

## Silisyum Tozundan Nitrürleme ile $\alpha/\beta$ -SiAlON Seramiklerin Üretimi

Altan ÇETİNKAYA<sup>1</sup>, Ferhat KARA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Eskişehir Teknik Üniversitesi, Porsuk Meslek Yüksekokulu, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Eskişehir.

<sup>2</sup> Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Eskişehir.

e-posta: acetinkaya@eskisehir.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7690-1230>

Geliş Tarihi: 27.08.2019; Kabul Tarihi: 25.09.2019

### Öz

#### Anahtar kelimeler

Silisyum;  
Silisyum Nitrür; SiAlON;  
Nitrürleme; Reaksiyon  
Bağlama; Gaz Basıncı  
Sinterleme (GPS).

Bu çalışmada  $\alpha/\beta$ -SiAlON seramiklerin metalik silisyum tozu kullanılarak Y/Sm/Ca ve Ce/Ca farklı dopant ilaveleri ile hazırlanan karışım kompaktlarının reaksiyon bağlama tekniği ile nitrürlenerek üretimleri amaçlanmıştır. Nitrürleme işlemleri atmosfer kontrollü tüp fırında farklı kalınlıklarda hazırlanan SiAlON kompaktlara 1370-1450°C'de (sabit ve aşamalı) sıcaklıklarda ve akıcı bir N<sub>2</sub> gaz atmosferde gerçekleştirilmiştir. Nitrürlemede mümkün olan en hızlı ısıtma oranı (10°C/dk) seçilerek nitrürleme bekleme süreleri 1 ile 8 saat aralığında uygulanmıştır. SiAlON kompozisyonlarında kullanılan Si toz tane boyutu, nitrürleme sıcaklığı ve bekleme süresinin ve kullanılan dopantların özellikle kalın kompaktlar üzerinde nitrürlemeye etkisi incelenmiştir. Nitrürleme işlemleri sonrasında bünyelerdeki faz karakterizasyonları ve mikro yapı değişimleri değerlendirilerek, nitrürleme dereceleri tespit edilmiştir.

## Production of $\alpha/\beta$ -SiAlON Ceramics by Nitriding from Silicon Powder

### Abstract

#### Keywords

Silicon; Silicon Nitride;  
SiAlON; Nitriding;  
Reaction Bonding; Gas  
Pressure Sintering  
(GPS).

In this study, it is aimed to produce the mixture compacts prepared with different dopant additions of Y/Sm/Ca and Ce/Ca using metallic silicon powder by nitriding with reaction coupling technique using  $\alpha/\beta$ -SiAlON ceramics. Nitriding process was carried out in SiAlON compacts prepared at different thicknesses in atmosphere-controlled tube furnace at 1370-1450°C (constant and gradual) temperatures and in a flowing N<sub>2</sub> gas atmosphere. The fastest possible heating rate (10°C/min) was selected for nitriding and nitriding waiting times were applied in the range of 1 to 8 hours. The Si powder grain size, nitriding temperature and residence time used in SiAlON compositions and the effect of dopants used on nitriding especially on thick compacts were investigated. After nitriding processes, phase characterization and microstructure changes were evaluated and nitriding degrees were determined.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Silisyum nitrür (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) seramikler, sahip oldukları yüksek mukavemet, yüksek tokluk ve iyi aşınma direnci kombinasyonu nedeniyle çok önemli bir yapısal seramik sınıfıdır (Riley 2000).

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seramikleri çoğunlukla yüksek sıcaklık ve oksitleyici koşullardaki uygulamalarda tercih edilmektedirler. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seramiklerin yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilmelerine rağmen oksidasyon dirençlerinin düşük olması ise bir dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır.

Silisyum nitrür seramikler ideal malzeme özelliği bileşimine sahiptirler (Int Kyn. 1). Eşsiz özellik kombinasyonları ile bu seramikler gaz türbinleri, yüksek sıcaklık yakıt hücreleri ve seramik kesici uçlar, öğütme bilyesi, yanma ve kaynak ağızlıkları gibi parçaların yapımında kullanım alanları bulmuştur. Özellikle yüksek sıcaklık koşullarındaki geniş uygulama alanlarında tercih edilen oksit dışı seramik malzemelerdir (Hierra and Salazar 2012).

$\alpha/\beta$  SiAlON seramikleri ise teknik seramikler içerisinde bulunan en yeni malzemelerden birisi

olup, silisyum nitrür seramik ailesinin bir üyesidir. Bu seramikler yalnızca belirli kimyasal bileşimlerde bulunur ve  $\alpha$ -SiAlON,  $\beta$ -SiAlON ve amorf veya kısmi kristal tane sınırı aşamalarından en az birini içermektedir (Int Kyn. 2). SiAlON seramikler  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramikler gibi çok iyi mekanik ve yüksek sıcaklık özellikleri sayesinde endüstriyel bir çok alanda uygulama potansiyeli olan malzemelerdir.

$\alpha/\beta$ -SiAlON seramikler silisyum nitrürden daha yüksek sertlik değerine sahiptir.  $\alpha$ -SiAlON seramikleri mükemmel yüksek sıcaklık özellikleriyle ön plana çıkmaktadır.  $\alpha$ -SiAlON seramikleri çok serttir,  $\beta$ -SiAlON seramikleri ise silisyum nitrür gibi yüksek sertlik değerine sahiptirler.  $\beta$ -SiAlON seramiğinin çok iyi sertlik aşınma direnci ve tokluk özelliklerine sahip olması nedeniyle özellikle kesici takım olarak kullanımında çok başarılı olduğu görülmektedir (Park et al. 2011).

