

## Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Katkılı Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Üretimi

Nuray KARAKUŞ, H. Özkan TOPLAN

Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya-Türkiye  
e-posta: nurayc@sakarya.edu.tr, toplano@sakarya.edu.tr

Geliş Tarihi:22.10.2012; Kabul Tarihi:11.11.2013

### Özet

Silisyum nitrür (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) seramikler mükemmel termomekanik özellikleri sayesinde pek çok kullanım alanı bulmuşlardır. Son yıllarda silisyum nitrür malzemeler kesici uçlarda, bilyalı rulmanlarda, motor vanalarında ve diğer aşınmaya dirençli parçalarda yoğunlukla kullanılmaktadırlar. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seramiklerin mikroyapısal gelişmeleri üç farklı parametre ile kontrol edilir; Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> başlangıç tozların özellikleri, sinterleme yardımcıların kompozisyonları ve sinterleme durumları. Sinterleme yardımcısı olarak genellikle MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve nadir toprak oksitleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada sinterleme yardımcısı olarak ilave edilecek oksitlerin silisyum nitrür üretimi sırasında sisteme katılması ve bu sayede kendinden katkı silisyum nitrür üretimi amaçlanmıştır. Bu amaçla karbotermal indirgeme ve nitrürleme (KTİN) yöntemi ile içerisinde sinter katkısı bulunan α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tozları üretilmiştir. KTİN işlemi için hammadde olarak kullanılan SiO<sub>2</sub> tozuna sinter katkısı olarak Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve MgO tozları, ağı. %4 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - %6 MgO, %5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - %5 MgO ve %6 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - %4 MgO oranlarında işlem öncesinde ilave edilmiştir. Hazırlanan karışım farklı sıcaklıklarda (1400, 1450 ve 1475°C) 3 saat süre ile azot atmosferi altında karbotermal indirgemeye maruz bırakılmıştır. Sonuçta içerisinde katkı oksitlerinden kaynaklanan ara fazlar bulunan α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tozları üretilmiştir. Bu sayede sinter katkıları yapı içinde daha homojen dağılmış, sinterlemeye hazır başlangıç malzemesi üretilmiştir. Üretilen katkı α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tozlarına XRD, SEM gibi analizler uygulanmıştır.

### Anahtar kelimeler

Silisyum nitrür; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
MgO; Karbotermal indirgeme ve nitrürleme

## Production of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Added Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO

### Abstract

Silicon nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ceramics have common application areas due to their marvelous thermomechanic properties. These materials are used heavily in cutting tools, ball bearings, motor valves and the other wear resistant tools. The microstructural growth of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic is controlled by three different parameters; properties of initial Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders, compositions of sintering reagents and sintering conditions. Generally, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and rare earth oxides are used as sintering additives. In this study, α-phase rich Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders were synthesized containing sintering additive by carbotermal reduction and nitridation. The starting agent for silicon source was high-purity synthetic silica. MgO and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders were premixed (wt. %4 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - %6 MgO, %5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - %5 MgO and %6 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - %4 MgO) in the starting reactants depending on the final powder composition and the type and amount of the secondary phases desired for sintering. The synthesis was carried out in a tube furnace at different temperature (1400°C, 1450°C and 1475°C-3h) ranges under nitrogen gas atmosphere. In this way, the sintering additives dispersed in the structure more homogeneously and sinterable the starting material is produced. Having completed synthesis process, α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder properties were examined by using XRD, SEM, etc.

### Keywords

Siliconnitride; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
MgO;  
Carbothermalreduction  
andnitridation

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

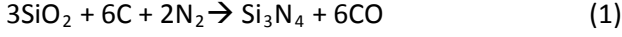
Silisyum nitrür (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda mükemmel mekanik özellikler, iyi oksidasyon direnci ve iyi termal şok davranışı gösterir. Bu seramikler yüksek aşınma direnci ve mekanik özellikleri sayesinde kesici uçlarda, otomobil motorları için valflerde veya gaz türbinlerinde kullanılmaktadır (Hoffmannand Petzow 1994). Ayrıca aşınmaya dayanıklı bilyalı rulmanlar, contalar, bazı kalıp ve motor parçaları

bu malzemelerin diğer kullanım alanlarını oluşturmaktadır. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> malzemeler metallere göre daha düşük yoğunluk ve termal genişlemeye sahiptirler. Mekanik kararlılıkları ve korozyon dirençleri, yüksek sıcaklıklarda birçok yüksek mukavemetli seramik malzemedan daha iyidir (Carrasquero et al. 2005).

Silisyum nitrür esaslı seramikler sentetik olarak üretilmek zorundadır. Günümüzde Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üretimi için silisyumun doğrudan nitrasyonu, silikanın

karbotermal redüksiyonu, diimid sentezi, buhar fazı sentezi, plazma kimyasal sentez, silisyumun organik bileşiklerinin pirolizi, lazer içeren reaksiyonlar gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır (Matovic, 2003).

