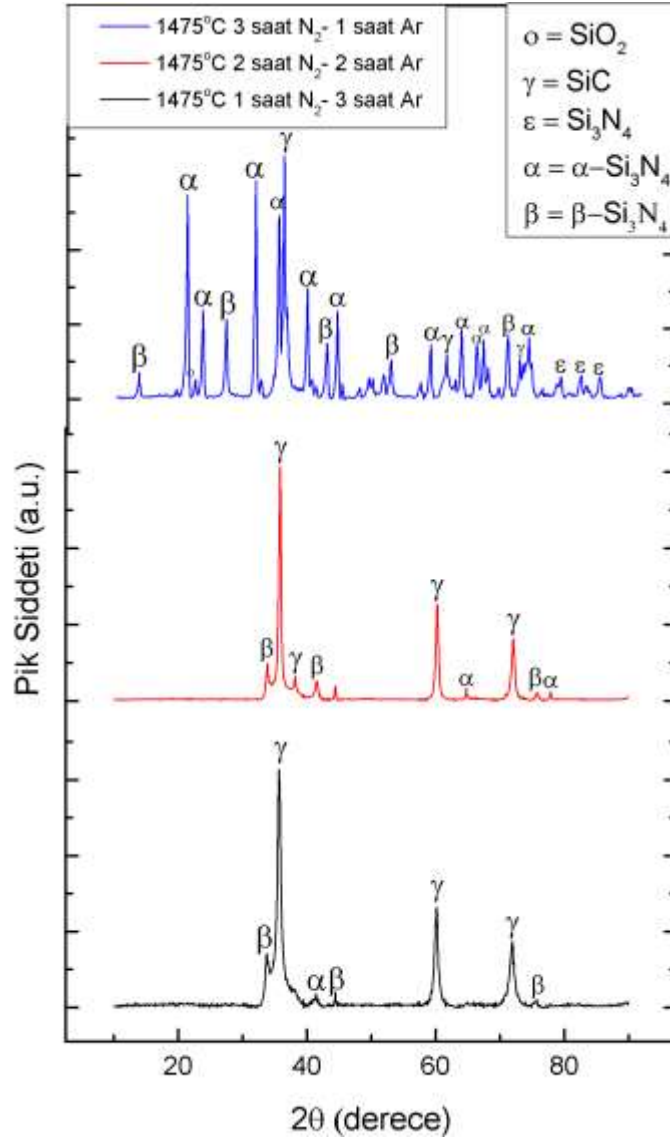
Tablo 7.4.'de sentezlenen  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozit tozlara ait kütle ölçüm sonuçları görülmektedir. Azot atmosfer süresinin artması ile kütle kaybının azaldığı görülmektedir. Aynı şekilde azalan argon atmosfer süresi ile reaksiyon sonrası yaşanan kütle kaybında artış görülmektedir. Fakat Tablo 7.3.'de  $1475^\circ\text{C}$ 'de 4 saat süre ile reaksiyona giren  $\text{SiC}$  tozlarında yaşanan kütle kaybının, aynı sıcaklıkta 1 saat azot/3 saat argon atmosferinde reaksiyona giren kompozit toz karışımına oranla kütle kaybı daha azdır. Bu sonuç azot atmosferinde karbotermal reaksiyonun veya nitrürleme reaksiyonun daha uzun süre gerçekleştiğini göstermektedir. Artan argon atmosfer süresi ile karbon yakma sonrası yaşanan kaybın azaldığı görülmektedir. Buda karbotermal indirgeme sonrası karbürleme reaksiyonunda karbonun daha hızlı harcandığını göstermektedir.

Tablo 7.4. Sentezlenen  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozit tozlara ait kütle ölçüm sonuçları

Sıcaklık ( $^\circ\text{C}$ )	Atmosfer	Süre (sa.)	Giriş	Tavlama	Fark	K. Yakma	Fark
1475	$\text{N}_2\text{-Ar}$	1-3	6	2,91	3,09	1,68	1,23
1475	$\text{N}_2\text{-Ar}$	2-2	6	3,12	2,88	1,71	1,41
1475	$\text{N}_2\text{-Ar}$	3-1	6	3,42	2,58	1,62	1,8

Şekil 7.33.'de  $1475^\circ\text{C}$ 'de farklı atmosfer koşullarında reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 'e ait XRD sonuçları görülmektedir.  $1475^\circ\text{C}$ 'de 3 saat azot-1 saat argon atmosferinde gerçekleştirilen deneyde yapıda  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  ve  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  piklerine rastlanmıştır. Fakat en şiddetli pik  $\text{SiC}$ 'e ait piktir.  $1475^\circ\text{C}$ 'de 2 saat azot/2 saat argon atmosferinde yapılan deneyde  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e ait piklerin sayısında büyük bir azalma  $\text{SiC}$  piklerinde ise artış söz konusudur.  $1475^\circ\text{C}$ 'de 1 saat azot-3 saat argon atmosferinde yapılan deneyde yapıda  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pikleri ile birlikte bulunmakla birlikte baskın piklerin  $\text{SiC}$ 'e ait olduğu görülmektedir. Karbotermal indirgeme reaksiyonu sonrası karbürleme reaksiyonu, nitrür reaksiyonuna göre daha kolay gerçekleşmektedir.  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  çift fazlı kompozit

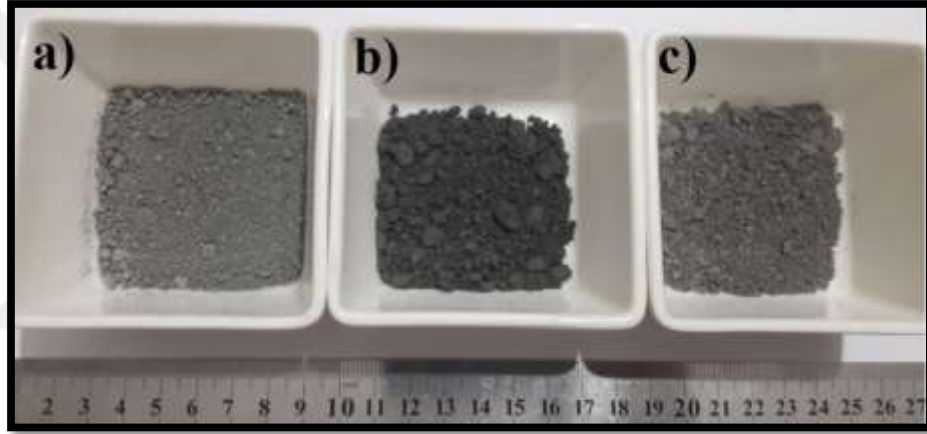
oluşumu için yapıdaki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  miktarının artırılması reaksiyon süresinin 2 saatin üzerinde tutulması ile sağlanabilir.



Şekil 7.33. 1475°C'de farklı atmosfer koşullarında reaksiyona giren SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'e ait XRD sonuçları

Şekil 7.34.'de 1475°C'de farklı sürelerde farklı atmosferde gerçekleştirilen  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozit tozuna ait resimler görülmektedir. Şekil 7.34. a)'da 1475°C 1saat  $\text{N}_2$ -3saat Ar atmosferinde sentezlenen  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  tozu verilmiştir. 1saat  $\text{N}_2$ -3saat Ar atmosferinde reaksiyona giren tozların kabuğunda mavimsi bir tabaka ile tespit edilmiştir. Tozların iç kısmı ise SiC'ün rengi olan haki-açık yeşil rengindedir. Şahin toz içerisine karışan alüminyumun SiC'ün renginde maviliğe neden olabileceğini