$\alpha/\beta$ -SiAlON kompozit seramikleri ise  $\beta$ -SiAlON'un yüksek mukavemeti ve dayanıklılığı ile  $\alpha$ -SiAlON'un yüksek sertlik ve yüksek sıcaklık özelliklerinin bir kombinasyonuna sahip olarak oluşturulan kompozit yapılarıdır. Bu seramiklerden, özel koşullar altında dış yüzeyde iç yüzeyine göre daha yüksek  $\alpha$ -SiAlON içeriğine sahip fonksiyonel aşamalı malzeme üretilebilir.  $\alpha$ -SiAlON tanesindeki gradyan, indekslenebilir insert yüzeyine çekirdekten daha yüksek bir sertlik kazandırarak seramik kesim malzemesinin aşınma direncinin yükselmesi sağlanıp iç bünyenin de çatlamaya karşı direncinin aynı seviyede kalması sağlanarak üretimleri gerçekleştirilebilir.

SiAlON seramik üretiminde yüksek saflıkta  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozu kullanılmaktadır.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozunun başlangıç tozu olarak çoğunlukla tercih edilmesinin nedeni  $\alpha \rightarrow \beta$  dönüşümü sonrası çubuksu  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  tane gelişiminin sağlanmasıdır. Ancak buradaki problem ise  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozları oldukça pahalı olup bu durum özellikle büyük ölçekli uygulamalarda ticari kullanımını sınırlamaktadır. SiAlON seramiklerinin ticari kullanımlarını arttırmak için yeterli mekanik özelliklerde ekonomik üretime gereksinim vardır.

Bu çalışmada, üretim maliyetleri göz önüne alınarak üretim sürecinin optimum şekilde gerçekleşmesi sağlanıp, istenen mekanik ve ısıl özelliklere sahip

$\alpha/\beta$ -SiAlON seramiklerin silisyum tozu ile kalın kompaktlar halinde nitrülenmesi amaçlanmıştır.

$\text{Si}_3\text{N}_4$  tozu üretiminde kullanılan ana yöntemler silisyumun karbotermal indirgenmesi ve silisyumun direkt (reaksiyon bağlama ile) nitrasyonudur. Reaksiyon bağlama tekniği ile silisyum nitrürleme tam yoğunlaştırma sağlamak için kullanılan nitrürleme yöntemidir ve silisyum ile azotun reaksiyona girerek  $\text{Si}_3\text{N}_4$  eldesine dayanmaktadır. Yöntemde genel olarak hazırlanan yaş peletler 1200-1450°C aralığındaki sıcaklıklarda azot gazı atmosferinde nitrülenmesiyle  $\text{Si}_3\text{N}_4$  üretilmektedir. Başlangıç malzemesi olarak silisyum tozu kullanılır ve silisyum nitrülenmesi;



şeklinde gerçekleşmektedir. Yöntemde azotlama esnasında silisyum toz kompaktın boyutları değişmez ve yoğunlaşma çekme olmaksızın üretim gerçekleşmektedir. Karmaşık şekiller başka bir ekstra işleme gerek kalmadan üretilebilmektedir. Bu avantajları sayesinde oldukça ekonomik ve seri üretim için uygundur.

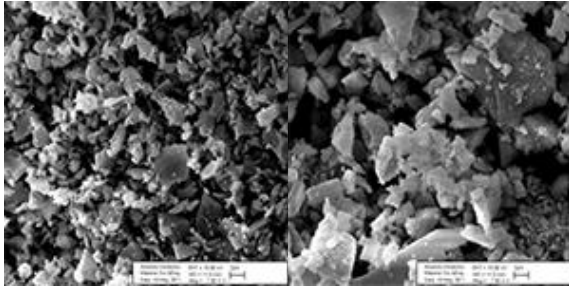
## 2. Materyal ve Metot

Kullanılacak başlangıç tozları ticari metalik Si,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlN,  $\text{CeO}_2$ , CaO ve  $\text{RE}_2\text{O}_3$  olarak belirlenmiştir, burada RE = Y, Sm. Genel bileşim hesaplamaları yapılırken  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve AlN tozlarının yüzeyinde bulunan oksit tabakası dikkate alınmıştır.

En iyi sonuçların elde edilebilmesi açısından üretim esnasında kullanılacak en uygun tozların tespiti, bu tozların hazırlama işlemleri ve hazırlanan bu tozlardan kompozisyon tasarımı oldukça önemlidir. Oluşturulan bünyelerin üretimi sırasında, nitrürleme ve sinterleme işlemlerinin optimum uyumu sağlanarak en uygun işlem koşullarının gerçekleştirilmesi önemli bir diğer etken parametredir. Nitrürleme ve sinterleme işlemleri birbirini tamamlayan işlem basamakları olduğu unutulmamalıdır.

Aynı kütle oranlarında kullanılan silisyum tozu ile hazırlanacak kompozisyonlarda SYS (Y/Sm/Ca) ve SCE (Ce/Ca) kodlu SiAlON kompozisyonları belirlenmiştir.

Selen Kimya ve Ceramtec firmalarından tedarik edilen ve ortalama tane boyutu 70-80  $\mu\text{m}$  olan silisyum tozunun tane boyutu Fritsch firmasına ait Pulverisette 5 model eksenel değirmende, izopropil alkol ortamında öğütülerek karışımlarda kullanılacak 2 ve 7  $\mu\text{m}$  tane boyutlarına sahip tozlar elde edilmiştir. Ceramtec firmasından temin edilen silisyum tozu ortalama 15-20  $\mu\text{m}$  tane boyut dağılımında olduğundan kırma işlemi yapılmadan doğrudan öğütme işlemi yapılmıştır. Selen Kimya'dan temin edilen silisyum tozları öğütme işlemi öncesi halkalı kırıcıda 2-3 dakika süreyle kırma işlemine tabi tutularak, tane boyutu 8-20  $\mu\text{m}$  aralığına indirilmiş ve sonrasında eksenel değirmende öğütülmüştür. Öğütme işlemi sonrası elde edilen silisyum tozlarının SEM görüntüleri Şekil 1'de görülmektedir.



Silisyum  $d_{50} = 2\mu\text{m}$

Silisyum  $d_{50} = 7\mu\text{m}$

**Şekil 1.** SYS ve SCE SiAlON kompozisyon karışımlarında kullanılan silisyum tozlarının SEM görüntüleri.

Selen Kimya'dan tedarik edilen silisyum tozu %99 saflıkta olup içerisinde eser miktarda Fe (%0,2), Al (%0,2) ve Ca (%0,03) bulunmaktadır.

