

39243.

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİNÇ KABUĞUNDAN SİLİSYUM NİTRÜR
TOZUNUN SENTEZİ

DOKTORA TEZİ
NİLGÜN KUŞKONMAZ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 23 7 1993

Tezin Savunulduğu Tarih : 24 9 1993

Tez Danışmanı : Prof.Dr.Okan ADDEMİR

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr.Adnan TEKİN

Prof.Dr.Müzeyyen MARŞOĞLU

EYLÜL 1993

ÖNSÖZ

Doktora tezimin yönetimini üstlenen, maddi ve manevi her türlü desteği vererek çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan değerli Hocam Sayın Prof.Dr. Okan ADDEMİR'e maddi kaynak sağlanmasında destek olan Prof.Dr. Adnan TEKİN'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım başından sonuna kadar değerli destek ve yardımlarını esirgemeyen Sayın hocam Prof.Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU'na teşekkür ederim.

Değerli yardım ve önerileriyle yakın ilgi gösteren Doç.Dr. Ercan AÇMA, Yard.Doç.Dr. Çetin TOY ve Yard.Doç. Dr. Onuralp YÜCEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını gördüğüm Met.Yük. Müh. Filiz ÇINAR'a, Met.Yük.Müh. Hakan SESİĞÜR'e, Met. Yük.Müh. Bülent ŞİRİN'e, Sayın Zeynep KILIÇ CERİT'e, X-Işınları ve SEM incelemelerinde yardımlarını aldığım Tek.Turgay GÖNÜL ve Hüseyin SEZER'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında kimyasal analizleri büyük bir titizlikle ve özveri ile yapan Kim.Müh. Oya ÜNSAL'ı saygı ile anıyorum. Bu çalışma Devlet Planlama Teşkilatı'nın sağladığı maddi destek ile yürütülmüştür.

Çalışmalarım sırasında gösterdikleri sabır ve verdikleri destek için eşim Sabri KUŞKONMAZ ve kızım Elif Mendes KUŞKONMAZ'a teşekkür ederim.

TEMMUZ, 1993

Yük.Müh. Nilgün KUŞKONMAZ

İ Ç İ N D E K İ L E R

ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2. SİLİSYUM NİTRÜR'ÜN KULLANIM ALANLARI, FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ.....	3
2.1. Silisyum Nitrür'ün Kullanım Alanları.....	3
2.2. Silisyum Nitrür'ün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	4
BÖLÜM 3. SİLİSYUM NİTRÜR SERAMİK TOZUNUN ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	8
3.1. Silisyum'un Direkt Nitrürlenmesi.....	8
3.2. Silisyum Halojenürlerin Veya Silan'ın Amonyak İle Gaz Fazı Reaksiyonu.....	9
3.2.1. Yüksek Sıcaklık Reaksiyonu.....	9
3.2.2. Düşük Sıcaklık Reaksiyonu.....	10
3.3. Silis ve Amonyak Arasındaki Reaksiyon...	11
3.4. Silisin Karbotermal Redüksiyonu ve Nitrürlenmesi.....	12
BÖLÜM 4. KARBOTERMAL REDÜKSİYON VE NİTRÜRLEME İLE Si ₃ N ₄ SERAMİK TOZU OLUŞUMUNU ETKİLEYEN PARAMETRELER.....	14
4.1. Si-C-N ₂ -O ₂ Sisteminde Reaksiyon Mekaniz- ması ve Termodinamiği.....	14
4.2. Sistem Değişkenlerinin Si ₃ N ₄ Oluşum Reaksiyonuna Etkisi.....	17
4.2.1. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi.....	18
4.2.2. Reaksiyon Gazı Kısmi Basıncının Etkisi	20
4.2.3. Çekirdekletirici Si ₃ N ₄ Toz İlavesinin Etkisi.....	21
4.2.4. Şarj Birim Yüzey Alanı ve Partikül Boyutunun Nitrürleşmeye Etkisi.....	24
4.2.5. Emprüte Demirin Varlığı.....	26
4.2.6. C/SiO ₂ Oranının Etkisi.....	28

BÖLÜM 5. PİRİNÇ KABUĞUNDAKİ SİLİSİN TANIMLANMASI VE Si_3N_4 TOZ SENTEZİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ	31
5.1. Piring Kabuğunun Yapısı Bileşimi ve Kullanım Alanları.....	31
5.2. Piring Kabuğunun Si_3N_4 Toz Sentezinde Kullanılması.....	32
BÖLÜM 6. SİLİSYUM NİTRÜR'ÜN KARBOTERMAL SENTEZİ SIRASINDA OLUŞAN VİSKİR MORFOLOJİSİNİN İNCELENMESİ.....	34
6.1. Viskir Oluşum Mekanizması.....	34
BÖLÜM 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37
7.1. Kullanılan Hammaddeler.....	37
7.1.1. Piring Kabuğu.....	37
7.1.2. Toz Silisyum Nitrür (Çekirdekleştirici Amaçlı).....	38
7.2. Kullanılan Cihaz ve Aletler.....	38
7.3. Deneylerin Yapılışı.....	41
7.3.1. Piring Kabuğunun İncelenmesi Deneyleri	41
7.3.2. P.P.K.'nın Karbotermal Redüksiyonu ve Nitrürlenmesi Deneylerinin Yapılışı..	41
BÖLÜM 8. DENEY SONUÇLARI.....	44
8.1. Orjinal, Yakılmış ve Pirolize Edilmiş Piring Kabuğunun İncelenmesi.....	44
8.2. P.P.K'nun Karbotermal Redüksiyonu ve Nitrürlenmesi Deneylerinin Sonuçları...	51
8.2.1. Azot Akış Hızının Si_3N_4 Oluşumuna Etkisi.....	51
8.2.2. Reaksiyon Sıcaklığı ve Süresinin Si_3N_4 'ün Oluşumu Üzerindeki Etkisi...	55
8.2.3. Şarj Şeklinin Etkisi.....	62
8.2.4. Çekirdekleştirici Si_3N_4 Toz İlavesi- nin Etkisi.....	64
8.2.5. Reaksiyon Gazında % CO Miktarının Si_3N_4 Oluşumuna Etkisi.....	66
8.3. Deney Parametrelerinin Viskir Morfolo- jisine Etkisi.....	68
8.4. P.P.K'daki Demir İçeriğinin Si_3N_4 Oluşumuna Etkisi.....	73

BÖLÜM 9. SONUÇLARIN İRDELENMESİ.....	79
9.1. Piring Kabuğu Özelliklerinin ve Si_3N_4 Üretimine Hazır Duruma Getirilme Şartlarının İrdelenmesi.....	79
9.2. P.P.K'nun Karbotermal Redüksiyonu ve Nitrürleşmesinde Azot Akış Hızının Etkisinin İrdelenmesi.....	80
9.3. P.P.K'dan Nitrürleme Yapıldığında Sıcaklık ve Zamanın Etkisinin İrdelenmesi....	81
9.4. P.P.K'nun Tane Boyutunun Nitrürleşmeye Etkisinin İrdelenmesi.....	81
9.5. Çekirdekleştirici Si_3N_4 Toz İlavesinin Nitrürleşme Verimine Etkisinin İrdelenmesi.....	82
9.6. Reaksiyon Çıkış Gazlarındaki CO Ölçümlerine ve Reaksiyon Sırasında Oluşan Ağırlık Kayıplarına Göre Reaksiyon Mekanizmasının İrdelenmesi.....	83
9.7. Reaksiyon Ürünü Si_3N_4 'ün Morfolojisini Etkileyen Faktörlerin İrdelenmesi.....	86
9.8. Si_3N_4 Oluşumundan SiC Oluşum Şartlarına Geçiş Parametrelerinin İrdelenmesi.....	89
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	93
KAYNAKLAR.....	96
ÖZGEÇMİŞ.....	101

ÖZET

Bu çalışmada Trakya(Enez) yöresine ait piring kabukları kullanılarak silisyum Nitrür (Si_3N_4) toz sentezi yapılmıştır.