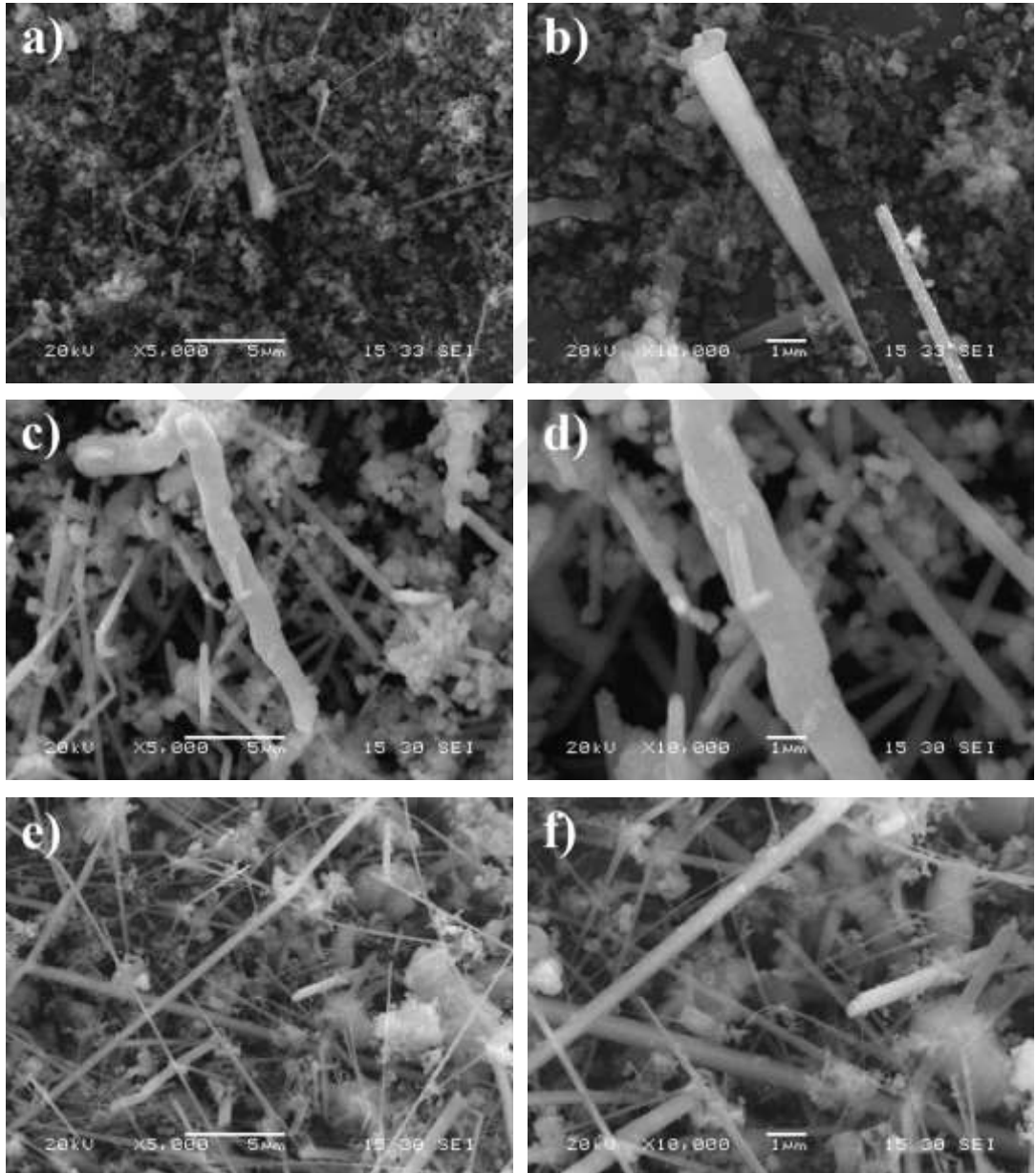
belirtmiştir. Yüzeyde meydana gelen mavimsi tabaka, tozların alumina fırın parçaları ile muamele etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 7.34. b)'de 1475°C 2 saat N<sub>2</sub>-2 saat Ar atmosferinde sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC tozuna ait resimler görülmektedir. Bu atmosfer koşullarında sentezlenen ürünün renginde koyu tonda yeşil-gri hakimdir. Hem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hem de SiC'ün saflığının düşmesi ile renk tonları koyuya çaldığı bilinmektedir. Rengin koyu tonda olması sentezlenen ürünün saflığının düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 7.34. c) 1475°C 3 saat N<sub>2</sub>-1 saat Ar atmosferinde sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC tozuna ait resimler görülmektedir. Azot atmosferinin artması ile yapı açık gri bir renk almış, fakat hala yapı içerisinde yeşilimsi renk gözle ayırt edilebilecek kadar belirgindir.



Şekil 7.34. a) 1475°C 1saat N<sub>2</sub>-3saat Ar atmosferinde sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC tozu b) 1475°C 2saat N<sub>2</sub>-2saat Ar atmosferinde sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC tozu c) 1475°C 3saat N<sub>2</sub>-1saat Ar atmosferinde sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC tozuna ait resimler




Şekil 7.35.'de farklı sürelerde farklı atmosferde gerçekleştirilen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC kompozit tozlarına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmektedir. Şekil 7.35.'de 1475°C'de 1 saat azot-3 saat argon atmosferinde reaksiyona giren Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC kompozit toza ait a) 5000X ve b) 10000X büyütmedeki SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntülerde kısmi olarak fiberleşmiş yapı, kısmi olarak aşırı büyümüş sivri uçlu fiber taneleri ve büyük çoğunlukla dallanmış toz partiküllerinden oluşmaktadır. Şekil 7.36.'de 1475°C 1saat N<sub>2</sub>-3saat Ar atmosferinde sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC tozu ait EDS % ağırlık oranları verilmiştir. Elementel analiz yapıldığı fiber tane ve toz partiküllerin içeriğinde silisyum ve karbon elementlerin hakimiyeti gözükmemektedir. Şekil 7.33.'de verilen XRD sonucu SiC dönüşümünün büyük oranda gerçekleştiği

görülmektedir. Şekil 7.35.'de 1475°C'de 2 saat azot-2 saat argon atmosferinde reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozit toza ait c) 5000X ve d) 10000X büyütmedeki SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntüleri yapıda büyük oranda fiberimsi morfolojinin oluştuğu görülmektedir. Bu yapıdaki fiber tanelerinin büyüklüğü diğer deney sonuçlarına göre daha büyük olduğu ve bazı fiber tanelerinin aşırı büyüdüğü görülmüştür.

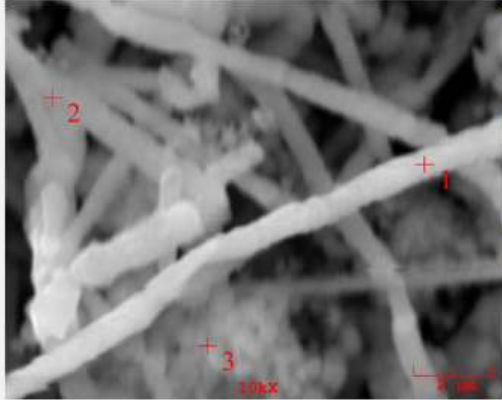


Şekil 7.35. Farklı sıcaklık ve atmosferlerde 4 saat süre ile reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  toza ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a) 1475°C 1saat  $\text{N}_2$ -3saat Ar 5000X b) 1475°C 1saat  $\text{N}_2$ -3saat Ar 10000X c) 1475°C 2saat  $\text{N}_2$ -2saat Ar 5000X d) 1475°C 2saat  $\text{N}_2$ -2saat Ar 10000X e) 1475°C 3saat  $\text{N}_2$ -1saat Ar 5000X f) 1475°C 3saat  $\text{N}_2$ -1saat Ar 10000X

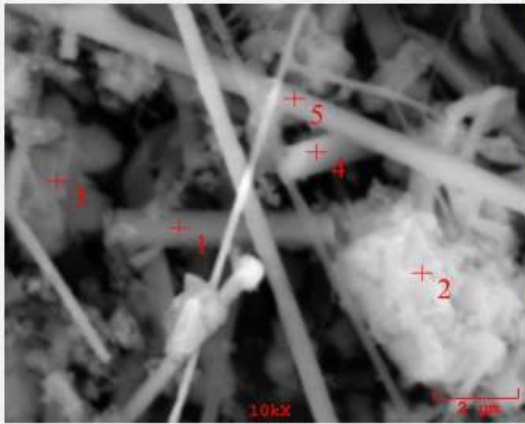
Şekil 7.36.'da 1475°C 3 saat N<sub>2</sub>-1 saat Ar atmosferinde sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC tozu ait EDS % ağırlık oranları verilmiştir. Azot atmosfer süresinin 3 saate çıkarılması ile yapılan noktasal analizlerin hepsinde azotça zengin bölgelere rastlanmıştır. Şekil 7.33.'de verilen XRD sonucuna göre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pik sayısının arttığını fakat SiC piklerinin de bulunduğu görülmektedir. XRD ve EDS sonucuna göre yapıdaki Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC dönüşümü gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 7.39.'da 1475°C farklı atmosferlerde sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC tozuna ait EDS mapping görüntüleri verilmektedir. EDS mapping analizi sonucu 1475°C'de 1 saat azot-3 saat argon ve 2 saat azot-2 saat argon atmosferinde reaksiyona giren Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC tozlarında azota rastlanamamıştır. Bu sonuç XRD ve EDS analizi ile paralellik göstermektedir. 1475°C'de 3 saat azot-1 saat argon atmosferinde yapılan deneyde azota rastlanmıştır. Aynı şekilde SEM ve EDS görüntüleri azotca zengin olan bu yapının Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'e dönüşümünün gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 7.37.'de 1475°C 2 saat N<sub>2</sub>-2saat Ar atmosferinde sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC tozu ait EDS % ağırlık oranları verilmiştir. Bazı fiber tanelerinin üzerinden alınan EDS analizi sonucu azota rastlanmıştır. Bu sonuç Şekil 7.32'da verilen XRD analizindeki Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pikleri ile uyumaktadır. Şekil 7.35.'de 1475°C'de 3 saat azot-1 saat argon atmosferinde reaksiyona giren Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC kompozit toza ait e) 5000X ve f) 10000X büyütmedeki SEM görüntüsü verilmiştir. Bu yapı Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sentezinde elde edilen yapılara benzer şekilde büyük oranda fiber taneleri içermektedir. Fiber morfolojisi değişken olmakla birlikte ağırlıkça ince, uzun ve yuvarlak taneler hakimdir. Bölgesel olarak üzeri pamuksu toz partikülleri de görülmektedir.