Öğütme işlemi sonrası elde edilen Si toz çamuru döner bir kurutucuda 45°C sıcak su içerisinde vakum ortamda kurutulması ile sistemde mevcut olan izopropil alkol uzaklaştırılmıştır.

Örnek bir öğütme işleminde 78  $\mu\text{m}$  boyutundaki Si tozu 3 dakika süreyle halkalı kırıcıda kırılarak 13  $\mu\text{m}$  tane boyutuna düşürülmüştür. Bu toz eksenel değirmende 300 rpm hızla öğütülerek 45. dakikada 6  $\mu\text{m}'ye$ , 90. Dakika 3,2  $\mu\text{m}'ye$  ve 135. dakikada 2,1  $\mu\text{m}$  tane boyutuna düşürülmüştür.

Tasarlanan bileşimlerin hazırlanmasında silisyum tozunun genel olarak kütlece %90 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozu ile) ve %100 oranlarında silisyum tozu ile karışımlar hazırlanmış, diğer gerekli ve yardımcı katkı

maddelerinin seçimi ve miktarı ise elde edilecek SiAlON seramiğin kompozisyonuna bağlı olarak tespit edilerek karışıma ilave edilmiştir. Çizelge 1'de çalışmalarda kullanılan kütlece %90 silisyum içerikli kompozisyonların bileşimleri verilmektedir.

**Çizelge 1.** SYS ve SCE SiAlON kompozisyonlu ve kütlece %90 Si içerikli numunelerin bileşimleri.

Numune	Si	$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{CeO}_2$	AlN	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{CaCO}_3$
SYS 90 Si	68,45	12,66	-	4,00	1,81	11,80	1,00	0,28
SCE 90 Si	69,88	12,93	5,78	5,16	2,89	-	-	3,36

SiAlON karışımları eksenel bilyeli değirmende 50 gr SiAlON iri bilye (8-9 mm) ve 75 ml izopropil alkol ile 90 dk. süre ile 300 rpm dönme hızında karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım kurutma sonrası 30 MPa basınç altında tek yönlü hidrolik pres ile preslenerek peletler elde edilmiştir. Presleme işleminde çelik kalıp kullanılmıştır. Tek eksenli presleme işlemi sonrası numunelerin her biri bir lateks koruyuculara konmuş ve vakum pompası yardımı ile havası alınmıştır. Daha sonra koruyucular, yağ ortamı ile dolu olan soğuk izostatik presleme cihazının (Stansted Fluid Power) basınç haznesine konmuştur. Buradaki sistem, sıkıştırılan sıvının her yönde eşit basınç uygulayarak numunenin yoğunluğunun artmasına sağlamaktadır. Bu yöntem kullanılarak bütün numuneler için 300 MPa değerinde basınç uygulanarak preslenip nitrürleme işlemine hazır hale getirilmiştir. Soğuk izostatik pres ile şekillendirilen peletler sonrasında 45°C'de etüvde bekletilerek yağ bünyede homojenlik sağlanmıştır.

Hazırlanan seramik bünyelere Protherm tüp fırın ile atmosfer kontrollü ortamda  $\text{N}_2$  gaz akışı ve 1 bar basınç altında 10°C/dk ısıtma ve soğutma hızlarında nitrürleme işlemleri yapılmıştır.

Sinterleme FCT marka FPW 180/250-2-220-100SP model 22 bar basınca çıkabilen, grafit ısıtıcı elemanlı gaz basınçlı sinterleme fırını gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda 1940°C'de 5 bar basınçta 1 saat bekleme ile ön sinterleme ve 1990°C'de 10 bar basınçta 1 saat bekleme ile sinterleme yapılmıştır. Sinterleme işlemlerinde ısıtma ve soğutma hızı 5°C/dk. uygulanmıştır. Daha

sonra yavaş soğutma rejimi ile fırın (160 dk) soğutulmuştur.

Sinterleme işlemi öncesinde numuneler bor nitrür ile kaplanarak numune yüzeylerinde bir ara yüzey oluşturulmuş ve böylece numunelerin yüksek sıcaklıkta birbiriyle reaksiyona girmesi ve grafit potanın olumsuz etkilerine karşı korunumu sağlanmıştır.

Nitrüleme işlemindeki etkin değişkenlerin tespiti amacı ile TG-DTA ile ısıl karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hitachi marka simültane termal analiz (STA) ünitesi ile nitrüleme karakteristiği oda sıcaklığı ile 1400°C sıcaklık aralığında 10°C/dk ısıtma/soğutma hızı ile SiAlON bileşimlerde belirlenmiştir. Analiz ile 1400°C'de bileşimlerde gerçekleşen nitrülenme derecesi tespit edilip, nitrüleme özelliklerini etkileyen değişkenlerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın son bölümünde ise elde edilen SiAlON seramiklerin öncelikle faz karakterizasyonu ve mikro yapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Faz karakterizasyonunda, üretilen seramiklerin mikro yapısında mevcut olan fazların ( $\alpha$  ve  $\beta$ ) tespiti ve oranları X-ışını kırınım yöntemi (XRD) ile belirlenmiştir. SiAlON sistemine ait dört temel pik 32-38 arası değerlerdeki  $2\theta$  açılarında oluşmaktadır. Malzemelerin faz karakterizasyonu Rigaku Rint 2000 marka X-ışınları difraktometresi yardımıyla  $\text{CuK}\alpha$  ışınması kullanılarak yapılmıştır ( $\lambda=1.54056\text{\AA}$ ). Analiz sırasında  $2\theta$  açıları 5-70 arasında tutulmuş ve elde edilen pik şiddetleri Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) indekslerindekiyle karşılaştırılarak faz analizi yapılmıştır.

Mikroyapı karakterizasyonu ise taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile geri yansıyan elektron görüntüleme tekniği (BSE) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda incelenecek olan numuneler ilk önce kesilmiş, bakalit kalıba alınmış, kaba ve ince parlatmaları yapılmış, yüzey iletkenliğinin sağlanması için altın ile kaplanmış ve son olarak da taramalı elektron mikroskopunda (Zeiss Supra 50 VP) inceleme yapılmıştır.