Piring kabukları, 700°C 'de argon gazı altında piroliz işlemi sonunda öğütülerek $\leq 53 \mu\text{m}$ tane boyutunda pirolize piring kabuğu tozu (% 50 C, % 47.9 SiO_2) şeklinde Si_3N_4 toz sentez hammaddesi olarak hazırlanmıştır.

Pirolize piring kabuğunun deneyler için özel olarak hazırlanan grafit reaktör içinde optimum nitrürleşme veriminin 50L/saat azot akışı altında olduğu saptanmıştır.

Pirolize piring kabuğundan silisyum karbür (SiC) fazı oluşmadan Si_3N_4 fazının oluşumu için çıkılabilecek maksimum reaksiyon sıcaklığının 1400°C olduğu, 1450°C 'de ise Si_3N_4 fazının yanı sıra SiC fazının ortaya çıktığı ve reaksiyon başlangıcında oluşan Si_3N_4 fazının fazla karbonun etkisi ile kararlılığını kaybederek SiC fazına dönüştüğü belirlenmiştir.

Pirolize piring kabuğunun reaktöre sarjının toz ($\leq 53 \mu\text{m}$) veya pelet (+ 3.15-4.75-+4.75-5.15 mm) olmasının 1400°C ve 50 L/saat azot akışı altında iki saat nitrürleme sonunda elde edilen Si_3N_4 oluşum veriminde (% 79(Ağırlıkça)) etkili olmadığı saptanmıştır.

Çekirdekletirici Si_3N_4 toz ilavesinin, optimal şartlarda (1400°C , 50L/saat N_2) Si_3N_4 oluşum verimine bir etkisinin olmamasına rağmen üretilen Si_3N_4 'ü viskır formundan eş eksenli bir yapıya dönüştürdüğü gözlenmiştir. 1400°C de elde edilen Si_3N_4 viskırlarının dikdörtgen kesitli olduğu, sıcaklığın 1450°C 'ye çıkması durumundan, SiC fazının çökmesinde etkili olan Fe-Si sıvı fazının kürecikler şeklinde ortaya çıktığı, ve 1500°C 'de elde edilen SiC viskırlarının ise dairesel kesitli olduğu belirlenmiştir.

SYNTHESIS OF SILICON NITRIDE POWDER FROM RICE HUSK

SUMMARY

Silicon Nitride is a material used in high technology applications. This is mainly due to oxidation resistance at elevated temperatures low density, high hardness and strength of the material. These properties make silicon nitride an ideal candidate to be used as high temperature turbine components, bearings and cutting tools.

World production of Si_3N_4 powders are unavailable, but it is estimated that annual production world wide of Si_3N_4 powder is about 500 metric tons. Many of the manufactures of Si_3N_4 products make their own powder but there is apparently no domestic commercial supplier of Si_3N_4 . Powder can be purchased from sources in Germany Japan, Sweden and the United Kingdom. Prices vary from \$/kg to 350 \$/kg depending on specified particle size and purity.

There are several routes available for the production of silicon nitride powders; these include:

- 1)- Direct nitridation of silicon with nitrogen
- 2)- Vapour phase reactions between silicon halides and ammonia
- 3)- Reaction between silica and ammonia
- 4)- Carbotermal reduction and nitridation of silica with nitrogen.

Direct silicon nitridation is widely used because it is the simplest method of silicon nitride formation. However, it is difficult to control particle shape and size, as well as the high α -phase content, because of an intrinsic reaction mechanism in the silicon and nitrogen.

Vapor phase reaction has been widely used in the semiconductor industry as a synthesis method for pure silicon nitride. The silicon imide decomposition method is a recent development in which pure α -silicon nitride can be obtained.

Carbothermal reduction and nitridation of silicon dioxide is of commercial interest since this method yields powder with small particle size and high purity. Therefore, specific emphasis is given to the development of this method since 1970's.

According to these studies, main parameters effecting Si_3N_4 formation in $\text{SiO}_2\text{-N}_2\text{-C}$ system are found to be reaction temperature, N_2 gas flow rate specific surface of silica and C powder, and particle size, Si_3N_4 addition as seeding additive, existence of Fe impurity, C/ SiO_2 ratio in the initial mixture.

Various raw materials can be used as silica and carbon source; some of them are: sublimated silica, amorphous silica, silica precipitate from geothermal waters, graphite, and strach.

The use of rice husk as C and Silica source is advantageous in producing α - Si_3N_4 powder with small particle size, since it provides homogenous C+ SiO_2 mixture with very fine particle size.

Production of Si_3N_4 powder is of significant importance for Turkey, since this would not only create an opportunity for enterprise but would also develop an understanding for high technology ceramics.

Therefore the scope of this thesis is to develop a method for carbothermal reduction and subsequent nitridation of rice huks obtained from Enez/Trakya region.

As can be seen at the flowchart in figure, pyrolized rice husks are subjected to a nitridation process in a 44 kVA Tammann furnace under N_2 gas.

The effects of reaction temperature and duration N_2 flow rate, charging way of pyrolized rice husk to

the graphite reactor, addition of seeding Si_3N_4 powder on Si_3N_4 recovery and product morphology were examined.

Also, formation mechanisms of Si_3N_4 was determined according to CO measurements of exhaust gases and to weight losses during the reaction, and the effects of impurity Fe on Si_3N_4 - SiC equilibrium was investigated.

As a result of the research presented in this desertation, the Enez/Trakya rice husk was characterised and found to be fibrous material composed of amorphous silica. It was shown that, through pyrolysis at 700°C under Ar gas, the rice husk can be turned in to a raw material containing % 47.9 SiO_2 and 50 % C to be used in Si_3N_4 synthesis.

It was understood that whether Si_3N_4 or SiC forms is related to N_2 gas partial pressure. Nitridation yield was found to be related to the N_2 flow gas up to a certain value after which the yield was constant. The optimum conditions for Si_3N_4 formation were determined to be 1400°C temperature and 2 h. duration at 50 L/h flow rate of N_2 . Above 1400°C partly turns into SiC due to the presence of excess carbon;



Since carbon is already present in the raw material, it was found that the particle shape of the raw material, whether powder or pellete (+ 3.15-4.75, + 4.75-5.6 mm) does not have influence on the Si_3N_4 formation yield.

Seeding the charge with Si_3N_4 at 1400°C and 50 l/h gas flow, on the other hand, effects the product morphology but not the formation yield.