SEM Görüntüsü		Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.
<b>1. Nokta</b>						
	C	Ka	73.69	5.429	45.821	
	O	Ka	33.95	3.685	11.513	
	Si	Ka	1,317.92	22.959	42.666	
<b>2. Nokta</b>						
	C	Ka	75.18	5.483	45.003	
	O	Ka	35.20	3.752	11.084	
	Si	Ka	1,459.04	24.153	43.913	
<b>3. Nokta</b>						
	C	Ka	65.75	5.127	50.068	
	O	Ka	29.74	3.448	15.735	
	Si	Ka	665.29	16.307	34.197	

Şekil 7.36. 1475°C 1saat N<sub>2</sub>-3saat Ar atmosferinde sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC tozu EDS % ağırlık oranları

SEM Görüntüsü		Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.
<b>1. Nokta</b>						
	C	Ka	9.83	1.983	24.646	
	N	Ka	1.55	0.788	3.840	
	O	Ka	6.01	1.550	4.566	
	Si	Ka	902.90	19.004	66.948	
<b>2. Nokta</b>						
C	Ka	9.39	1.938	26.299		
O	Ka	6.84	1.655	5.392		
Si	Ka	848.52	18.422	68.309		
<b>3. Nokta</b>						
C	Ka	8.34	1.826	21.251		
O	Ka	10.35	2.035	6.601		
Si	Ka	1,053.65	20.528	72.148		

Şekil 7.37. 1475°C 2saat N<sub>2</sub>-2saat Ar atmosferinde sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC tozu EDS % ağırlık oranları

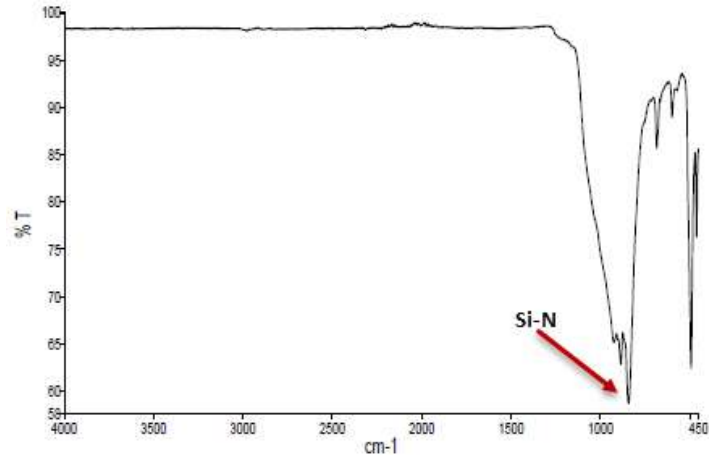
SEM Görüntüsü		Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.
<b>1. Nokta</b>						
	C	Ka	17.77	2.665	21.391	
	N	Ka	20.09	2.834	27.312	
	O	Ka	9.19	1.917	7.214	
	Si	Ka	723.52	17.008	44.082	
<b>2. Nokta</b>						
C	Ka	11.87	2.179	11.247		
N	Ka	40.00	4.000	30.892		
O	Ka	17.60	2.653	9.241		
Si	Ka	1,135.19	21.306	48.620		
<b>3. Nokta</b>						
C	Ka	2.53	1.006	5.064		
N	Ka	22.13	2.975	28.016		
O	Ka	4.29	1.310	3.347		
Si	Ka	986.72	19.865	63.572		
<b>4. Nokta</b>						
C	Ka	26.85	3.277	22.919		
N	Ka	28.07	3.350	29.637		
O	Ka	11.36	2.132	7.349		
Si	Ka	829.14	18.210	40.096		
<b>5. Nokta</b>						
C	Ka	32.92	3.627	23.393		
N	Ka	32.99	3.631	30.919		
O	Ka	15.45	2.485	9.300		
Si	Ka	807.16	17.962	36.388		

Şekil 7.38. 1475°C 3 saat N<sub>2</sub>-1 saat Ar atmosferinde sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC tozu EDS % ağırlık oranları

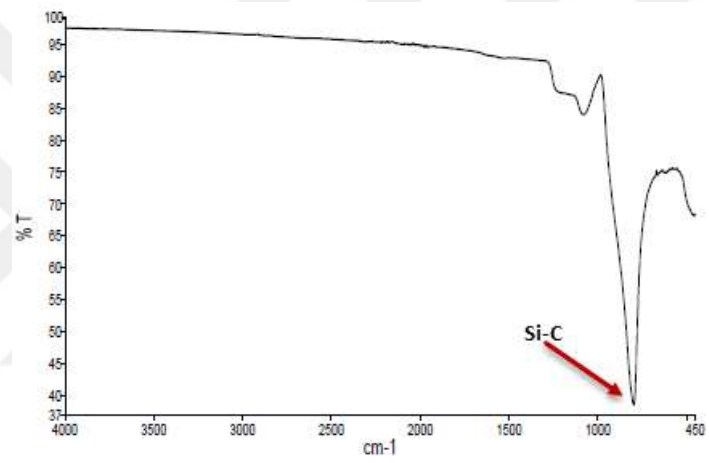
<u>Dene</u>	<u>SEM</u>	<u>Silisyum</u>	<u>Karbon</u>	<u>Oksijen</u>	<u>Azot</u>
1475°C 1 saat N <sub>2</sub> 3 saat Ar					----
1475°C 2 saat N <sub>2</sub> 2 saat Ar					----
1475°C 3 saat N <sub>2</sub> 1 saat Ar					

Şekil 7.39. 1475°C farklı atmosferlerde sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC tozuna ait EDS mapping görüntüleri

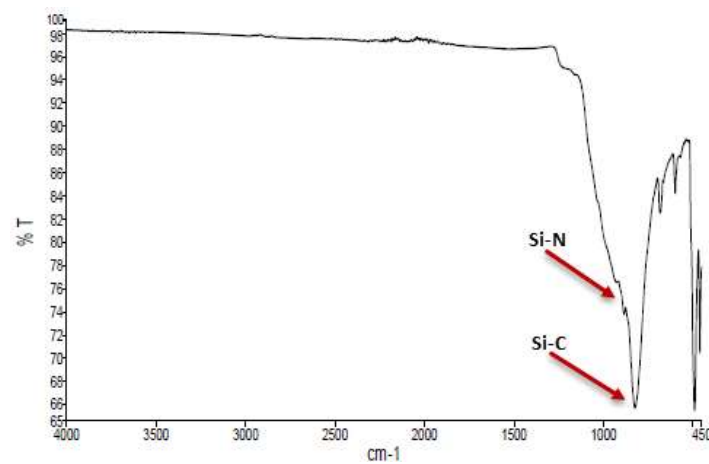
Şekil 7.40.'da 1450°C'de 4 saat süre ile reaksiyona giren Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'e ait FITR sonucu verilmiştir. FTIR sonucuna göre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üretimi amacıyla 1450°C'de 4 saat süreyle sentezlenen KTİN ürünü tozun Si ve N arasındaki bağın pik yüksekliği ile karakterize edilmiş ve yapıda başka bir bağda görülmediğinden saf Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> olduğu ortaya konmuştur. Si-N arasındaki bandı 1040 cm<sup>-1</sup>'dir. Si-O bağlarının absorpsiyon bant karakteri 1136, 891 ve 616 cm<sup>-1</sup>'dir. Banttaki bu değişim kısmi olarak Si-O bağlarının kırılarak yerlerine Si-N bağları oluşumu sonucu bant değerinde değişiklik görülmesi yapıda Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oluşumunu göstermektedir. Aynı şekilde 7.42.'de verilen 1475°C'de 4 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait FITR sonucunda da Si-C bağlarının oluşumu yapıdaki SiC dönüşümünü göstermektedir. Şekil 7.43.'de 1475°C 3 saat N<sub>2</sub>-1 saat Ar atmosferinde reaksiyona giren Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC'e ait FITR sonucu verilmiştir. Farklı atmosfer sürelerinde yapılan deneylerde 3 saat N<sub>2</sub>-1 saat Ar atmosferinde yapılan deneyin XRD sonucuna göre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün gözle görülür bir artış olduğu görülmektedir. Bu deneye ait verilen FTIR sonucunda parmak izi bölgesinde Si-N ve Si-C bağlarının oluşumu görülmektedir. Ravindra Rajaro ve ark. tarafından yapılan çalışma da atık otomatik lastikleri kullanılarak Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC kompozit toz sentezini gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen tozlara uygulanan FTIR analizinde 840 cm<sup>-1</sup> bandında Si-C bağı 1050 cm<sup>-1</sup> bandında Si-N bağ pikini vermektedir. Şekil 7.42.'deki sonuçlar Ravindra Rajaro ve ark. yaptığı çalışmaya paralellik göstermektedir.