Bu yöntemlerden biri olan silikanın karbotermal redüksiyonu ve nitrasyonu (KTİN) ile Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üretimine ait reaksiyon:

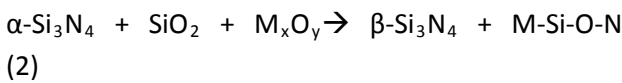


Literatürde kabul edilen bu reaksiyon gerçekte SiO ara fazının oluşmasıyla meydana gelir (Yang et al. 2005).

KTİN yöntemi ile Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seramik tozu üretimi nihai ürünün tane boyutunun küçük, tercihen α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> olması, ekonomik oluşu ve kolay uygulanabilirliği nedeniyle avantajlıdır (Kuşkonmaz et al. 1993).

Toz halinde üretilen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> malzemeler hegzagonal kristal kafes yapısına sahip α ve β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> olmak üzere iki farklı poliforik yapıdadır. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün β formunun oluşması için sıvı bir fazın varlığı tercih edilir. Sıvı fazın bulunması aktivasyon enerjisini düşürdüğü için 1400°C'nin üzerinde α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> → β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dönüşümü gerçekleşir (Shuba, 2005).

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> güçlü kovalent bağ yapısı nedeniyle ancak bazı sinterleme yardımcılarının sisteme ilavesiyle yoğunlaştırılabilir. Katkı elemanı olarak kullanılan oksitler MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, BeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O veya bunların oluşturdukları bileşiklerdir (Arık, 1996). Yoğunlaşma bu şekilde sıvı faz sinterlenmesiyle gerçekleşir. Çoğu silisyum nitrür seramikler sinterleme sırasında β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'e dönüşen α fazı oranınca zengin Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tozlarından hazırlanır. β formu sinterleme sonrası çubuksu uzamış tanelerden oluşmaktadır (Hoffmann, 1994). Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tozlarının yüzeyindeki SiO<sub>2</sub> ile sinterlemeye yardımcı olarak ilave edilen oksitler reaksiyona girmektedirler ve oksinitrür camları oluşturmaktadırlar. İlave oksitlerin rolü şöyle özetlenebilir:



Bu camlarda oluşan ötektik sıcaklığı, eş değer kompozisyondaki oksit camlardaki ötektik sıcaklığından düşüktür. Bu azotun ötektik sıcaklığını

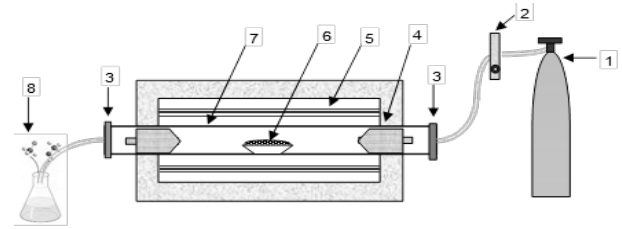
düşürücü etkisini göstermektedir. Örneğin, MgO ilavesinde sıvı oluşum sıcaklığı 1390°C ve Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi ile 1450°C civarındadır (Günay, 1993).

Bu çalışmada Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üretimi için ekonomik ve kolay uygulanabilir bir yöntem oluşu nedeniyle KTİN yöntemi tercih edilmiştir. Ayrıca sinter katkılarının ötektik sıcaklığı düşürücü etkisinden dolayı bu katkıların Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'e toz üretimi aşamasında ilave edilmesi sağlanmıştır. Bu sayede kendinden sinter katkısı içeren şekillendirme ve sinterleme işlemlerine hazır Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tozu üretilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Yapılan bu çalışmada silisyum kaynağı olarak kullanılan hammadde, EGE Kimya A.Ş'den sağlanmış olup %99 saflığa ve 14 µm tane boyutuna sahiptir. Spesifik yüzey alanı (BET) 139 m<sup>2</sup>.gr<sup>-1</sup>'dir.

Katkı maddesi olarak ilave edilen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve MgO ise %99,9 saflığa sahip olup Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir. Karbotermalredükleme için %98,4 saflıkta ve 30 µm ortalama tane boyutuna sahip Merck Firmasından temin edilmiş mangal kömürü tozu (charcoal) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan nitrürleyici olarak kullanılan azot gazı Birleşik Oksijen Sanayi (BOS) isimli firmadan 230 bar basınçlı standart tüplerde temin edilmiştir ve %99,99 gibi yüksek safiyete sahiptir. Deneylerde kullanılan fırın 1600°C'ye çıkabilen, ısıtma ve soğutma ayarı yapılabilen, atmosfer kontrollü yatay tüp fırındır. Şekil 1'de fırının ve deney düzeneğinin şematik görünüşü verilmiştir.