### 3. Bulgular

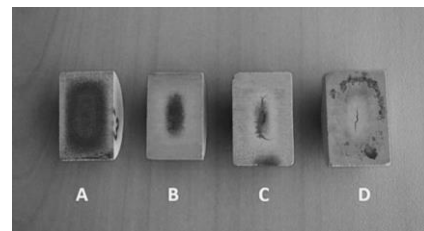
Nitrüleme sıcaklığı olarak öncelikle 1400°C seçilmiş ve nitrüleme süresi olarak da 1, 2, 4 ve 8 saat belirlenerek nitrüleme işlemleri yapılmıştır. Ortalama tüp fırında  $\text{N}_2$  gazı akışı  $0,75 \text{ mldk}^{-1}$  olarak uygulanmış ve nitrüleme işlemleri ortalama olarak 8 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalara ek olarak ilerleyen süreçte, değişken sıcaklıklarda kademeli ısıtma yapılarak nitrüleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda 27 mm çaplı ve değişik kesit kalınlıklarına sahip numuneler hazırlanmıştır. Kesit kalınlıkları nitrüleme koşulları ve SiAlON kompozisyon karışımlarına bağlı olarak 5-16 mm arasındaki değerlerde hazırlanmıştır.

Çizelge 2'de SCE SiAlON kompozisyonlu ve kütlece %90 Si içerikli numunelerin 1400°C'de ve değişik bekleme sürelerinde gerçekleştirilen nitrüleme işlemleri sonrasında elde edilen nitrüleme dereceleri verilmiştir.

**Çizelge 2.** SCE SiAlON kompozisyonlu ve kütlece %90 Si içerikli numunelerin 1400°C'de ve değişik bekleme sürelerinde gerçekleştirilen nitrüleme işlemleri sonrasında elde edilen nitrüleme dereceleri.

	SCE 90 Si (1 saat)	SCE 90 Si (2 saat)	SCE 90 Si (4 saat)	SCE 90 Si (8 saat)
Nitrüleme Derecesi %	93,47	95,01	95,19	99,90
Kalınlık (mm)	16,90	17,40	17,90	17,30

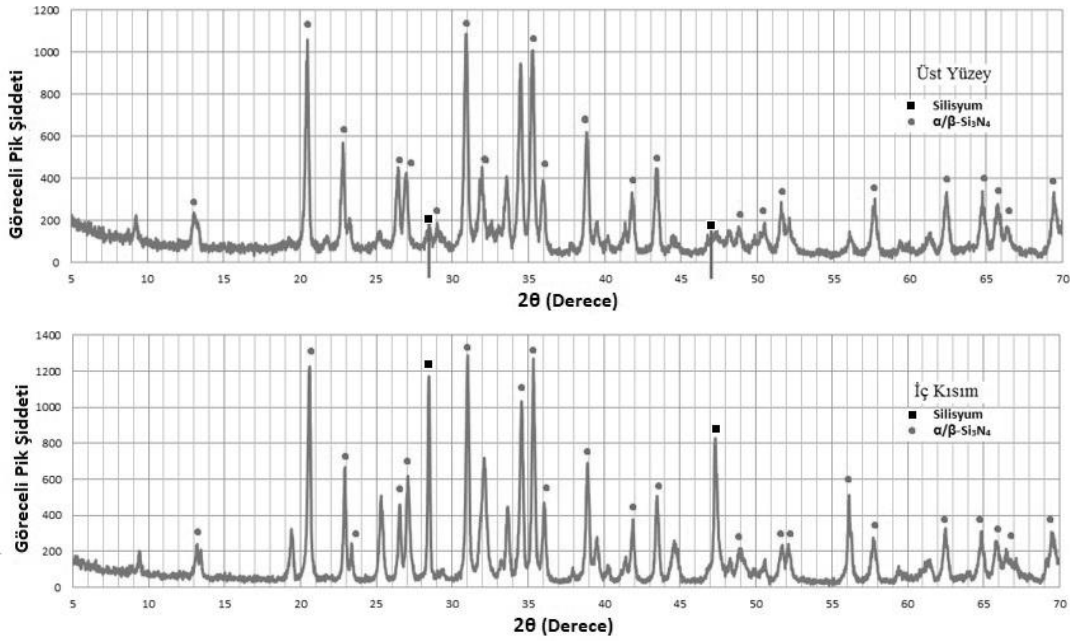
Hazırlanan bileşimlerin ağırlık değişimi ile silisyum nitrülenme derecesi tespit edilmiştir. Numunelerin kesit görüntüleri ise Şekil 2'de gösterilmektedir. Soldaki ilk numune 1 saat süreli, diğerleri sırasıyla 2, 4 ve 8 saat sürelerde nitrüleme işlemine tabi tutulan numunelerin görüntüleridir.



**Şekil 2.** SCE SiAlON kompozisyonlu numunelerin 1400°C'de değişik bekleme süreleri seçilerek gerçekleştirilen nitrüleme işlemleri sonrası kesit görüntüleri.

SCE SiAlON bileşimindeki numunenin 1400°C'de 8 saat süreyle gerçekleştirilen nitrüleme işlemi

sonrası iç ve dış yüzey kısımlarının XRD analizleri Şekil 3’de sunulmaktadır.



Şekil 3. SCE SiAlON kompozisyon içerikli numunenin 1400°C’de 8 saat bekleme süresi seçilerek gerçekleştirilen nitrüleme işlemi sonrası elde edilen XRD analizi.

Gerçekleştirilen nitrüleme çalışmaları sonucu, en uygun nitrüleme süresinin 2 saat olduğu belirlenmiştir. Çalışmalar sonrası bir diğer etken değişkenin de numune kalınlığı olduğu, numune kalınlığına bağlı olarak numunelerde nitrüleme derecesinin değiştiği belirlenmiştir.