Şekil 7.40. 1450°C'de 4 saat süre ile reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ait FITR sonucu

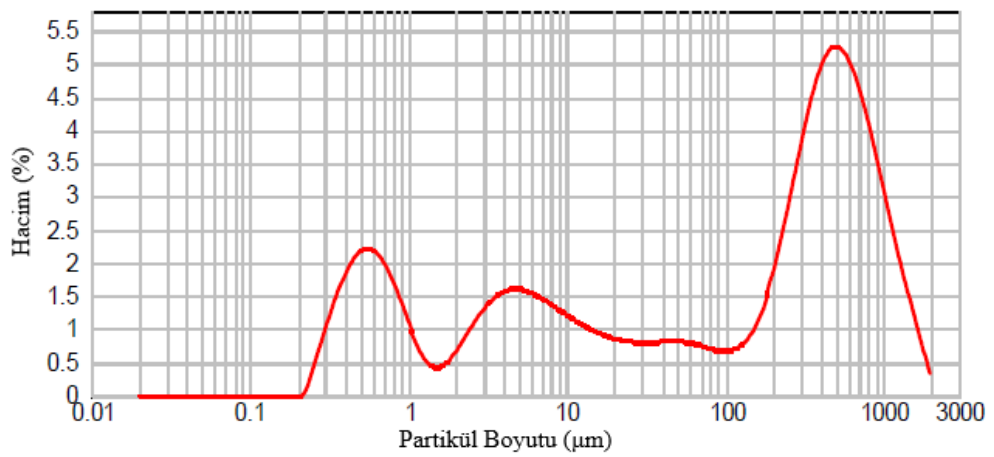
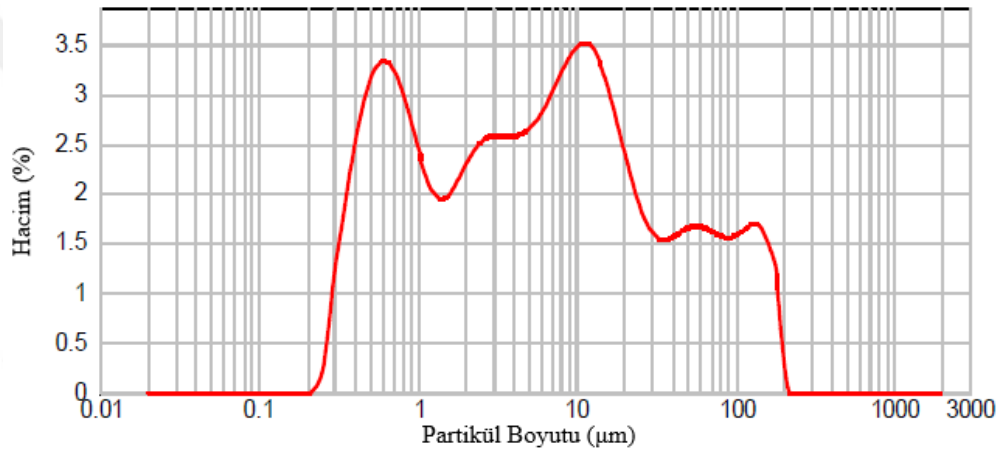
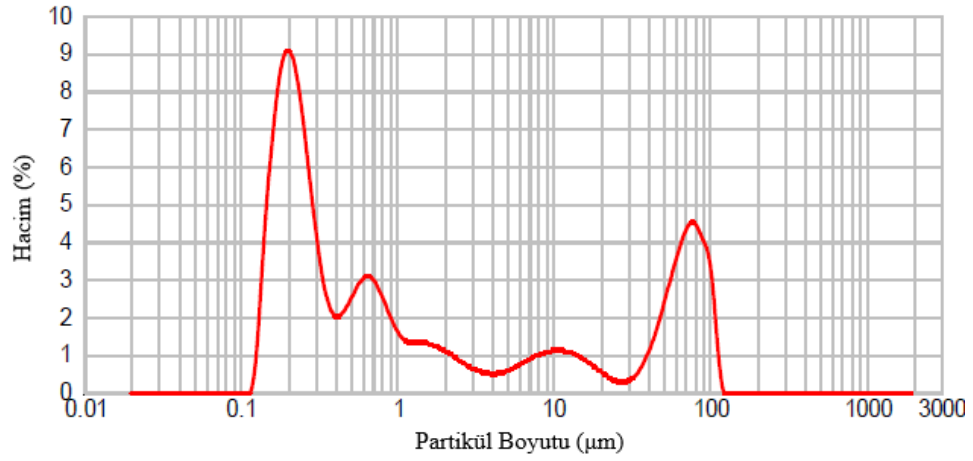


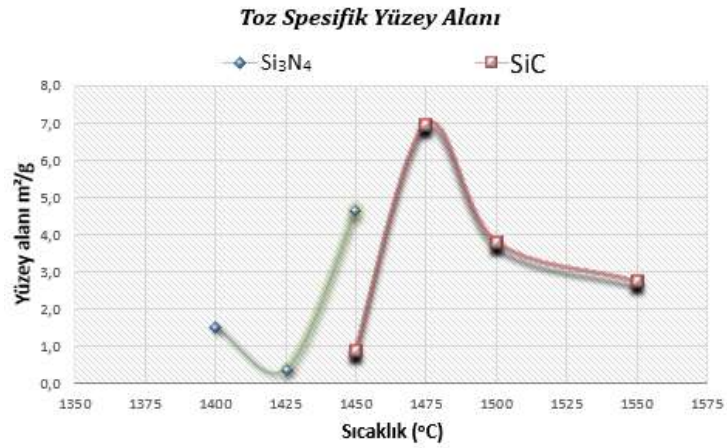
Şekil 7.41. 1475°C'de 4 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait FITR sonucu



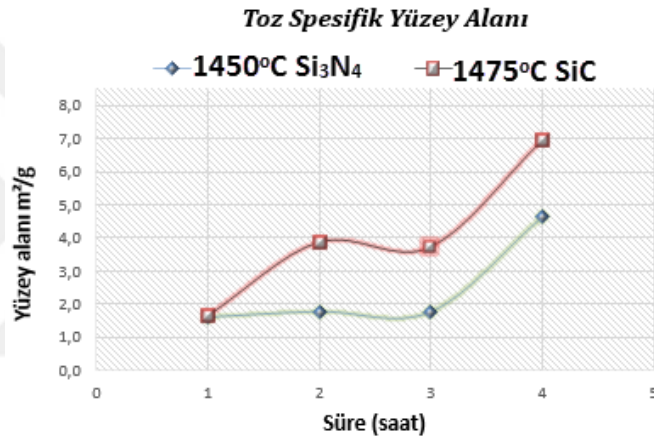
Şekil 7.42. 1475°C'de 3 saat  $\text{N}_2$ -1 saat Ar atmosferinde reaksiyona giren  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 'e ait FITR sonucu

Şekil 7.43.'de 1475°C 1 saat N<sub>2</sub>-3 saat Ar atmosferinde sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC tozuna ait toz boyut analiz sonuçları verilmiştir. Ortalama tane boyutunun 0,1-100 µm arasında değiştiği ve fakat ağırlıklı olarak tozların 0,1, 1 ve 100 µm boyut aralığında olduğu görülmektedir. Şekil 7.44.'de 1475°C 2 saat N<sub>2</sub>-2 saat Ar atmosferinde sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC tozuna ait toz boyut analiz sonuçları verilmiştir. Yapılan tane boyut analizine göre toz boyutunun 0,1 ve 100 µm arasında dağıldığını fakat ağırlıklı olarak toz boyutunun 0,1, 1 ve 10 µm arasında olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 7.45.'de 1475°C 3 saat N<sub>2</sub>-1 saat Ar atmosferinde sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC tozuna ait toz boyut analiz sonuçları verilmiştir. 1475°C 3 saat N<sub>2</sub>-1 saat Ar atmosferinde sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC tozlarının tane boyut dağılımı 0,1 ile 2000 µm arasında geniş bir aralıkta değiştiği görülmektedir. Toz boyutunun ağırlıklı olarak 0,5, 5 ve 500 µm civarında dağıldığı fakat hacimce en yüksek yoğunluğun 500 µm civarında olduğu görülmektedir. Toz boyut ölçümlerine göre artan azot atmosfer süresi ile ortalama tane boyutu dağılımında artış gözlenmiştir. Şekil 7.44.'de farklı sıcaklıklarda 4 saat süre ile sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiC tozlarına ait spesifik yüzey alanı ölçümleri verilmiştir. 1450°C'de reaksiyona giren Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün spesifik yüzey alanı yüksektir. 1400 ve 1450°C'de sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tozlarındaki spesifik yüzey alanının daha düşük olması bu sıcaklıklarda dönüşümün kısmı olarak gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. SiC için ise en yüksek spesifik yüzey alanını ölçümü yapılan sıcaklık 1475°C'dir. SiC sentezinde artan sıcaklık ile spesifik yüzey alanında azalma olduğu gözlenmiştir. Şekil 7.47.'de 1450°C 1, 2, 3 ve 4 saat süre ile sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve 1475°C'de 1, 2, 3 ve 4 saat süre ile reaksiyona giren SiC'e ait spesifik yüzey alanı ölçümleri verilmiştir. Artan reaksiyon süresi ile hem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün hemde SiC'ün spesifik yüzey alanında artış olduğu görülmektedir. Şekil 7.48.'de 1475°C'de farklı atmosferlerde reaksiyonu gerçekleştirilen tozlara ait spesifik yüzey alanı ölçümleri verilmiştir. Artan argon atmosfer süresi ile tozların spesifik yüzey alanında azalma olduğu görülmüştür.