**Şekil 1.** Deneyde kullanılan tüp fırın ve düzeneğin şematik görünüşü (Karakuş, 2010): 1. azot gazı tüpü, 2. Akışmetre, 3. paslanmaz çelik flanşlar, 4. refrakter izolatör, 5. Rezistanslar, 6. alümina kayıkçık içinde numuneler, 7. alümina tüp, 8. gaz çıkış kabı

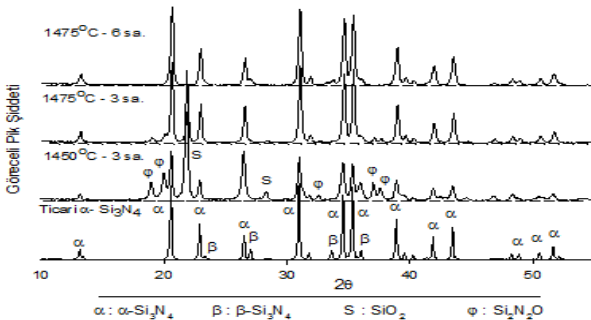
Karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemiyle yüksek saflıktaki SiO<sub>2</sub>'dan, katkılı nihai toz içerisinde ağ. %4 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - %6 MgO, %5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - %5 MgO ve %6 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - %4 MgO oranlarında katkı içeren

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üretilmesi için stokiometrik oranlarda hesaplanan bu ilaveler sisteme başlangıçta karbon karası ile birlikte ilave edilmiştir. Hesaplanan bu oranlarda tartılarak hazırlanan tozlar alümina bilyalarla 10 saat süre ile kuru olarak karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım farklı sıcaklıklarda (1400, 1450 ve 1475°C) 3 saat süre ile azot atmosferi altında karbotermal indirgemeye maruz bırakılmıştır. Elde edilen tozlar yapıda kalan fazla karbonun uzaklaştırılması için 900°C'de 1 saat açık atmosferli bir fırında ısıl işleme tabi tutulmuştur.

Sonuçta üretilen MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı tozların faz analizi için, Cu K<sub>α</sub> (λ: 1.54056) radyasyonu kullanılarak RIGAGU D/Max 2200 markalı XRD cihazı kullanılmıştır. Ayrıca toz ürünlerin partikül boyutu ve morfolojisinin incelenebilmesi için SEM (JEOL JSM-6060 LV) analizi, elementel analiz için ise EDS uygulanmış ve üretilen ürünler karakterize edilmiştir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

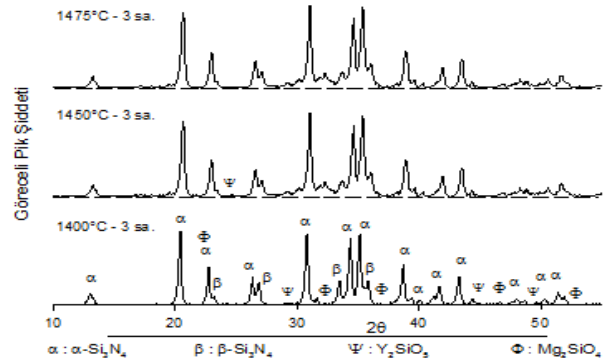
Şekil 2'de SiO<sub>2</sub>'nin 1450°C'de 3 saat, 1475°C'de 3 saat ve 1475°C'de 6 saat karbotermal indirgeme ve nitrüleme (KTİN) işlemlerinden sonra elde edilen tozlara ait XRD analizleri Alfa Aesar firmasına ait α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ürünü (ticari Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ile karşılaştırılarak verilmiştir. Buradan görülmektedir ki, 1450°C'de gerçekleştirilen üretimde dönüşüm gerçekleşmemiştir. Bunun için sıcaklık artırılarak 1475°C'ye çıkarıldığında ise α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oluşumları görülmekte ancak β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fazı oluşmamıştır yani burada da dönüşümün tam olarak meydana gelmediği söylenebilmektedir. Bu nedenle sıcaklık sabit tutulup süre arttırılmış (6 saat) bu sayede α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dönüşümü gerçekleşmiş ancak yine β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fazı oluşmamıştır.



Şekil 2. Hammaddede kullanılan SiO<sub>2</sub>'nin (katkısız) farklı sıcaklık ve sürelerde KTİN işlemi sonrası elde edilen tozlara ait XRD analizleri ve Alfa Aesar α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ile

karşılaştırılması.