Nitrüleme işlemlerinde bekleme süresi 1 saat yerine 2 saat uygulandığında nitrüleme derecesinin yaklaşık %10 oranında arttığı gözlemlenmiştir. Nitrüleme 4 saat seçildiğinde, 2 saatlik nitrülemenin biraz üzerinde nitrüleme derecelerine ulaşılmıştır. Nitrüleme süresi 8 saat seçildiğinde en yüksek nitrüleme derecesine ulaşılmış ancak ekonomik üretim açısından alternatif süreçler değerlendirilmiştir.

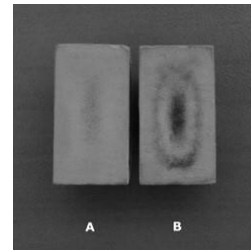
İlerleyen çalışmalarda SYS SiAlON kompozisyonlu karışımların nitrüleme işlemlerinde nitrüleme sıcaklık değerleri kademeli seçilerek işlem gerçekleştirilmiştir. Kademeli ısıtmada 1370°C-1420°C ve 1370°C-1450°C seçilerek bu sıcaklıklarda 1 ve 2 saat bekleme yapılarak 1 bar N<sub>2</sub> gaz akışında nitrüleme işlemleri yapılmıştır.

SYS ve SCE SiAlON kompozisyonları ile 2µm tane boyut ve %90 silisyum içerikli numunelerin 1370°C’de 1 saat ve 1420°C’de 1 saat bekleme

yapılarak gerçekleştirilen nitrüleme işlemleri sonrası elde edilen nitrüleme dereceleri Çizelge 3’de ve kesit görüntüleri ise Şekil 4’de verilmiştir.

Çizelge 3. SYS ve SCE SiAlON kompozisyon 2 µm tane boyutu %90 silisyum içerikli karışımlarla hazırlanan numunelerin 1370°C’de 1 saat ve 1420°C’de 1 saat bekleme yapılarak gerçekleştirilen nitrüleme işlemleri sonucu elde edilen nitrüleme dereceleri.

	SYS 90 Si	SCE 90 Si
Nitrüleme Derecesi %	95,09	95,31
Kalınlık (mm)	14,60	14,90



Şekil 4. SYS ve SCE SiAlON kompozisyon %90 silisyum içerikli numunelerin 1370°C’de 1 saat ve 1420°C’de 1 saat bekleme yapılarak gerçekleştirilen nitrüleme işlemleri sonrası kesit görüntüleri.

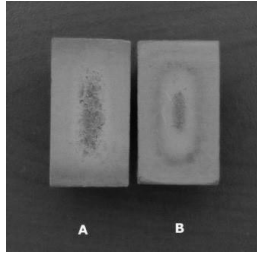
SYS ve SCE SiAlON kompozisyonları ile 2µm tane boyut ve %90 silisyum içerikli numunelerin 1370°C’de 1 saat ve 1450°C’de 1 saat bekleme

yapılarak gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonrası elde edilen nitrürleme dereceleri Çizelge 4'de ve kesit görüntüleri ise Şekil 5'de verilmiştir.

Çalışmalar sonrası 1370°C-1450°C elde edilen kompozisyonların nitrürleme dereceleri 1370°C-1420°C gerçekleştirilenlerden daha yüksek elde edilmiştir. Sonraki süreçte bekleme süresi iki saat seçilmiş ve kompozisyon karışımlarında kütlece %100 silisyum içerikli SiAlON bileşimleri hazırlanmıştır.

**Çizelge 4.** SYS ve SCE SiAlON kompozisyon 2  $\mu$ m tane boyutu %90 silisyum içerikli karışımlarla hazırlanan numunelerin 1370°C'de 1 saat ve 1450°C'de 1 saat bekleme yapılarak gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri.

	SYS 90 Si	SCE 90 Si
Nitrürleme Derecesi %	97,39	97,23
Kalınlık (mm)	14,70	15,30



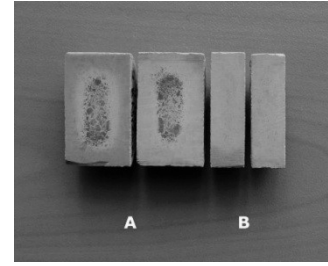
**Şekil 5.** SYS ve SCE SiAlON kompozisyon 2 $\mu$ m tane boyutu %90 silisyum içerikli karışımlar ile hazırlanan numunelerin 1370°C'de 1 saat ve 1450°C'de 1 saat bekleme yapılarak gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonrası kesit görüntüleri.

SiAlON seramik SYS kompozisyonu seçilerek %100 silisyum içerikli numuneler hazırlanmış ve bu numunelere N<sub>2</sub> gaz ortamında nitrürleme işlemi gerçekleştirilmiştir. İlk nitrürleme çalışması 1370°C'de 2 saat ve 1420°C'de 2 saat bekleme yapılarak tüp fırında gerçekleştirilmiş ve elde edilen nitrürleme dereceleri Çizelge 5'de ve kesit görüntüleri ise Şekil 6'da verilmiştir.

**Çizelge 5.** SYS SiAlON kompozisyonlu ve kütlece 2  $\mu$ m tane boyutlu ve %100 Si içerikli numunelerin 1370°C'de 2 saat ve 1420°C'de 2 saat bekleme sürelerinde gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonrasında elde edilen nitrürleme dereceleri

Numune	Nitrürleme Derecesi %	Kalınlık (mm)
--------	-----------------------	---------------

SYS 102 K	97,307	16,20
SYS 102 I	96,759	8,25

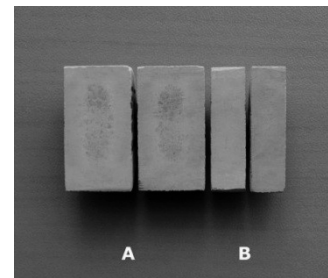


**Şekil 6.** SYS SiAlON kompozisyon içerikli numunelerin 1370°C-1420°C'de 2 saat bekleme sürelili gerçekleştirilen kademeli nitrürleme işlemleri sonrası kesit görüntüleri.