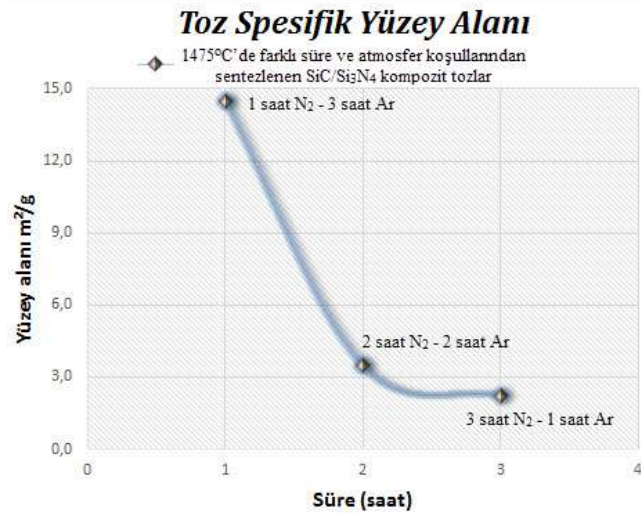




Şekil 7.46. Farklı sıcaklıklarda 4 saat süre ile sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiC tozlarına ait spesifik yüzey alanı



Şekil 7.47. 1450°C'de 1, 2, 3 ve 4 saat süre ile sentezlenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve 1475°C'de 1, 2, 3 ve 4 saat süre ile sentezlenen SiC tozlarına ait spesifik yüzey alanı



Şekil 7.48. 1475°C'de farklı atmosferlerde reaksiyonu gerçekleştirilen tozlara ait spesifik yüzey alanı ölçümleri

## BÖLÜM 8. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 8.1. Sonuçlar

Bu çalışmada başlangıç malzemesi olarak kullanılan silika ( $\text{SiO}_2$ ) ve karbon karışımının karbotermal indirgeme yöntemi ile  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , SiC ve  $\text{Si}_3\text{N}_4$  toz karışımı sentezlenmiştir. Çalışmanın birinci kısmında karbotermal indirgeme ve nitrüleme (KTİN) yöntemi ile yüksek safiyette  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  sentezi gerçekleştirilmiş ve  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sentezine etki eden parametrelerden zaman ve sıcaklığın reaksiyon üzerinde etkisi incelenmiştir. Mevcut tez çalışmasında geliştirilmiş ön hazırlık prosesi kullanılarak  $1450^\circ\text{C}$ 'de 3 saatte %100  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  üretimi gerçekleştirilmiştir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  toz sentezi üzerine çalışmalar yapan Raşit Koç ve ark. benzer bir proses ile  $1500^\circ\text{C}$ 'de yaptıkları çalışmada %100  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  dönüşümü gerçekleştirilememiştir. Oysa mevcut tez çalışmasında  $50^\circ\text{C}$  daha düşük sıcaklıkta ve daha yüksek  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  dönüşüm oranında toz sentezi gerçekleştirilmiştir. Hyung Il Won ve ark. yaptığı çalışmada yanma sentezi ile tuz içerikli başlangıç malzemesi ile yüksek (%90)  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  toz sentezi gerçekleştirmişlerdir. Fakat tez çalışmasında  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  oranı yüksek tozların daha basit olarak sentezlendiği görülmektedir. Eilas Fagury Neto ve ark. yaptığı çalışmada mikrodalga ısıtma ile prinç kabuğundan seri şekilde  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sentezini gerçekleştirmiş fakat bir miktar SiC oluşumu gözlenmiştir. Mevcut tezde kullanılan KTİN prosesi sıcaklık ve sürenin kontrol edilebilmesi açısından avantaj sağlamaktadır. Kai Chen ve ark yaptığı çalışmada yine KTİN yöntemi kullanmış ve başlangıç malzemesi içine %2.5 ağırlıkça FeO empürite ilave edilerek dönüşüm üzerinde ki etkileri incelenmiştir. Dönüşümün tam olarak gerçekleşmesi için  $1500\text{-}1600^\circ\text{C}$  arasında KTİN prosesini gerçekleştirmiş fakat elde ettikleri ürünün faz analizleri yapıldığında  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-SiC}$  fazları elde etmişlerdir. Hem faz açısından hem safiyet açısından mevcut tezin çalışması çok daha yüksek özellikli bir ürün ortaya koyduğu açıktır. Ticari olarak en bilinen  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  tozlarından olan UBE  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  bile maksimum %95 oranında  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  içeriğine

ulaşabilmiştir. Buda bu çalışmanın proses gelişimi ve ürün açısından orijinalliğini ve yenilikçi yönünü güçlendirmektedir. Ayrıca deneysel çalışmalar sonucu elde edilen tozların morfolojisi UBE firmasından temin edilen tozlar ile kıyaslandığı takdirde yapıda büyük oranda fiberlerin hakim olduğu ve sert  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> içeriğinin fazla olması çalışmanın sunduğu bir diğer avantajdır. Juntong Huang ve ark. yaptığı çalışmada 1300-1350°C sıcaklıkta  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nano boyutlu fiber yapılar in-situ olarak büyütülmüş fakat bu çalışmada başlangıç malzemesine %10 oranında kobalt ilave edilmiştir. Bu bakımdan mevcut tez daha ekonomik olarak Juntong Huang ve ark. yaptığı çalışmaya alternatif oluşturmaktadır. Nuray Karakuş ve ark. yapmış olduğu çalışmada 1475°C'de 3 saat sentezleme sonrasında da fiberimsi tanelerin yapıyı domine etmediği ve  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fazlarını içeren tek fazlı olmayan bir yapı elde edildiği görülmektedir. Ayrıca başlangıç malzemesine ilave edilen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empüresi sebebiyle çeşitli ara fazların oluştuğu XRD analizinde görülmüştür. Mevcut tez bir çok açıdan avantaj sağlamakla birlikte tozların preslenip sentezlenmesi sırasında, toz morfolojisinden dolayı yoğun parçalar elde edilememektedir. Çalışmanın ikinci kısımda karbotermal indirgeme ve karbürleme (KİK) yöntemi ile SiC sentezi ve bu reaksiyona etki eden parametrelerden sıcaklık ve zaman incelenmiştir. SiC sentezi üzerine Biljana Babic ve ark. yaptığı çalışmada KİK prosesi ile 1200°C'de SiC sentezi gerçekleştirilmiş fakat kullanılan başlangıç malzemelerinin kimyasal olarak zararlı olması prosesini verimini düşürmektedir. Mevcut tezde kullanılan başlangıç malzemelerinin çevreye zararının olmaması prosesinin avantajı olarak söylenebilir. Yine Bibi Malmal Moshtaghioun ve ark. yaptığı çalışmada KİK prosesi ile SiC sentezi 1450°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Fakat bu çalışma öncesinde başlangıç uzun süreli öğütme işlemine tabi tutulan tozlar, reaksiyon sonrası yapıda çeşitli demirli empüritelere neden olmuştur. Tez çalışmasında optimize edilen öğütme koşulları sayesinde elde edilen ürün de kontamasyonla karşılaşılmaştır. Çalışmanın üçüncü kısmında karbotermal indirgeme ve nitrürleme/karbürleme yöntemi ile sabit sıcaklıkta farklı sürelerde farklı atmosferlere tabi tutulan çift fazlı Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC kompozit toz karışımı sentezi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmaların birinci kısmından alınan sonuçlara göre 2lt/dk azot akış hızında Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sentezi için kritik sıcaklık 1450°C ve kritik süre 3 saattir. Tozların öğütülmüş olması tek fazlı Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> yapının oluşumuna katkı sağlamaktadır. Çalışmaların ikinci kısmında 2lt/dk argon akış hızında SiC sentezi için gerekli kritik

sıcaklık 1475°C ve süre 3 saat olarak bulunmuştur. Çalışmaların üçüncü kısmında  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  çift fazla kompozit toz sentezi için 1475°C'de 2lt/dk akış hızında 3 saat azot atmosferi/1 saat argon atmosferi  $\text{Si}_3\text{N}_4$  içeren kompozit karışım için kritik değerlerdir. Yapılan literatür taramasında da  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozit toz yöntemini çeşitli yöntemler ile sentezleyen araştırmacılar mevcuttur. Bunlardan bir tanesi olan Leon Shaw ve ark.  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozit toz sentezini yüksek enerji değirmeni ile gerçekleştirmiş fakat uzun süre tungsten karbür kaplı değirmen içerisinde kalan tozlar da tungsten kontaminasyonu görülmüştür. Mevcut tez de öğütme reaksiyon sıcaklığının ve süresinin düşürülmesi adına kısa tutulmuş fakat tozların kontamine olmaması için optimum şartlarda ve aşamalı olarak yapılmıştır. Bu sebeple daha saf tozlar sentezlenmiştir. Daniel Carroll ve ark. tarafından yapılan çalışmada  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozit toz sentezi silika ve karbon başlangıç malzemesine ilave edilen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  çekirdekleştirici ile gerçekleştirilmiştir. Bu tez de silika ve karbon dışında başka bir kullanılan başlangıç malzemesi yoktur. Buda mevcut çalışmaya ekonomik olarak bir avantaj sağlamaktadır. Mahmoud Zawrah ve ark. yaptığı çalışmada atık malzemelerin ekonomik olarak  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  kompozit tozlara 1550°C'de sentezi gerçekleştirilmiştir. Yine mevcut tez de kullanılan sıcaklık Mahmoud Zawrah ve ark. yaptığı çalışmaya göre avantaj sağlamaktadır.

## 8.2. Öneriler

1.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sentezinde reaksiyon kinetiğinin daha iyi anlaşılması için farklı azot debilerinde, ara reaksiyon süreleri ve reaksiyon sıcaklıklarındaki dönüşümü incelenebilir.
2. SiC dönüşümü için sıcaklık ve süre skalası bu çalışmada kullanılan değerlerin arasındaki değerler göre tekrarlanabilir.
3.  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  çift farklı kompozit toz sentezi deneyleri, 8 saatlik süre için farklı atmosfer koşullarına göre yeniden tasarlanabilir.
4. Bütün reaksiyonlar için ara sıcaklık ve süre değerlerindeki kütle ölçümleri ile dönüşüm kinetiği matematiksel olarak formülize edilebilir.
5. Fırında gerçekleştirilecek modifikasyon ile reaksiyon süresince anlık olarak kütle ölçümü gerçekleştirilebilir.