When the CO concentration in exhaust gas was monitored, it was observed that CO concentration increases suddenly during heating up to 1400°C and then decreases in 2 steps in the case of no seeding and decreases linearly in the case of seeding. The sudden increase was attributed to the reduction of SiO_2 . The first step in CO concentration of nucleoids and the second step being the growth of the nuclei. In the case of seeding, the CO concentration decrease was uniform till stabilization since the nuclei were already present.

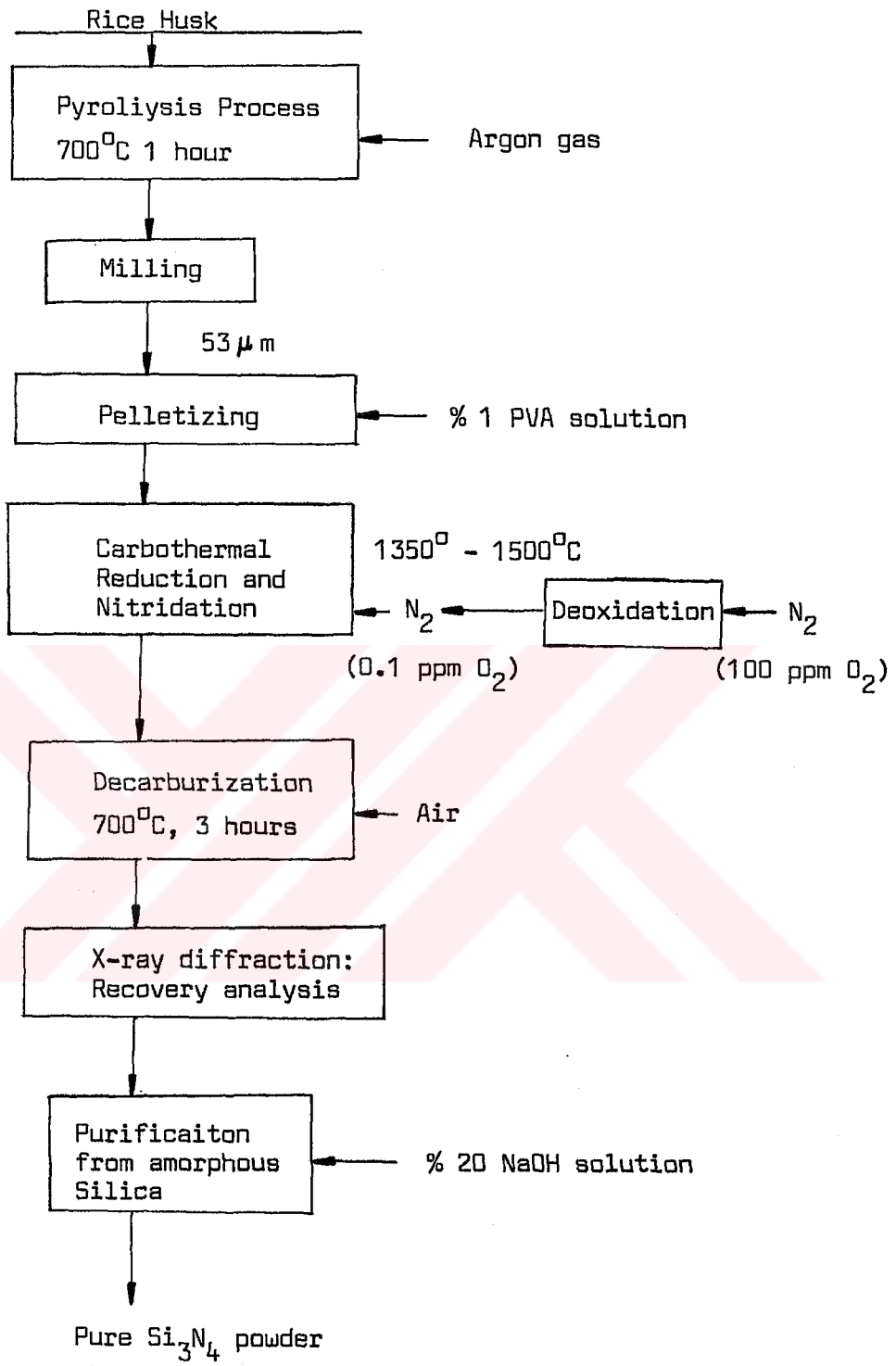


FIGURE: 1. Flowchart of Si_3N_4 Powder Production From Rice Husk.

The weight loss during the reduction was found to be more than the theoretical value. This was attributed to the formation and evaporation of SiO before the temperature reaches to thermodynamically feasible value.

It was found that the morphology of the product, whether whisker or powder; is related to reactant gas partial pressure and the seeding additive.

It was interesting to note that the whiskers formed at 1400°C are Si_3N_4 , but above 1400°C, impurity iron forms Fe-Si intermetallic compound which dissolves carbon and then helps the precipitation of SiC.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Silisyum Nitrür tozları ileri teknoloji seramik hammaddelerinden birisidir. En önemli özelliği yüksek sıcaklıklardaki oksidasyona direnci, düşük yoğunluğa sahip olması, yüksek sıcaklıkta sertlik ve mukavemetini korumasıdır. Bu yüzden motorlardan, yüksek sıcaklık korzyonunun görüldüğü ortamlarda, yüksek sıcaklıklarda çalışan türbin elemanlarının ve rulmanların üretiminde ve de tornalamada takım ucu olarak kullanım alanları bulunmaktadır [1,2]. 1970-1990 yılları arasında ortalama dünya üretimi 500 ton/yıl olan Si_3N_4 tozunun başlıca üreticileri A.B.D., Japonya, Almanya, İsviçre, İngiltere ve Kanada'dır [1].

Si_3N_4 tozu üretimi için farklı metotlar kullanılmaktadır. Bunlar elementel silisyumun direkt nitrürlenmesi, Silisyum tetraklorür'ün (SiCl_4) veya Silan'ın (SiH_4) amonyak ile redüksiyonu, silisin doğrudan amonyak ile nitrürlenmesi ve yine silisin karbotermal redüksiyon ve nitrürlenmesidir [3].

Silisin karbotermal redüksiyonu ve nitrürlenmesi yöntemi yüksek safiyette, partikül boyutu küçük, tercihen $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ 'den oluşan toz üretimi için ekonomik yollardan birisini oluşturmaktadır [4]. 1970'li yılların ortalarından bu yana bir çok araştırmacı bu reaksiyon sistemi üzerinde çeşitli çalışmalar yapmıştır.

Yapılan bu incelemelerin sonucunda $\text{SiO}_2\text{-N}_2\text{-C}$ reaksiyon sisteminde Si_3N_4 oluşumunda rol oynayan en önemli parametrelerin; reaksiyon sıcaklığı ve azot kısmı basıncı olduğu tespit edilmiştir. Azot akış hızı, çekirdekletirici Si_3N_4 tozu ilavesi, silis ve karbon tozunun

birim yüzey alanları-partikül boyutları ve SiO_2/C oranının oluşan Si_3N_4 'ün morfolojisini ve reaksiyon hızını etkilemektedir [5,6,7]. Bu araştırmaların belirlediği önemli bir diğer sonuç ise hammadde de bulunan demirin özellikle bu reaksiyon sisteminde belirli denge şartları aşıldığında SiC oluşumunu sağlamasıdır [8,9].