Bir diğer çalışmada SYS SiAlON kompozisyon 7  $\mu$ m tane boyutlu %100 silisyum içerikli seçilerek hazırlanan numunelerin 1370°C'de 2 saat ve 1450°C'de 2 saat bekleme yapılarak nitrürleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Nitrürleme sonrası elde edilen nitrürleme dereceleri Çizelge 6'da ve kesit görüntüleri ise Şekil 7'de verilmiştir.

**Çizelge 6.** SYS SiAlON kompozisyonlu ve kütlece 7  $\mu$ m tane boyutlu ve %100 Si içerikli numunelerin 1370°C'de 2 saat ve 1450°C'de 2 saat bekleme sürelerinde gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonrasında elde edilen nitrürleme dereceleri.

Numune	Nitrürleme Derecesi %	Kalınlık (mm)
SYS 107 K	96,728	14,95
SYS 107 I	95,517	7,70



**Şekil 7.** SYS SiAlON kompozisyon içerikli numunelerin 1370°C-1450°C'de 2 saat bekleme sürelili gerçekleştirilen kademeli nitrürleme işlemleri sonrası kesit görüntüleri.

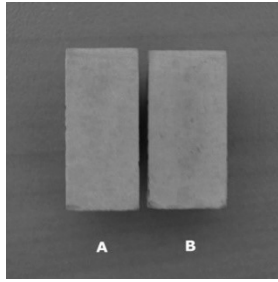
Sonraki süreçte aynı kompozisyon karışımı ile hazırlanan numunelere uygulanan sıcaklık değeri değiştirilmeden 2 saat yerine 1 saat bekleme süreleri seçilerek nitrürleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Nitrürlemede bekleme süresinin önemi değerlendirilmiştir. Aynı işlemde

ikinci etmen olarak da Si tane boyutu etkisi, 7  $\mu\text{m}$  yerine 2  $\mu\text{m}$  seçilerek karışımlar hazırlanarak tane boyutunun nitrülemeye etkisi değerlendirilmiştir.

SYS ve SCE SiAlON kompozisyon içerikli numunelerin 1370°C'de 1 saat ve 1450°C'de 1 saat bekleme yapılarak gerçekleştirilen nitrüleme işlemleri sonrası elde edilen nitrüleme dereceleri Çizelge 7'de ve kesit görüntüleri ise Şekil 8'de verilmiştir.

**Çizelge 7.** SYS ve SCE SiAlON kompozisyonlu numunelerin 1370°C'de 1 saat ve 1450°C'de 1 saat bekleme sürelerinde gerçekleştirilen nitrüleme işlemleri sonrasında elde edilen nitrüleme dereceleri.

Numune	Nitrüleme Derecesi %	Kalınlık (mm)
R2 90 Si	97,9366	14,45
R3 90 Si	97,7475	15,10



**Şekil 8.** SYS ve SCE SiAlON kompozisyon içerikli numunelerin 1370°C-1450°C'de 1 saat bekleme süreli gerçekleştirilen kademeli nitrüleme işlemleri sonrası kesit görüntüleri.

Çalışma sonuçlarında görüldüğü üzere tane boyutunun 7  $\mu\text{m}$  yerine 2  $\mu\text{m}$  seçilmesi ve aynı sıcaklıklarda bekleme süresinin yarı yarıya düşürülmesi sonucu elde edilen nitrüleme dereceleri daha yüksek çıkmıştır. Sonuç olarak nitrüleme sıcaklığı ve bekleme süresinin Si toz tane boyutu ile doğrudan ilişkili olduğu tespit edilmiştir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Gerçekleştirilen nitrüleme çalışmalarında, kompozisyonların içeriği oluşturan dopant ile silisyum toz tane boyutu ve karışımdaki kütlece oranının nitrülemeye etkisi kapsamlı olarak incelenmiştir.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CeO}_2$ 'in nitrülemeye etkileri değerlendirilmiş, sıcaklığa ve bekleme süresine bağlı olarak elde edilen nitrüleme dereceleri tespit edilmiştir. Aynı zamanda nitrüleme sıcaklığı ve

süresinin, numune kesit kalınlıklarının nitrüleme kinetiği üzerine etkileri belirlenmiştir.

Y/Sm/Ca içerikli kompozisyonda istenilen en iyi değerlere 1370°C'de ki çalışmalar ile ulaşılmış ve ilerleyen çalışmalarda kademeli ısıtma rejimi uygulanarak hemen hemen tamamen nitrüleme gerçekleştirilmiştir. Kompozisyondaki silisyumun tamamen reaksiyona girdiği ancak bir kısım silisyumun da yüksek sıcaklıkta bekleme sebebiyle sistemden uzaklaştığı belirlenmiştir. Bekleme süresinin ne kadar önemli olduğu tespit edilmiştir.

Ce/Ca içerikli kompozisyonlarda ise sıcaklığın artması ile nitrüleme derecesinin yükseldiği belirlenmiştir, ancak sıcaklığın yükselmesi sonucu numune iç kısımlarında  $\text{CeO}_2$ 'li kompozisyon numunelerinde numune kalınlığının artması ile silisyumun ergime problemi ortaya çıkmaktadır. Numune bünyesinde oluşan yüksek sıcaklığın uzaklaştırılarak kalın numunelerin nitrülenmesinin ancak bu sayede gerçekleştirilebileceği belirlenmiştir.  $\text{CeO}_2$ 'li kompozisyon da kademeli ısıtma rejimi uygulanarak silisyumun tamamen reaksiyona girmesi sağlanmıştır. Yüksek sıcaklıktaki silisyumun ergime problemi nedeniyle ince kesitli numunelerle 1370°C-1420°C veya 1370°C-1450°C kademeli ısıtma yapılarak nitrülenmiş ve oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Selen Kimyadan tedarik edilen Si tozunun bünyesinde mevcut olan Fe içeriğinin oksitlenerek FeO olarak nitrüleme işlemleri sonrasında bünyede kaldığı ve nitrüleme derecesini olumsuz etkilediği tespit edilmiştir. Numuneler üzerinde gerçekleştirilen Mikroyapı karakterizasyonları ve EDX analizleri sonucu bünyede  $\text{FeO}_x$  tespit edilmiştir. Şekil 9'da gerçekleştirilen nitrüleme ve sinterleme işlemleri sonucu kesit yüzey ve merkez SEM görüntüleri görülmektedir. Resimdeki beyaz halka ile belirlenen kısmın Şekil 10'da büyütülmüş SEM görüntüsü verilmiştir. Resimdeki parlak beyaz bölgenin analiz sonrası  $\text{FeO}_x$  olduğu belirlenmiştir.