Yüksek saflıktaki SiO<sub>2</sub>'ye %4 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - %6 MgO ve belirli bir oranda karbon ilavesi yapılmış ve farklı sıcaklıklarda KTİN işlemi uygulanmıştır. Elde edilen tozlara karbon yakma işleminden sonra XRD analizi uygulanmış ve sonuçlar Şekil 3'de verilmiştir. Analizlerden görüldüğü gibi α ve β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fazları 1400°C'de oluşmuştur. İlave olarak katılan oksitlerden dolayı da oluşması beklenen ikincil fazlardan Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> ve Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> fazları görülmektedir. Sıcaklığın 1450°C ve 1475°C'ye çıkarılmasıyla, 1400°C'de elde edilen fazlara benzer şekilde XRD analizlerinde aynı fazlar görülmüştür. Dolayısıyla Şekil 2'de verilen katkısız sistemin XRD analizleri ile karşılaştırıldığında 1475°C'de 6 saat işlem sonrasında üretilen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, bu çalışmada oldukça avantajlı bir şekilde 1400°C'de 3 saatte üretilmiştir. Buna göre %4 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - %6 MgO katkılı SiO<sub>2</sub>'den KTİN işlemi ile %5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veya %5 MgO ilaveleriyle (Karakuş et al. 2009) üretilen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'e göre oldukça düşük bir sıcaklık olan 1400°C'de katkılı Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üretilmiştir.



Şekil 3. %6 MgO - %4 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı SiO<sub>2</sub>'den farklı sıcaklıklarda KTİN işlemi sonrası elde edilen tozlara ait XRD analizleri.

%6 MgO - %4 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı SiO<sub>2</sub>'den 1400°C'de 3 saat KTİN işlemi sonrası elde edilen tozlara ait SEM görüntüleri Şekil 4'de görülmektedir. Bu görüntülere göre çubuksu uzamış taneler, eş eksenli taneler ve bazı topaklaşmalar görülmektedir. Oluşan çubuksu tanelerin et kalınlıkları yaklaşık 100-300nm civarındadır.

Sinterleme sonrasında Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün yapısında oluşan çubuksu tanelerin malzemenin kırılma tokluğunu arttırıcı rol oynadığı bilinmektedir. Çünkü bu form, çubuksu mikro yapısı nedeniyle kendinden takviyelidir ve bu da tokluk ve mukavemet



bünyesinde bulunan elementlerin analizi yapılmıştır, buna göre toz bünyesinde Si, O, Mg, Y, N elementleri tespit edilmiştir.

#### **Teşekkür**

Yardımlarından ötürü Doç. Dr. Ali Osman Kurt'a teşekkür ederiz.

#### **Kaynaklar**

- Arık, H.,1996. Sepiyolitten Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme Yoluyla Silisyum Nitrür (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) Seramik Toz Üretimi Parametrelerinin Araştırılması. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Eğitimi Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi, 143.
- Becher, P., F., Painter, G., S., Shibata, N., Satet, R., L., Hoffmann, M., J., Pennycook, S., J., 2006. Influence of additives on anisotropic grain growth in silicon nitride ceramics. *Materials Science and Engineering A*, **422**, 85-91.
- Carrasquero, E., Bellosi, A., Staia, M., H., 2005. Characterization and wear behaviour of modified silicon nitride. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **23**, 391-397.
- Günay, V.,1993. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Seramiklerin Sinterlenmesi. 7. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Ankara, cilt 1, 717-722.
- Hirata, T., Akiyama, K., Morimoto, T., 2000. Synthesis of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles from  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles. *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, 1191-1195.
- Hoffmann, M., J., Petzow, G., 1994. Tailored microstructures of silicon nitride ceramics. *Pure & Appl. Chem.*, **56**, 1807-1814.
- Karakuş, N.,2010. Nitrür Esaslı Seramik Tozların Yerli Hammaddelerden Üretilmesi ve Karakterizasyonu. Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi, 160.
- Karakuş, N., Kurt, A., O., Toplan, H., O., 2009. Synthesis of high  $\alpha$ -phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder containing sintering additives. *Ceramics International*, **35**, 2381-2385.
- Kuşkonmaz, N., Toy, Ç., Addemir, O., Tekin, A., 1993. Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme ile Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Seramik Toz Sentezini Etkileyen Parametreler. 7. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Ankara, cilt 1, 587-599.
- Matovic, B.,2003. Low Temperature Sintering Additives for Silicon Nitride, Max-Planck Institut für Metallforschung, Ph.D Thesis, Stuttgart, 125.
- Shuba, R.,2005. Relationship Between Chemistry, Microstructure and Mechanical Properties of  $\alpha$ -SiAlON. Ph.D Thesis, Pennsylvania University, Materials Science, 356.
- Yang, J., F., Shan, S., Y., Janssen, R., Schneider, G., Ohji,

T., Kanzaki, S., 2005. Synthesis of fibrous  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> structured porous ceramics using carbothermal nitridation of silica. *Acta Materialia*, **53**, 2981-2990.