Silis ve karbon kaynağı olarak çeşitli hammaddeler kullanılabilmektedir. Bunlardan bazıları silis dumanı, piring kabuğu, Aerosil OX-50, jeotermal sulardan çöktürülmüş silis, karbon siyahı, grafit ve nişastadır [10,11-12].

Silis ve karbon kaynağı olarak piring kabuğunun kullanımı tane boyutu küçük α - Si_3N_4 tozu üretmek için gerekli olan çok küçük tane boyutunda ve homojen olarak karışmış karbon + silis karışımını sağladığı için avantajlıdır [9,13].

Si_3N_4 seramik tozunun üretilmesi hem ülkemize yeni bir ekonomik olanak kazandırmak hem de bir ileri seramik hammaddesinin üretim teknolojisinin öğrenilmesi açısından önem kazanmaktadır.

Dolayısıyla bu tez çalışmasında Trabza(Enez) yöresinden alınan piring kabuğundan karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemi ile Si_3N_4 tozu üretimi amaçlanmıştır. Pirolize edilmiş piring kabukları bir Tammann fırınında azot gazı altında nitrürleştirilmiştir. Deneyler sırasında reaksiyon sıcaklığı ve süresinin, azot akış hızının, şarj şeklinin, çekirdekleştirici Si_3N_4 toz ilavesinin, Si_3N_4 oluşum verimine ve ürün morfolojisine etkisi incelenmiştir. Ayrıca reaksiyon çıkış gazlarındaki CO ölçümleri ve reaksiyon sırasında oluşan ağırlık kayıplarına göre Si_3N_4 oluşum mekanizması açıklanmış ve empürিতে demirin Si_3N_4 - SiC dengesine etkisi araştırılmıştır.

BÖLÜM 2. SİLİSYUM NİTRÜR'ÜN (Si_3N_4) KULLANIM ALANLARI, FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

2.1. Silisyum Nitrür'ün Kullanım Alanları

Silisyum nitrür seramikleri, sahip oldukları yüksek sertlik, aşınma ve korozyon dirençleri, yüksek sıcaklık dayanımları (1800°C), düşük ısı genleşme katsayıları ve düşük özgül ağırlıkları nedeniyle ideal mühendislik malzemelerindendir. Çeşitli kullanım alanları Tablo 2.1'de özetlenen Si_3N_4 'ün fiyatı tane boyutu ve saflığına bağlı olarak 20-300 \$/kg arasında değişmektedir ve dünya üretimi 500 ton/yıldır [1].

TABLO: 2.1. Si_3N_4 Seramiklerinin Uygulama Alanları [4]

Motor Parçaları:	Piston, Silindir Astarı, Bujiler, Ateşleyiciler, Pervaneler, Vanalar
Aşınmaya ve Korozyona Dayanıklı Parçalar :	Yataklar, Patlama Memeleri, Nozullar, Kimyasal Sıvı Pompalama Parçaları.
Metal İşleme Bileşenleri :	Tel Çekme Hadde Makaraları, Çelik İşleme Parçaları, Metal Ergitme Klavuzları.
Aletler :	Kesici Aletler Isı Kalkan Plakaları, Isı İzoleli Seramik Tuğlalar.

20 yıl öncesine kadar silisyum nitrür esaslı seramik ürünler için önemli bir ticari uygulama alanı olmasına rağmen son 20-25 yıldır üzerinde en fazla araştırma yapılan malzeme durumuna gelmiştir. 1971 yılında A.B.D. savunma bakanlığı tarafından geliştirilmesi

istenen seramik motor programı için yukarıda belirtilen özellikleri nedeni ile uygun malzeme olarak seçilmiştir. Çalışmaların önemli bir kısmı, silisyum nitrür valfler, aşınma tamponları, piston pimleri, turbo-charger pervaneleri üzerinde yoğunlaşmıştır [2].

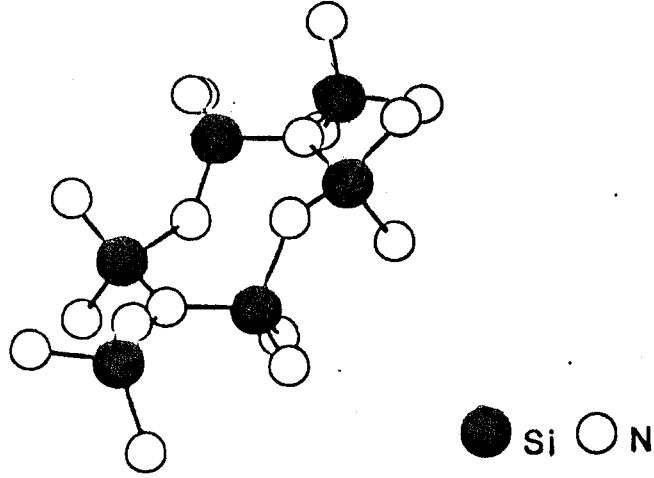
Silisyum Nitrür'ün motor parçalarının yapımında kullanılmasının sebepleri, düşük yoğunluğa sahip olmaları, aşınma ve korozyon dirençlerinin yüksek olması ve metallerle karşılaştırıldığında yüksek sıcaklıklardaki mukavemetlerinin daha iyi olmasıdır [4].

Son yıllarda yüksek safiyette Si_3N_4 tozlarının üretimi ve bu tozların sinterleme, sinterleme/HİP tekniklerinin kullanımı ile şekillendirilmeleri sonucunda daha iyi mekanik özelliklere sahip Si_3N_4 seramik ürünlerinin üretimi mümkün olmuştur [4].

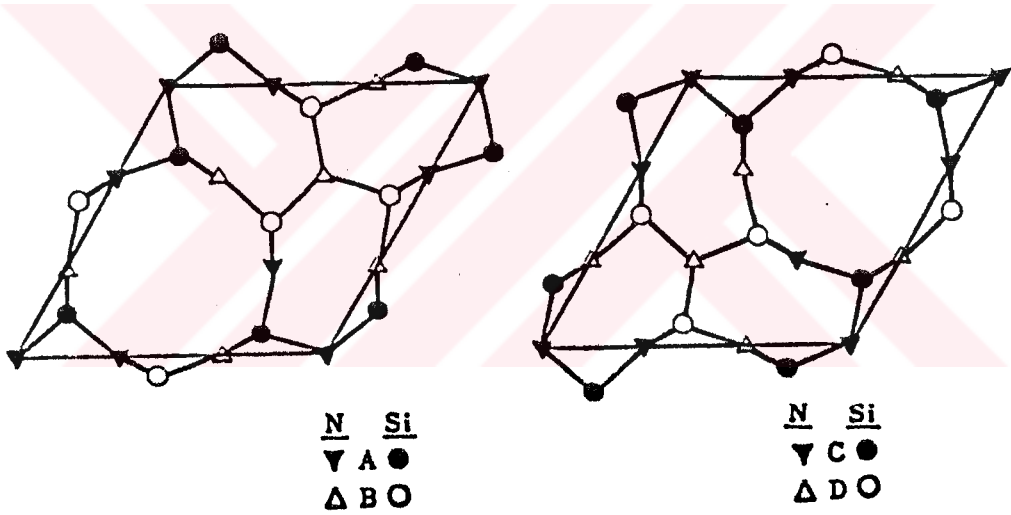
Ayrıca Si_3N_4 esaslı kesici takım uçlarının, dökme demir ve sertleştirilmiş çeliğin işlenmesinde uygun bir malzeme olduğu araştırmalarla ortaya konmuştur [2].