Nitrüleme işlemi sırasında kullanılan  $\text{N}_2$  gaz basıncının sistemde homojen olarak dağıtılmasının, nitrüleme çalışmalarının kinetiği açısından oldukça önemli olduğu belirlenmiştir. Sistemin reaksiyon

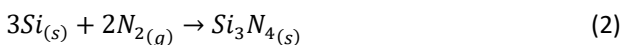
hızının kontrolü ancak bu şekilde sağlanabilmektedir.

$N_2$  gazı ile numuneler arası etkileşim sonucu, yüksek sıcaklıklarda oluşan ekzotermik reaksiyon nedeniyle numunelerin bünyesinde sıcaklık yükselmesi olduğu tespit edilmiştir. Oluşan bu fazla ısı etkisiyle numune iç kısmında silisyumun ergidiği belirlenmiştir.

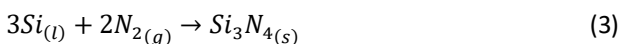
Silisyumun direkt nitrürlenmesi,  $Si_3N_4$  tozunun endüstriyel üretimi için ucuz ve basit bir yöntem olarak kabul edilir. Bununla birlikte, bu yöntem, nihai ürünlerde aşırı düşük  $\alpha$ - $Si_3N_4$  içeriği sağlar ve aşırı uzun bir süre gerektirir. Bu, yüksek nitrürleme sıcaklığının neden olduğu kısmi silisyum ergimesi ve silisyum ve azot arasındaki ekzotermik reaksiyonun ek ısıdan kaynaklanmaktadır (Varma et al. 1991).

Silisyumun direkt nitrürleme problemlerini çözmek için  $\alpha$ - $Si_3N_4$  içeriğini arttırmayı ve nitrürleme süresini kısaltmayı amaçlayan araştırmalar yapılmıştır. Katkı maddesi olarak bazı metallere ve metal oksitlerin, silikon nitrürleme kinetiğini ve ayrıca faz oluşumunu düzenleyebildiği tespit edilmiştir (Hyuga et al. 2008, Guo et al 2016, Liang et al. 2016, Yin et al. 2016, Yang et al. 2012).

$Si_3N_4$  seyrelticisinin silisyum tozunun doğrudan nitrürlenmesi üzerine etkisini karşılaştırmak için yapılan çalışmalarda  $Si$ - $Si_3N_4$  seyrelticisinin içeriği ağırlıkça %6'ya yükseldiğinde, tam nitrürlemenin gerçekleştiği tespit edilmiştir.  $\alpha$ - $Si_3N_4$  ve  $\beta$ - $Si_3N_4$  seyrelticilerin nitridasyonu hızlandırdığı ve üründe  $\alpha$ - $Si_3N_4$  oluşumunu teşvik ettiği belirlenmiştir. Seyrelticilerin silisyum tozundaki oksijeni ve yoğun nitridasyon sıcaklığını azaltabileceği tespit edilmiştir. Bu nedenle,  $\alpha$ - $Si_3N_4$  ve  $\beta$ - $Si_3N_4$  seyrelticileri, esas olarak silisyum tozunun doğrudan nitrürlenmesinde ısı alıcıları olarak işlev görür; ayrıca, silikon ve azot arasındaki reaksiyonla salınan ilave ısıyı emebilirler (Jin et al. 2019). Tepkimeler şu şekilde tarif edilmiştir;



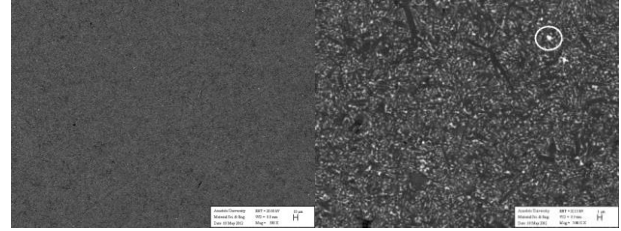
$$\Delta G = -829,8 + 0,38xT \text{ kJ. mol}^{-1} \quad T < 1412^\circ C$$



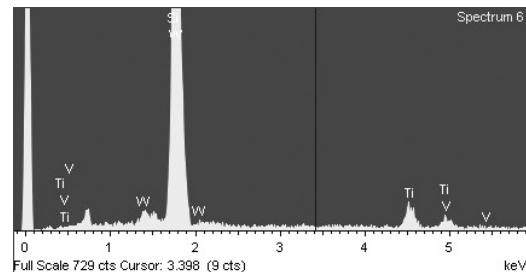
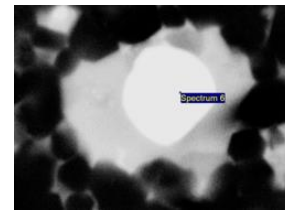
$$\Delta G = -952,4 + 0,45xT \text{ kJ. mol}^{-1} \quad T > 1412^\circ C$$

Reaksiyonun (2) entalpi değişimi yaklaşık olarak  $1412^\circ C$  altında  $-830 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ve  $1412^\circ C$  üzerinde ise yaklaşık olarak  $-960 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olduğu tespit edilmiştir (3). Bu nedenle, silikon ve azot arasındaki ekzotermik reaksiyon, silikon tozunu ergitmek için yeterli olan büyük miktarda bir ısı açığa çıkarabilir.