6. Farklı boyuttaki başlangıç tozlarının karbotermal reaksiyon üzerindeki etkisi, atmosfer, sıcaklık ve zaman parametrelerine göre incelenebilir.
7. Üretilen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  çift fazlı kompozit tozların farklı yöntemler ile yoğun malzemeler haline dönüşümü gerçekleştirilebilir.



## KAYNAKLAR

- [1] W. D. J. Callister, Fundamentals of Materials Science and Engineering. 2001.
- [2] A. E. Geçkinli, İleri Teknoloji Seramikler. İstanbul: İTÜ Matbaası, 1991.
- [3] G. Genç, “Kuartz Mineralinden Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme Yöntemi İle  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Üretimi ve Sinterlenmesi,” Sakarya Üniversitesi, 2007.
- [4] H. Arık, “Sepiyolitten Karbo-Termal İndirgeme ve Nitrürleme Yoluyla Silisyum Nitrür ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) Seramik Tozu Üretimi Parametrelerinin Araştırılması,” Gazi Üniversitesi, Ankara, 1996.
- [5] M. Bengisu, Seramik Bilimi ve Mühendisliği. KKTC: Nobel Yayın.
- [6] F. Çalışkan, “Çanakkale Kaolen Kil Mineralinin Teknoloji Seramiğe Dönüşüm Potansiyelinin İncelenmesi,” Sakarya Üniversitesi, 2005.
- [7] F. Çalışkan, A. Demir, and Z. Tatlı, “Fabrication of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  preforms from  $\text{Si}_3\text{N}_4$  produced via CRN technique,” J. Porous Mater., vol. 20, no. 6, pp. 1501–1507, 2013.
- [8] X. Mei Hou, K. C. Chou, X. Jun Hu, and H. lei Zhao, “A new measurement and treatment for kinetics of isothermal oxidation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,” J. Alloys Compd., vol. 459, no. 1–2, pp. 123–129, 2008.
- [9] N. Karakuş, A. Osman Kurt, C. Duran, C. Öztürk, and H. Özkan Toplan, “Sintering behaviour of silicon nitride powders produced by carbothermal reduction and nitridation,” Adv. Powder Technol., vol. 24, no. 3, pp. 697–702, 2013.
- [10] E. Fagury Neto and R. H. G. A. Kiminami, “Synthesis of silicon nitride by conventional and microwave carbothermal reduction and nitridation of rice hulls,” Adv. Powder Technol., vol. 25, no. 2, pp. 654–658, 2014.
- [11] Z. Taşlıçukur, “ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  Kompozitlerin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Prosesi İle Üretimi ve Karakterizasyonu,” Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [12] A. Köhler, T. Schlothauer, C. Schimpf, V. Klemm, M. Schwarz, G. Heide, D. Rafaja, and E. Kroke, "The role of oxygen in shockwave-synthesized  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  material," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 12, pp. 3283–3288, 2015.
- [13] M. Herrmann and J. Schilm, "Shape dependence of corrosion kinetics of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics in acids," *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 2, pp. 797–802, 2009.
- [14] J. Schilm, M. Herrmann, and G. Michael, "Kinetic study of the corrosion of silicon nitride materials in acids," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, no. 4, pp. 577–584, 2003.
- [15] C. Şahin, " $\text{Si}_3\text{N}_4$  Matriksli SiC Kompozitlerinin Sinterlenmesinde C veya SiC İlavesinin Etkisi," Yıldız Teknik Üniversitesi, 2010.
- [16] J. Huang, S. Zhang, Z. Huang, M. Fang, Y. Liu, and K. Chen, "Co-catalyzed nitridation of silicon and in-situ growth of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanorods," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 7 Part B, pp. 11063–11070, 2014.
- [17] J. Ding, H. Zhu, G. Li, C. Deng, and Z. Chai, "Catalyst-assisted synthesis of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  in molten salt," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 2, pp. 2892–2898, 2016.
- [18] H. Øvregård, "Silicon for silicon nitride based products," Norwegian University of Science and Technology, 2013.
- [19] A. O. Kurt, "Effects of precursors on the synthesis of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powders formed by carbothermal reduction-nitridation of Sepiolite," UMITS/University of Manchester, 1998.
- [20] L. A. Genova, V. A. Izhevskiy, and J. C. Bressiani, "Effect of processing variables on synthesis of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  particles," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 1, pp. 295–301, 2008.
- [21] M. Herrmann, I. Schulz, and I. Zalite, "Materials based on nanosized  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  composite powders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 12, pp. 3327–3335, 2004.
- [22] P. Kroll, "First-Principles Lattice Dynamics Calculations of the Phase Boundary Between  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  at Elevated Temperatures and Pressures First-Principles Lattice Dynamics Calculations of the," vol. 39, 2008.
- [23] Z. Huang, Z. Wang, F. Chen, Q. Shen, and L. Zhang, "Band structures and optical properties of Al-doped  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ : theoretical and experimental studies," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 2, pp. 3681–3686, 2016.

- [24] X. Fu, N. Zhu, and Z. Peng, "One-step synthesis and characterization of tree-like branched  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  nano/submicron-structures by pyrolysis of a polymer precursor," *Solid State Sci.*, vol. 14, no. 9, pp. 1267–1272, 2012.
- [25] F. Chen, Y. Li, W. Liu, Q. Shen, L. Zhang, Q. Jiang, E. J. Lavernia, and J. M. Schoenung, "Synthesis of  $\alpha$ -silicon nitride single-crystalline nanowires by nitriding cryomilled nanocrystalline silicon powder," *Scr. Mater.*, vol. 60, no. 9, pp. 737–740, 2009.
- [26] N. Zhu, Z. Peng, C. Wang, Z. Fu, and H. Miao, "Preparation and characterization of bundled one-dimensional  $\text{Si}_3\text{N}_4$  single-crystalline nanowires by catalytic pyrolysis of a polymer precursor," *Solid State Sci.*, vol. 11, no. 6, pp. 1094–1097, 2009.
- [27] Q. Wang, Q. Cui, P. Zhu, Y. Jin, J. Hao, and J. Zhang, "Epitaxial growth of asymmetric  $\alpha$ -silicon nitride nanocombs," *Mater. Res. Bull.*, vol. 45, no. 7, pp. 888–891, 2010.
- [28] H. Schmidt, W. Gruber, G. Borchardt, M. Bruns, M. Rudolphi, and H. Baumann, "Thermal stability and crystallization kinetics of sputtered amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films," *Thin Solid Films*, vol. 450, no. 2, pp. 346–351, 2004.
- [29] Q. Wang, W. Gao, L. Shan, J. Zhang, Y. Jin, R. Cong, and Q. Cui, "One-step growth of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  stembranch featured nanostructures: Morphology control by VS and VLS mode," *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 9, pp. 2553–2558, 2011.
- [30] H. Ji, Z. Huang, K. Chen, W. Li, Y. Gao, M. Fang, Y. gai Liu, and X. Wu, "Synthesis of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder with tunable  $\alpha/\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  content from waste silica fume using carbothermal reduction nitridation," *Powder Technol.*, vol. 252, pp. 51–55, 2014.
- [31] H. A. Selahattin Kadir, "Sepiyolitten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e Dönüşüm Mekanizmaları," *J. Eng. Environ. Sci.*, vol. 23, pp. 287–298, 1999.
- [32] M. F. Zawrah, M. a Zayed, and M. R. K. Ali, "Synthesis and characterization of SiC and SiC/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  composite nano powders from waste material.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 227–228, pp. 250–6, 2012.
- [33] A. C. Lee, H.-H. Lu, H.-T. Lin, P. Šajgalík, D.-F. Lii, P. K. Nayak, C.-Y. Chen, and J.-L. Huang, "Nanopowder processing of ultrafine  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with improved wear resistance," *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 3, pp. 4–10, 2014.
- [34] M. H. Bocanegra-Bernal and B. Matovic, "Dense and near-net-shape fabrication of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 500, no. 1–2, pp. 130–149, 2009.