2.2. Silisyum Nitrür'ün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Si_3N_4 α ve β olarak adlandırılan iki farklı modifikasyon yapısına sahiptir. Her iki yapı da birbirlerine kenardan bağlanan SiN_4 tetrahedralarından oluşmaktadır (Şekil 2.1) β - Si_3N_4 yapısında silisyum ve azot atom tabakaları ABAB.... şeklinde dizilirken, bu dizilim α - Si_3N_4 'de ABCDABCD..... şeklinde dir (Şekil 2.2).



ŞEKİL: 2.1. Birbirlerine Kenarlardan Bağlı SiN_4 Tetrahedralardan Oluşan $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Yapısı [15].



ŞEKİL: 2.2. Si_3N_4 'deki Tabakalı Kristal Yapılar
 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (ABCD)
 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (ABAB) [16].

Her iki modifikasyon hegzogonal kristal yapıda olmasına rağmen, farklılık $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün SPH Latis'e sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ düşük sıcaklıklarda $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ise yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır [15].

α ve β - Si_3N_4 'ün birim hücrelerinin boyutları ve hesaplanmış teorik yoğunlukları Tablo 2.2'de verilmiştir.

TABLO:2.2. α ve β - Si_3N_4 'ün Birim Hücre Boyutları ve Teorik Yoğunlukları [15]

Yapı	a(A°)	c(A°)	Teorik Yoğunluk (gr/cm ³)
α - Si_3N_4	7.748	5.617	3.183
β - Si_3N_4	7.608	2.921	3.192

α - Si_3N_4 oksitli ortamlarda oksijeni kristal yapısında çözünmüş olarak tutabilecek özelliktedir. Bu nedenle α - Si_3N_4 partiküllerinin yüzeyinde % 1-3 oksijen içeren oksitlenmiş tabaka vardır [17].

Sinterleme sıcaklığındaki α - β faz dönüşümü β - Si_3N_4 'ün uzun kolonlar halinde bir kristal yapıya sahip olması nedeniyle mekanik özelliklerin gelişmesine neden olmaktadır [17].

Değişik metotlarla üretilen ve kimyasal kompozisyonu Tablo 2.3'de verilen Si_3N_4 tozlarındaki empüriteler özellikle Fe, Al, Ca yüksek sıcaklıklarda mukavemetin düşmesine neden oldukları için önemlidir [18].

Si_3N_4 tozlarının tane boyutu ve şekli üretim metotlarına göre değişkenlik göstermektedir. Ancak her sentez yönteminde mikron, altı toz boyutuna kolayca erişilmektedir.

Si_3N_4 seramikleri sıcak presleme, reaksiyon bağlı, basınçsız sinterleme ve sıcak izostatik presleme gibi bir çok teknik ile şekillendirilebilirler [4].

TABLO: 2.3. Değişik Metotlarla Üretilmiş Si_3N_4 'ün Kompozisyonu [18]

		$\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3$	Sentez Metodu $\text{SiO}_2 + \text{C} + \text{N}_2$	$\text{Si} + \text{N}_2$
Si	%	59.0	59.3	59.0
N	%	38.3	37.6	38.3
O	%	1.2	1.9	2.1
C	%	-	0.9	0.18
Cl	%	0.04	-	0.01
F	%	-	-	0.18
Al	(ppm)	22	960	450
Ca	(ppm)	< 5	120	110
CR	(ppm)	< 10	< 10	74
Cu	(ppm)	< 1	1	2
FE	(ppm)	< 10	110	90
MG	(ppm)	< 1	20	29
MO	(ppm)	44	< 5	< 5
Ni	(ppm)	12	52	< 5

Tablo 2.4'de fiziksel özellikleri verilen Si_3N_4 seramikleri asitlere karşı dayanıklı fakat hidroflorik (HF) asit ve alkali hidroksit çözeltilerine karşı dayanıksızdırlar. Nötr veya redükleyici gazlar altında 1910°C kadar ısıtılabilirler. Fakat redüktant ortamda karbonun varlığı durumunda Si_3N_4 'ün kararlılığı sıcaklık ve azot kısmi basıncına bağlı olarak değişmektedir [19].

TABLO: 2.4. Sinter Si_3N_4 'ün Fiziksel Özellikleri [2]

Yoğunluk (gr/cm^3)	3.232
Elastik Modülü (GPa)	315
Sertlik (kg/mm^2)	1620
Isıl Genleşme Katsayısı	$3.06 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$
Isıl iletkenlik (W/m.k)	37.6
Eğme mukavemeti (Mpa)	890-960
Çekme Mukavemeti (Mpa) ^{1/2}	700-920
Kırılma Tokluğu (Mpa m)	4.7 - 7.5

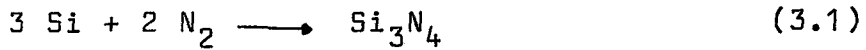
BÖLÜM 3. Si_3N_4 SERAMİK TOZUNUN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Temel olarak Si_3N_4 tozunun dört üretim yöntemi vardır bunlar;

- a)- Silisyumun azot ile direkt nitrürlenmesi
- b)- Silisyum halojenürlerin veya Silan'ın amonyak ile gaz fazı reaksiyonu.
- c)- Silis ve amonyak arasındaki reaksiyon
- d)- Silis'in karbotermal redüksiyonu ve nitrürlenmesidir.

3.1. Silisyum'un Direkt Nitrürlenmesi

Silisyumun direkt nitrürlenmesi ile silisyum nitrür üretimi, basit bir yöntem olması nedeniyle oldukça yaygın bir uygulama sahasına sahiptir [4]. Si_3N_4 üretimine dönük çalışmaların büyük bir bölümü bu alanda başlamıştır. Si ve N_2 arasındaki reaksiyon;



şeklindedir. $\Delta G = -723 \pm 0,315 \text{ T kJ mol}^{-1}$ [20]. Reaksiyon (3.1) kuvvetli ekzotermik bir reaksiyondur. Reaksiyon sıcaklığı $1200-1400^\circ\text{C}$ arasındadır. 1400°C üzerindeki sıcaklıklar $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ oluşumuna ve ayrıca silisyum metalinin ergimesine ve nitrürleşme hızının yavaşlamasına yol açar. Bu yüzden reaksiyon sırasında, Si_3N_4 tozunun büyük yüzey alanına sahip olabilmesi için nitrürleme işleminin silisyumun ergime sıcaklığının (1410°C) altında yapılması gerekmektedir [21].

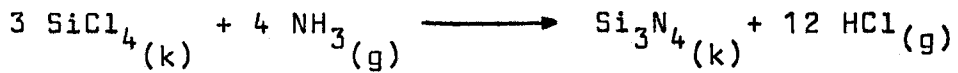
Malzemenin saflığı, başlangıçta kullanılan silisyum'un saflığına bağlıdır. Ayrıca sistemde demirin bulunması nitrürlenme sırasında β - Si_3N_4 oluşumuna yol açar. Bu yöntem ile demir içeriğine bağlı olarak α veya β - Si_3N_4 tozu elde etmek olasıdır [18,21]. Bu Si_3N_4 tozları yalnızca çok saf malzeme ile gerçekleştirilebilen, yüksek sıcaklık ve korozyon dayanımı ve sinterlenebilme gibi taleplerin dışında, birçok Si_3N_4 seramik uygulamalarında kullanılabilir. Bu yöntemin en büyük avantajı, metalik tozların şekillendirilip nitrürlenmesi ile nihai boyutlara yakın ürünlerin tek kademede elde edilebilmesinde yatar.