Gerçekleştirdiğimiz çalışmalarda kademeli ısıtma rejimi ve seçilen kompozisyon içeriğine göre numune kalınlıkları düzenlenerek oluşan bu sorunun ortadan kalktığı tespit edilmiştir. Nitrürleme kinetiği açısından azot gazı ile silisyum ne kadar erken sıcaklıkta reaksiyona girerse yüksek sıcaklıkta reaksiyona girmemiş silisyumun ergime veya  $SiO$  olarak sistemden uzaklaşması sorunu da ortadan kalkmaktadır. Yüksek sıcaklıkta beklemeye de gerek kalmamaktadır.



**Şekil 9.** SCE SiAlON 2 µm tane boyut %90 silisyum içerikli numunenin  $1370^\circ C$ 'de 1 saat ve  $1420^\circ C$ 'de 1 saat bekleme süresi ve gaz basınçlı sinterleme fırınında  $1940^\circ C$ 'de 1 saat/5 bar ve  $1990^\circ C$ 'de 1 saat ve 10 bar  $N_2$  gaz basınçlı ortamda sinterlenmesi sonrası kenar ve merkez SEM görüntüleri.



**Şekil 10.** SCE SiAlON 2 µm tane boyut %90 silisyum içerikli numunenin merkez kısımdaki bir bölümünün büyütülmüş SEM görüntüsü ve EDX spektrumu.

Elde edilen veriler sonucu nitrürleme rejiminin ve kinetiğinin optimizasyonu sağlanmıştır. Nitrürleme



çalışmaları sonrası, tek aşamalı nitrürleme sıcaklığının minimum 1400°C seçilerek gerçekleştirilmesi gerektiği elde edilen nitrürleme çalışmaları sonrası tespit edilmiştir.

Nitrürleme süresinin iki saat seçilerek gerçekleştirilmesi en ideal nitrürleme sonuçlarını sağlamıştır.

Bekleme süresinin uzun seçilerek gerçekleştirilmesi (8 saat) daha yüksek nitrürleme dereceleri sağlasa da ekonomik üretim açısından bir sorun teşkil ettiği görülmüştür.

Nitrürlemede kademeli sıcaklıkların uygulanması ile hedeflenen nitrürleme sonuçları elde edilmiştir. İki aşamalı sıcaklık seçimi ile hem işlem süresi kısalmış hem de yüksek nitrürleme dereceleri elde edilmiştir. Aynı zamanda yüksek sıcaklıkta numune iç kısmında oluşan silisyum ergime sorunu giderilmiştir.

Silisyumun tane boyutunun düşük seçimi ile spesifik yüzey alanı yükseldiğinden çok daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Tane boyutunun düşük seçimi ile numune kesit kalınlıklarının optimize edilerek nitrürleme çalışmaları gerçekleştirilip bünyede ekzotermik reaksiyon sonucu yüksek sıcaklıkların oluşumu giderilmiştir. En iyi nitrürleme sonuçları 2  $\mu$ m silisyum toz tane boyutu ile sağlanmıştır.

Aynı zamanda numune kesit kalınlığının da oldukça önemli bir etken olduğu belirlenmiştir. Bileşimde kullanılan dopant, kütlece silisyum miktarı ve silisyum tane boyutu dikkate alarak numune kesit kalınlıklarının tespitinin oldukça önemli olduğu belirlenmiştir.

Bileşimlerde kullanılan dopant ve silisyum tane boyutunun nitrürleme kinetiği üzerinde oldukça etkili olduğu tespit edilmiştir. Kullanılan iki kompozisyonda en iyi sonuçlar CeO<sub>2</sub> içerikli SCE numunelerde elde edilmiştir. Nitrürleme çalışmaları sonucu ince numunelerde %99 üzeri nitrürlemenin gerçekleştiği belirlenmiştir. SYS SiAlON kompozisyonlu numunelerde minimum %95 seviyelerinde nitrürleme dereceleri elde edilmiştir.

## 5. Kaynaklar

Riley, F.L. , Silicon nitride and Related materials, Journal of the American Ceramic Society 83 (2) (2000) 245-265.

Hierra, E.J. and Salazar, J. A., Silicon nitride Synthesis, Properties and Applications, Nova Science Pub Inc; UK ed. edition (July 1, 2012)

Park, Y.J., Kim H. D. And Halloran, J. W. International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol.8, No. 4, 2011.

Varma, A., Pigeon, R.G., Miller, A.E., Kinetics of  $\alpha$ - and  $\beta$  Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formation from oxide free high-purity Si powder, J. Mater. Sci. 26 (1991) 4541-4544.

Hyuga, H., Yoshida, K., Kondo, N., Kita, H., Sugai, J., Okano, H., Tsuchida, J., Nitridation enhancing effect of ZrO<sub>2</sub> on silicon powder, Mater. Lett. 62 (2008) 3475-3477.

Guo, W.M., Wu, L.X., Xie, H., You, Y., Lin, H.T., Effect of TiO<sub>2</sub> additives on nitridation of Si powders, Mater. Lett. 177 (2016) 61-63.

Liang, F., Lu, L., Tian, L., Li, F., Zhang, H., Zhang, S., Catalytic effects of Cr on nitridation of silicon and formation of one-dimensional silicon nitride nanostructure, Sci. Rep. 6 (2016) 31559-31568.

Yin, S.W., Wang, L., Tong, L.G., Yang, F.M., Li, Y.H., Kinetics analysis of direct nitridation of silicon powders at atmospheric pressure, Adv. Mater. Res. 562-564.

Yang, F.M., Wang, L., Yin, S.W., Li, Y.H., Liu, C.P., Tong, L.G., Effect of the addition of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on the direct nitridation of silicon powder at atmospheric pressure, Adv. Mater. Res. 486 (2012) 247-252.

Jin X., Xing P., Zhuang Y., Kong J., Jiang S., Wei D., Effect of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> diluent on direct nitridation of silicon powder, Ceramics International 45 (2019) 10943-10950.

## İnternet kaynakları

1- <https://www.ceramtec.com.tr/seramik-malzemeler/silisyum-nitrur/>, (14.07.2019)

2- <https://www.ceramtec.com.tr/seramik-malzemeler/sialon/>, (14.07.2019)