- [35] F. Wang, X. Qin, G. Jin, and X. Guo, "Temperature-controlled synthesis of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanomaterials via direct nitridation of Si powders," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 42, no. 8, pp. 2033–2035, 2010.
- [36] R. Koc and S. Kaza, "Synthesis of  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  from Carbon Coated Silica by Carbothermal Reduction and Nitridation," vol. 2219, no. 98, pp. 3–9, 1998.
- [37] A. Ortega, M. D. Alcalá, and C. Real, "Carbothermal synthesis of silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ): Kinetics and diffusion mechanism," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 195, no. 1–3, pp. 224–231, 2008.
- [38] J. F. Yang, S. Y. Shan, R. Janssen, G. Schneider, T. Ohji, and S. Kanzaki, "Synthesis of fibrous  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  structured porous ceramics using carbothermal nitridation of silica," *Acta Mater.*, vol. 53, no. 10, pp. 2981–2990, 2005.
- [39] F. Çalışkan, Z. Tatlı, A. Demir, and A. O. Kurt, "Sintering Potential of  $\beta\text{-SiAlON}$  Powders Synthesised Via Carbo-Nitriding of Kaolin," *Engineering*, pp. 344–348, 2007.
- [40] K. Chen, Z. Huang, Y. G. Liu, M. Fang, J. Huang, and Y. Xu, "Synthesis of  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  powder from quartz via carbothermal reduction nitridation," *Powder Technol.*, vol. 235, pp. 728–734, 2013.
- [41] A. Vuckovic, S. Boskovic, B. Matovic, M. Vlajic, and V. Krstic, "Effect of  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  seeds on densification and fracture toughness of silicon nitride," *Ceram. Int.*, vol. 32, no. 3, pp. 303–307, 2006.
- [42] Z. R. J. (Oregon S. University), "Kinetic Study on the Production of Silicon Nitride by direct Nitridation of Silicon in a Fluidized Bed: Experiment and Modeling," 1995.
- [43] W. Guo, J. Yu, M. Xiong, S. Wu, and H. Lin, "High-toughness  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  -doped  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics by seeding," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 5, pp. 6495–6499, 2016.
- [44] Simon J.P. Durham, "Carbothermal Reduction Of Silica To Silicon Nitride Powder," McGill University, 1989.
- [45] R. A. Bauer., R. Smulders., E. R. Geus., P. J. Van Der Put., J. G. M. Becht., and J. Schoonman., Laser Vapor Phase Synthesis of Submicron Silicon and Silicon Nitride Powders from Halogenated Silanes, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 9[7-8] pp 949-956 (1988).
- [46] Y. Liang, F. Zheng, Q. Xian, and R. Zhou, "High-yield laser-synthesis of Si-based nanopowders," *Powder Technol.*, vol. 137, no. 1–2, pp. 29–33, 2003.

- [47] O. Tapaszto, P. Kun, F. Weber, G. Gergely, K. Balazsi, J. Pfeifer, P. Arato, A. Kidari, S. Hampshire, and C. Balazsi, "Silicon nitride based nanocomposites produced by two different sintering methods," *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 8, pp. 3457–3461, 2011.
- [48] F. Chen, Q. Shen, F. Yan, and L. Zhang, "Spark plasma sintering of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics with MgO-AlPO<sub>4</sub> as sintering additives," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 107, no. 1, pp. 67–71, 2008.
- [49] M. Khajelakzay, S. R. Bakhshi, G. H. Borhani, and M. Ramazani, "Synthesis and spark plasma sintering of the  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanopowder," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 13, pp. 14867–14872, 2016.
- [50] H. B. Jin, M. S. Cao, Y. X. Chen, J. T. Li, and S. Agathopoulos, "The influence of mechanochemical activation on combustion synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 5, pp. 1267–1271, 2008.
- [51] J. Yang, L. Han, Y. Chen, G. Liu, Z. Lin, and J. Li, "Effects of pelletization of reactants and diluents on the combustion synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder," *J. Alloys Compd.*, vol. 511, no. 1, pp. 81–84, 2012.
- [52] H. I. Won, C. W. Won, H. H. Nersisyan, and K. S. Yoon, "Salt-assisted combustion synthesis of silicon nitride with high  $\alpha$ -phase content," *J. Alloys Compd.*, vol. 496, no. 1–2, pp. 656–659, 2010.
- [53] Y.-X. Chen, J.-T. Li, and J.-S. Du, "Cost effective combustion synthesis of silicon nitride," *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 6, pp. 1598–1606, 2008.
- [54] A. L. Hector, "Synthesis and processing of silicon nitride and related materials using preceramic polymer and non-oxide sol-gel approaches," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 323, pp. 120–137, 2016.
- [55] C. Giordano and M. Antonietti, "Synthesis of crystalline metal nitride and metal carbide nanostructures by sol-gel chemistry," *Nano Today*, vol. 6, no. 4, pp. 366–380, 2011.
- [56] F. Wang, G. Q. Jin, and X. Y. Guo, "Sol-gel synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanowires and nanotubes," *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 3, pp. 330–333, 2006.
- [57] Y. Cai, X. Li, and J. Dong, "Microstructure and mechanical properties of porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> ceramics fabricated by a process combining carbothermal reduction and sol-gel infiltration-sintering," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 601, pp. 111–115, 2014.

- [58] C. Wang, H. Wang, X. Fan, J. Zhou, H. Xia, and J. Fan, "Fabrication of dense  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based ceramic coating on porous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 6, pp. 1743–1750, 2015.
- [59] H. L. Hu, Y. P. Zeng, Y. F. Xia, D. X. Yao, and K. H. Zuo, "High-strength porous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics prepared by freeze casting and silicon powder nitridation process," *Mater. Lett.*, vol. 133, no. 1295, pp. 285–288, 2014.
- [60] R. Wu, K. Zhou, C. Y. Yue, J. Wei, and Y. Pan, "Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 72, pp. 1–60, 2015.
- [61] W. Wesch, "Silicon carbide: synthesis and processing," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.*, vol. 116, pp. 305–321, 1996.
- [62] M. D. Akarsu., "SiC Esaslı Seramiklerin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi İle Üretimi Ve Karakterizasyonu," İstanbul Teknik Üniversitesi., 2015.
- [63] S. Dhage, H. C. Lee, M. S. Hassan, M. S. Akhtar, C. Y. Kim, J. M. Sohn, K. J. Kim, H. S. Shin, and O. B. Yang, "Formation of SiC nanowhiskers by carbothermic reduction of silica with activated carbon," *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 2, pp. 174–176, 2009.
- [64] T. W. Cheng and C. W. Hsu, "A study of silicon carbide synthesis from waste serpentine," *Chemosphere*, vol. 64, no. 3, pp. 510–514, 2006.
- [65] B. M. Moshtaghioun, A. Monshi, M. H. Abbasi, and F. Karimzadeh, "A study on the effects of silica particle size and milling time on synthesis of silicon carbide nanoparticles by carbothermic reduction," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 29, no. 6, pp. 645–650, 2011.
- [66] B. M. Moshtaghioun, R. Poyato, F. L. Cumbreira, S. de Bernardi-Martin, A. Monshi, M. H. Abbasi, F. Karimzadeh, and A. Dominguez-Rodriguez, "Rapid carbothermic synthesis of silicon carbide nano powders by using microwave heating," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 8, pp. 1787–1794, 2012.
- [67] G. W. Meng, Z. Cui, L. D. Zhang, and F. Phillipp, "Growth and characterization of nanostructured  $\beta$ -SiC via carbothermal reduction of  $\text{SiO}_2$  xerogels containing carbon nanoparticles," *J. Cryst. Growth*, vol. 209, no. 4, pp. 801–806, 2000.
- [68] D. Chaira, B. K. Mishra, and S. Sangal, "Synthesis and characterization of silicon carbide by reaction milling in a dual-drive planetary mill," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 460–461, pp. 111–120, 2007.

- [69] A. Najafi, F. G. Fard, H. R. Rezaie, and N. Ehsani, "Synthesis and characterization of SiC nano powder with low residual carbon processed by sol-gel method," *Powder Technol.*, vol. 219, pp. 202–210, 2012.
- [70] Z. Omidi, A. Ghasemi, and S. R. Bakhshi, "Synthesis and characterization of SiC ultrafine particles by means of sol-gel and carbothermal reduction methods," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 4, pp. 5779–5784, 2015.
- [71] H.-P. Martin, R. Ecke, and E. Müller, "Synthesis of nanocrystalline silicon carbide powder by carbothermal reduction," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, no. 12, pp. 1737–1742, 1998.
- [72] B. Babić, D. Bučevac, A. Radosavljević-Mihajlović, A. Došen, J. Zagorac, J. Pantić, and B. Matović, "New manufacturing process for nanometric SiC," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 9, pp. 1901–1906, 2012.
- [73] L. . Shaw, Z.-G. Yang, and R.-M. Ren, "Synthesis of nanostructured Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC composite powders through high energy reaction milling," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 244, no. 1, pp. 113–126, 1998.
- [74] J. Prakash, R. Venugopalan, B. M. Tripathi, S. K. Ghosh, J. K. Chakravartty, and A. K. Tyagi, "Chemistry of one dimensional silicon carbide materials: Principle, production, application and future prospects," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 43, no. 3, pp. 98–122, 2015.
- [75] J.-H. Eom, Y.-W. Kim, and S. Raju, "Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review," *Integr. Med. Res.*, vol. 1, no. 3, pp. 220–242, 2013.
- [76] J. Ding, H. Zhu, C. Deng, G. Li, K. Wang, and J. Liu, "Preparation and characterisation of porous biomorphic SiC/C ceramic from molten salt," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 9, pp. 11539–11545, 2015.
- [77] NASA, "Silicon Carbide (SiC) Fiber-Reinforced SiC Matrix Composites," *NASA Technol. Transf. Progr.*
- [78] K. Niihara, "New Design Concept of Structural Ceramics," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 99, no. 1154, pp. 974–982, 1991.
- [79] M. Kašiarová, P. Tatarko, P. Burik, J. Dusza, and P. Šajgalík, "Thermal shock resistance of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC ceramics with rare-earth oxide sintering additives," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 14, pp. 3301–3308, 2014.