3.2. Silisyum Halojenürlerin Veya Silan'ın Amonyak İle Gaz Fazı Reaksiyonu

Yüksek saflıkta ve yüksek α içeriğinde, sinterlenebilen Si_3N_4 tozları ticari olarak 1970 yılından bu yana bu yöntem uyarınca üretilmektedir [18]. Hammadde fiyatlarının düşmesi ile bu yöntemle toz üretimi ekonomik boyut kazanmıştır.

Silisyum tetraklorür'ün (SiCl_4) amonyak ile reaksiyonu'nu kullanarak Si_3N_4 tozunu üretmek için iki yol vardır.

3.2.1. Yüksek Sıcaklık Reaksiyonu



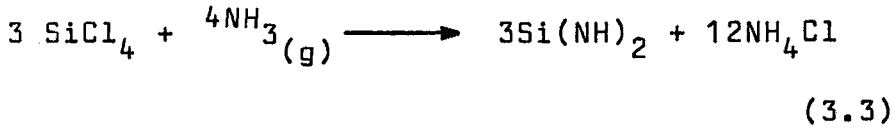
(3.2)

800-1200°C reaksiyon sıcaklığında NH_3 ile SiCl_4 'ün direkt redüksiyonu sonucu elde edilen ürün amorf Si_3N_4 dür.

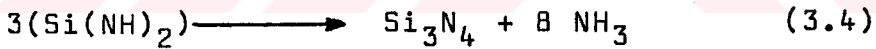
Bu toz ürün yüksek sıcaklıklarda (1300-1400°C) kal-sine edilerek α Si_3N_4 yapısında kristalize olur. Bu yüksek sıcaklık prosesinde klorürler (özellikle HCl) ciddi bir problem oluşturlar [4].

3.2.2. Düşük Sıcaklık Reaksiyonu

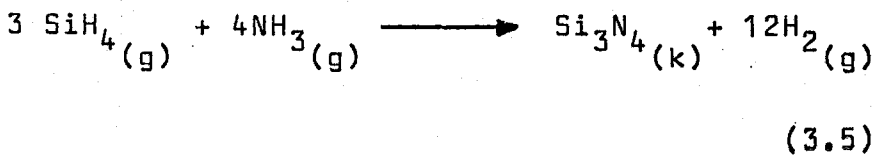
Yüksek saflıkta ve ticari kalitede Si_3N_4 tozu, üre-timi için kullanılan bir yoldur [18,22]. SiCl_4 ve NH_3 -30 + 80°C'de reaksiyona girer.



Reaksiyon ürün $\text{Si}(\text{NH})_2$ ve NH_4Cl 'ün bir karışımıdır. Bu ara üründen NH_4Cl 'ün ısıtılarak giderilmesi olasıdır fakat cihazların korozyonu problemi meydana gelmektedir [22]. NH_4Cl azot atmosferi altında 1400°C üzerindeki sıcaklıklarda ortadan kaldırılabilir. NH_4Cl kaldırıldıktan sonra $\text{Si}(\text{NH})_2$ 1200°C de (3.4)'nolu reaksiyon uyarınca Si_3N_4 'e parçalanır.



Isıtma koşullarının Si_3N_4 kristalizasyonu üzerinde son derece büyük etkisi vardır. Yüksek sıcaklık ve uzun tutma süresi Si_3N_4 tozunun partikül boyutunu büyütür ve çoğunlukla iğnesel kristaller oluşur [22]. Son yıllarda bir Japon firması olan (Ube Industries L.Td) bu pro-sesi uygulamaktadır [23]. Üründe klorürün bulunmasını önlemek için SiCl_4 yerine SiH_4 (silan) kullanılabilir [24].

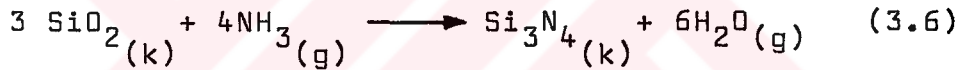


Silan ve amonyak atmosferik basınçta 500°C üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyona girerler. NH_3/SiH_4 oranına bağlı olarak değişik stokiyometrilere sahip, polimerik yapıda, tozlu bir madde meydana gelir. Bu ürünün 1100-1470°C de azot gazı altında kalsinasyonu yüzey alanı 10-20 m²/gr ve oksijen içeriği % 2 olan $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ verir [24].

Fakat Silan'ın fiatı silisyum tetraklorürden çok daha fazladır. Ayrıca amonyak gazı ile silan arasındaki reaksiyon Si_3N_4 'ün stokiyometrisinde farklılıklara yol açabilmektedir [23].

3.3. Silis ve Amonyak Arasındaki Reaksiyon

Silis ve amonyak arasındaki redüksiyon ve nitrürleme reaksiyonu:



Uygulamada bu reaksiyon sisteminde bir çok problemler vardır. Birincisi reaksiyon sıcaklığında amonyak gazının silika yüzeyine ulaşmadan önceki dekompozisyonunun önlenmesindeki teknik zorluklardır.

Diğeri ise ürün gaz karışımında su buharının bulunmasıdır. Bu da oluşan Si_3N_4 'ün yeniden oksitlenmesine yol açmaktadır [18].

J.Sjvberg ve R.Pompe [25] amorf silika (% 0.02 Fe, % 0.1 Al, 40 ppm Ca, 550 m²/gr) ve amonyak arasındaki reaksiyonu 800-1230°C sıcaklık aralığında incelemiştir.

1050°C'nin üzerindeki reaksiyon sıcaklıklarında ürünlerdeki azot içeriğinin % 27.2 den % 17.4'e düştüğünü bunun da amonyak dekompozisyonunun artması nedeni ile

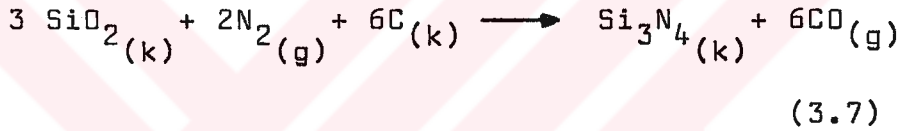
gaz/silis ara yüzeyindeki azot potansiyelinin azalması-
nın bir sonucu olduğun ileri sürmüşlerdir.

Ayrıca numune çevresinde su buharının bulunmasının
nitrürleme hızını düşürdüğünü de saptamışlardır.

3.4. Silis'in Karbotermal Redüksiyonu ve Nitrürlenmesi

Silis ve azot arasındaki reaksiyon ile Si_3N_4 tozu-
nun sentezi bilinen en eski yöntemlerden birisidir [4,23].
Bu yöntemle göre silis ve karbon karışımı $1250-1500^\circ\text{C}$
arasında azot atmosferi altında reaksiyona sokulmaktadır.

Toplam reaksiyon:



şeklindedir.

Reaksiyon sona erdiğinde malzemenin fazla karbonu-
nun giderilmesi için havada yakılarak dekarbürizasyon
işlemi yapılır.

Reaksiyon koşullarına göre üründe artık SiO_2 'nin
bulunması; Silisyumoksinitrür (Si_2ON_2) ve silisyum kar-
bür (SiC) fazlarının oluşması nedeniyle oldukça kompleks
bir metoddur.

Fakat tane boyutu küçük, yüksek saflıkta tercihen
 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ üretilbildiği için tercih edilebilir. Ayrıca
çok değişik C ve SiO_2 kaynakları kullanılabileceği, için
ticari kalitede Si_3N_4 tozu üretimi için ekonomik bir me-
toddur [18].

Silis kaynağı olarak Aerosil OX-50 [26], silis dumanı [7,13], Jeotermal sulardan çöktürülmüş silis [12], ve piring kabuğu [9,13], Karbon kaynağı olarak; karbon siyahı [7], grafit [23], Nişasta [11], piring kabuğu [9,13] kullanılabilir.

Kullanılan hammaddelerin saflığı son ürünün saflığını etkiler. Yüksek saflıkta hammaddeler kullanılarak yüksek saflıkta $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu elde etmek mümkündür.

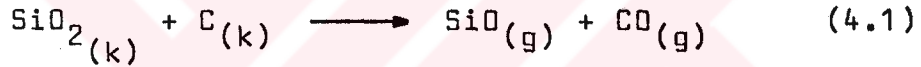


BÖLÜM 4. KARBOTERMAL REDÜKSİYON VE NİTRÜRLEME İLE Si_3N_4 OLUŞUMUNU ETKİLEYEN PARAMETRELER

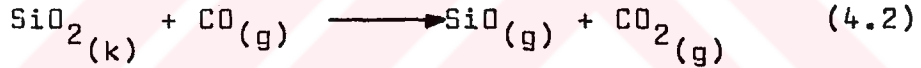
4.1. Si-C-N₂-O₂ Sisteminde Reaksiyon Mekanizması ve Termodinamiği

Silisin karbotermal redüksiyonu ve nitrürlenmesi ile Si_3N_4 oluşumunun genellikle iki kademeli bir reaksiyon serisi ile gerçekleştiği öne sürülmektedir [7,13,23,26].

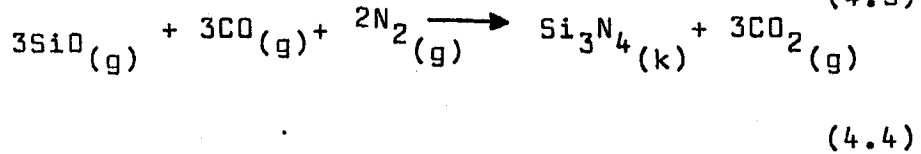
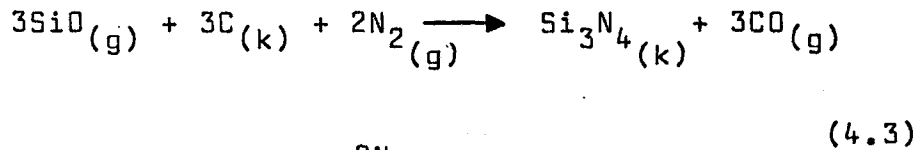
İlk adımın aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca SiO_2 'nin SiO gazına redüksiyonu olduğu kabul edilir.



veya



İkinci adım ise SiO gazının nitrürlenmesidir.

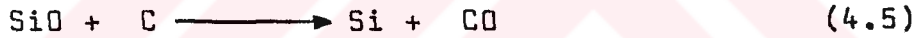


Komeya ve Inaque [5] SiO gazının azot gazı ile (4.3) nolu reaksiyon gereğince karbon partikülünün yüzeyinde reaksiyona girerek Si_3N_4 'ün çekirdeklediğini öne sürmüşlerdir.

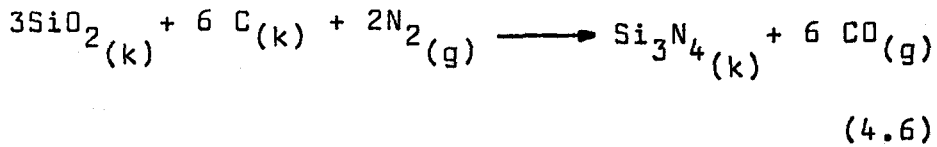
Fakat Licko ve Figusch [26] bu reaksiyonun reaktanların karbon tabakasından difüzyonu ile ilerleyebileceğini, bu durumda Si_3N_4 'ün morfolojisinin karbon partikülü ile benzer olması gerektiğini ancak bu tip bir davranışın deneysel olarak bulunamadığını savunmuşlardır.

Zhang ve Cannon [11] ise Si_3N_4 kristallerinin morfolojisinin bunların gaz fazı reaksiyonu tarafından oluştuğunu gösterdiğini ileri sürerek (4.3) nolu reaksiyonun çekirdeklenmeye (4.4) nolu reaksiyonunun ise bir kristal büyümesine yol açtığını savunmuşlardır.

Yukarıdaki araştırmaların yanısıra silis içeren hammaddelerden azot akışı altında karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemi ile Si_3N_4 oluşumu sırasında oluşan reaksiyonlar. Ishii, Sano ve Imai [27] tarafından incelenmiştir. Buna göre sistemde önce katı karbonun varlığı ile (4.1) nolu reaksiyon uyarınca SiO gazı oluşmakta, daha sonra SiO gazı katı karbon ile reaksiyona girerek



eşitliğine göre elementel silisyuma redüklenmekte daha sonra elementel silisyum sisteme üflenen azot yardımıyla Si_3N_4 'e nitrürlenmektedir. Böyle bir termodinamik sistemde toplam üretim reaksiyonu;



şeklindedir.

Yukarıda değinildiği gibi bazı araştırmacılar ise silisin ve katı karbonun bulunduğu bir ortamda, Si_3N_4 oluşum reaksiyonunun (4.4) nolu reaksiyon uyarınca olabileceğini de söylemektedirler.

Yapılan termodinamik hesaplamalarda (4.6) nolu reaksiyonun;