- [80] D.-S. C. Chang-Sam Kim ,\*, Yoon-Suk Oh, Woo-Seok Cho, Dae-Soon Lim, "In situ fabrication of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC nanocomposite using a commercial polymer," *J. Alloys Compd.*, vol. 274, pp. 229–233, 1998.
- [81] S. Dong, D. Jiang, S. Tan, and J. Guo, "Preparation and characterization of nano-structured monolithic SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>= SiC composite by hot isostatic pressing," vol. 6, pp. 6–9, 1997.
- [82] Y. Li, X. Zhu, Y. Zhai, J. Wang, W. Xue, J. Chen, and J. Sun, "Research on High Performance Fe<sub>3</sub>Si- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC Composite Used for Blast Furnace," pp. 1–5, 2012.
- [83] N. L. Hecht, D. E. Mccullum, and G. G. A, "Investigation of Selected Silicon Nitride and Silicon Carbide Ceramics," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, vol. 9. pp. 1313–1332, 1988.
- [84] X. Xu, T. Nishimura, N. Hirosaki, R. Xie, Y. Yamamoto, and H. Tanaka, "Superplastic deformation of nano-sized silicon nitride ceramics," *Acta Mater.*, vol. 54, no. 1, pp. 255–262, 2006.
- [85] J. Dusza, M. Hnatko, and S. Republic, "Microstructure and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC Nanocomposites," vol. 3, pp. 350–353, 2005.
- [86] L. Hegedusová, M. Kašiarová, J. Dusza, M. Hnatko, and P. Šajgalík, "Mechanical properties of carbon-derived Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiC micro/nano-composite," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 438–442, 2009.
- [87] J. F. Yang, T. Ohji, T. Sekino, C. L. Li, and K. Niihara, "Phase transformation, microstructure and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC composite," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 12, pp. 2179–2183, 2001.
- [88] R. Zhou, Z. Feng, Y. Liang, F. Zheng, and Q. Xian, "Reactions between SiC and sintering aids in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC nanocomposites and their consequences," *Ceram. Int.*, vol. 27, no. 5, pp. 571–576, 2001.
- [89] C. A. Wang and Y. Huang, "Improved sinterability of SiC(w)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites by whisker-oriented alignment," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 390, no. 1–2, pp. 319–325, 2005.
- [90] O. Zgalat-Lozynskyy, V. Varchenko, N. Tischenko, A. Ragulya, M. Andrzejczuk, and A. Polotai, "Tribological behaviour of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based nanocomposites," *Tribol. Int.*, vol. 91, pp. 85–93, 2015.

- [91] O. Tapaszto and C. Balazsi, "The effect of milling time on the sintering kinetics of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  based nanocomposites," *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 7, pp. 2247–2251, 2010.
- [92] L. Hegedúsová, M. Kašiarová, E. Csehová, and J. Dusza, "Effect of the specimen size on strength of  $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{SiC}$  composite," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 4, pp. 1059–1065, 2010.
- [93] M. Kašiarová, J. Dusza, M. Hnatko, and P. Šajgalík, "Microstructure and fracture-mechanical properties of carbon derived  $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{SiC}$  nanomaterials," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 26, no. 5–7, pp. 862–866, 2006.
- [94] H. Ghanem, H. Gerhard, and N. Popovska, "Paper derived  $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$  ceramics for high temperature applications," *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 3, pp. 1021–1026, 2009.
- [95] H. L. Hu, Y. P. Zeng, K. H. Zuo, Y. F. Xia, D. X. Yao, J. Günster, J. G. Heinrich, and S. Li, "Synthesis of porous  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  ceramics with rapid nitridation of silicon," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 14, pp. 3781–3787, 2015.
- [96] J. Dusza, J. Kovalčík, P. Hvizdoš, P. Šajgalík, M. Hnatko, and M. Reece, "Creep behavior of a carbon-derived  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  nanocomposite," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 12, pp. 3307–3315, 2004.
- [97] S. Ribeiro and S. P. Taguchi, "Behaviour of  $\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4$  mixtures during heating," *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 22–23, pp. 2712–2716, 2004.
- [98] D. Cheong, K. Hwang, and C. Kim, "Fabrication , mechanical properties and microstructure analysis of  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{SiC}$  nanocomposite," *Compos. Part A*, vol. 30, pp. 425–427, 1999.
- [99] P. Rendtel, A. Rendtel, and H. Hübner, "Mechanical properties of gas pressure sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  nanocomposites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, no. 12, pp. 2061–2070, 2002.
- [100] A. Bandyopadhyay, S. W. Quarider, P. B. Aswath, D. W. Fmitagtt, K. K. Richardson, and D. L. Hunntt, "Kinetics of In-Situ  $\alpha$  to  $\beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  Transformation in a Barium Aluminosilicate Matrix," vol. 32, no. 9, pp. 1417–1422, 1995.
- [101] L. fa, Z. dongmei, S. xiaolei, and Z. wancheng, "Properties of hot-pressed of  $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$  nanocomposites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 458, no. 1–2, pp. 7–10, 2007.

- [102] M. Hnatko, D. Galusek, and P. Šajgalík, “Low-cost preparation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC micro/nano composites by in-situ carbothermal reduction of silica in silicon nitride matrix,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 2, pp. 189–195, 2004.
- [103] R. Rajarao, R. Farzana, R. Khanna, and V. Sahajwalla, “Synthesis of SiC/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanocomposite by using automotive waste tyres as resource,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 29, pp. 35–38, 2015.
- [104] C. S. Zheng, Q. Z. Yan, M. Xia, and C. C. Ge, “In situ preparation of SiC/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ -NW composite powders by combustion synthesis,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 1, pp. 487–493, 2012.
- [105] J. Gao, H. Xiao, and H. Du, “Effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  addition on ammono sol – gel synthesis and sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  – SiC nanocomposite powder,” *Scr. Mater.*, vol. 45, pp. 1063–1068, 2001.
- [106] M. Halamka, Š. Kavecký, B. D. O. Č. Ekal, J. Madejová, and P. Šajgalík, “Synthesis of High Purity  $\text{Si}_3\text{N}_4$  And SiC Powders By CVD Method,” vol. 47, no. 3, pp. 88–93, 2003.
- [107] Y. S. Oh, C. S. Kim, D. S. Lim, and D. S. Cheong, “Fracture strengths and microstructures of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /SiC nanocomposites fabricated by in-situ process,” *Scr. Mater.*, vol. 44, no. 8–9, pp. 2079–2081, 2001.
- [108] M. Zemanová, E. Lecomte, P. Šajgalík, and R. Riedel, “Polysilazane derived micro/nano  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /SiC composites,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, no. 16, pp. 2963–2968, 2002.
- [109] A. K. Gain, J. K. Han, H. D. Jang, and B. T. Lee, “Fabrication of continuously porous SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$  composite using SiC powder by extrusion process,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, no. 13, pp. 2467–2473, 2006.
- [110] R. K. Paul, H. D. Jang, and B. T. Lee, “Fabrication of platinum coating on continuous porous SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$  composites by the electroless deposition process,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 6, pp. 2958–2962, 2009.
- [111] T. Guo, H. Jin, and Y. Lin, “Preparation of SiC /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  composites with rod-like microstructure by combustion synthesis,” *Powder Technol.*, vol. 224, pp. 410–414, 2012.
- [112] J. Suri, L. L. Shaw, and M. F. Zawrah, “Synthesis of carbon-free  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /SiC nanopowders using silica fume,” *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 8, pp. 3477–3487, 2011.

- [113] D. F. Carroll, A. W. Weimer, S. D. Dunmead, G. A. Eisman, J. H. Hwang, G. A. Cochran, D. W. Susnitzky, D. R. Beaman, and C. L. Conner, "Carbothermally Prepared Nanophase SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite Powders and Densified Parts," vol. 4, no. 11, 1997.
- [114] Q. Liu, F. Ye, Z. Hou, S. Liu, Y. Gao, and H. Zhang, "A new approach for the net-shape fabrication of porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bonded SiC ceramics with high strength," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 13–14, pp. 2421–2427, 2013.
- [115] W. Wang, R. Lu, J. Zhu, J. Shi, and D. Jiang, "Micro-analysis of SiC–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics made by hot isostatic pressing," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 108, no. 3, pp. 343–346, 1996.
- [116] S. Kasuriya, T. Parjaree, W. Nirut, and W. Shigetaka, "Effect of firing profile on sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC composite," *Thail. Mater. Sci. Technol. Conf.*, 2006.
- [117] M. Sternitzke, "Review : Structural Ceramic Nanocomposites," vol. 17, pp. 1061–1082, 1997.
- [118] W. Duan, X. Yin, F. Cao, Y. Jia, Y. Xie, P. Greil, and N. Travitzky, "Absorption properties of twinned SiC nanowires reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites fabricated by 3d-printing," *Mater. Lett.*, vol. 159, pp. 257–260, 2015.
- [119] J. Wu, Y. Zhang, X. Xu, X. Lao, K. Li, and X. Xu, "Fabrication and properties of in-situ mullite-bonded Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC composites for solar heat absorber," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 652, pp. 271–278, 2016.

## ÖZGEÇMİŞ

Engin Kocaman, 17.04.1989'da Akşehir'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Afyon'da tamamladı. 2012 yılında Sakarya Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi bölümü ve 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü bitirdi. 2012 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümün'de yüksek lisans eğitimine başladı. 2014 yılı kasım ayında yüksek lisans eğitimine ara verip hava piyade asteğmen olarak 12 ay askerlik görevini yerine getirdi. 2016 yılında Bülent Ecevit Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı ve halen bu okulda görevine devam etmektedir.