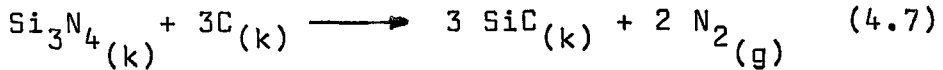
$$\Delta G_T^0 = 1312955.32 - 718.28 T \text{ J.mol}^{-1} \quad [28]$$

iken (4.4) nolu reaksiyon için;

$$\Delta G_T^0 = -769567.16 + 320.69 T \text{ J.mol}^{-1} \quad [28]$$

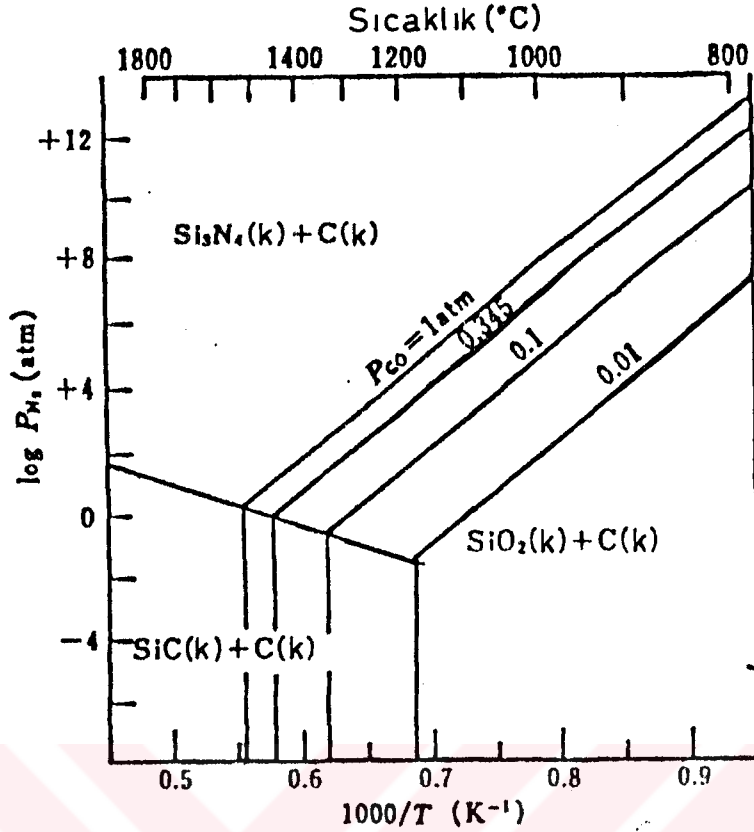
şeklindedir. Bu serbest enerji değişimlerinden de görüldüğü gibi SiO_2 den karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemi ile Si_3N_4 oluşumunun tek yolu SiO_2 'ye bağlı oksijenin nitrürlemeden önce redüktant bir maddeye bağlanmasıdır. Dolayısıyla silisli hammaddelerden karbotermal redüksiyon yolu ile azot gazı altında nitrürleme, elementel silisyum veya SiO gazı üzerinden meydana gelmektedir. Önce elementel silisyum oluşumu, arkasından nitrürlemeyi takip eden termodinamik reaksiyonlar dizisinde SiO_2 , Si_3N_4 ve SiC 'ün stabilite alanlarını gösteren termodinamik denge diyagramı Şekil 4.1'de verilmektedir.

Şekil 4.1'den görüldüğü gibi SiO_2 'den başlayarak 1 atmosfer azot basıncı altında Si_3N_4 'ün oluşabilmesi için sistemdeki CO gazı basıncının 0.345 atm.'den, reaksiyon sıcaklığının ise 1435°C 'den düşük olması gerekmektedir. Si_3N_4 oluşumundan sonra;



$$\Delta G_T^0 = 525782.3 - 305.32 T \text{ J.mol}^{-1} \quad [28]$$

(4.7) nolu reaksiyona göre reaksiyon sabiti ve azot basıncı 1450°C 'de 1.02 değerindedir. Yani 1 atm azot basıncı ve 1450°C reaksiyon sıcaklığı şartlarında çalışılacak ise reaksiyon ürününde Si_3N_4 + SiC fazlarının oluşması beklenmelidir.



ŞEKİL: 4.1. Si_3N_4 , SiO_2 ve SiC Fazlarının Stabilité Alanlarını Gösteren Termodinamik Denge Diyagramı [27].

Silisli hammaddelerin karbotermal şartlarda nitrürleştirilmesinde bu termodinamik analiz yapılırken prosesin gerçekleştirildiği şartlarda gerek SiO , gerekse CO gazı sürekli olarak azot gazı ile süpürülmektedir. Dolayısıyla ortamdaki bu iki gazın kısmi basınçlarının 10^{-2} ile 10^{-3} atmosfere kadar düşeceği kesindir. Bu durumda Şekil 4.1 incelendiğinde bu düşük CO basınçlarında sistemde katı karbon olsa bile 1 atm azot basıncı altında $1100^{\circ}C$ 'den sonra SiO_2 den Si_3N_4 oluşumu termodinamik olarak beklenmelidir.

4.2. Sistem Değişkenlerinin Si_3N_4 Oluşum Reaksiyonuna Etkisi

Si_3N_4 oluşumunun iki kademeli olarak dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşiyor olması (4.6) nolu reaksiyona

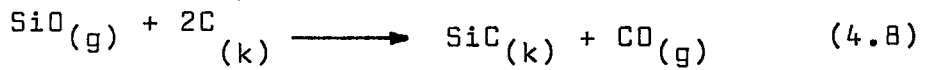
etki eden parametrelerin detaylı bir şekilde incelenmesini gerektirir.

Daha önceki çalışmalarda [6,7,8,13,23] aşağıda belirtilen reaksiyon parametrelerinin Si-O₂-C-N₂ reaksiyon sisteminde Si₃N₄ oluşumu için önemli oldukları ve kontrol altında tutulmaları gerektiği saptanmıştır.

- 1)- Reaksiyon sıcaklığı
- 2)- Azot gazı akış hızı
- 3)- Silis ve karbon tozunun birim yüzey alanı ve partikül boyutu
- 4)- Çekirdekletirici Si₃N₄ toz ilavesi
- 5)- Empürite demir'in varlığı
- 6)- C/SiO₂ oranı.

4.2.1. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Si-O₂-C-N₂ reaksiyon sisteminde Si₃N₄ fazının yanısıra gözlenen diğer bir kararlı faz ise SiC olup oluşması belirli bir kritik sıcaklık üzerinde ve düşük azot kısmi basınçlarında gerçekleşmeye başlar (şekil 4.1).



$$\Delta G_T^0 = -81261.62 + 1.79 T \quad [28]$$

Komeya ve Inoque'ye göre bu kritik sıcaklık C/SiO₂ oranı 3'den büyük olması durumunda 1450°C'dir [5].

Hanna ve arkadaşlarının [9] piring kabuklarından Si₃N₄ oluşumu başlığı altında yaptıkları çalışmalarda ise Si₃N₄/SiC dönüşümü üzerinde hammaddedeki demirin büyük bir etkisinin olduğunu öne sürmüşlerdir.

Bu çalışmaya göre demirin sistemde bulunması durumunda SiC fazının oluşmaya başladığı kritik sıcaklık 1350°C dir.

Diğer yandan demirsiz piring kabuklarının kullanılması durumunda [13] 1500°C 'ye kadar SiC fazının oluşmadığı gözlenmiştir. Siddiqu ve Hendry [8] yaptıkları çalışmalarda hammadde de bulunan demirden başka diğer alkali elementlerinde SiC oluşumunda etkili olduklarını öne sürmüşlerdir.

Cho ve Charles [23] ise deneysel olarak bulunan $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ sınır sıcaklığının teorik olarak hesaplanan miktardan daha düşük olacağını, çünkü $\text{Si-O}_2\text{-C-N}_2$ sisteminde gerçek kısmi basıncın reaksiyon boyunca ve özellikle yatak içinde 1 atm'den az olacağına dikkati çekmişlerdir.

Literatür araştırmalarında $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ reaksiyon sınır sıcaklığında önemli farklılıkların olduğu ve bu sıcaklıkların $1350\text{-}1500^{\circ}\text{C}$ arasında değiştiği tespit edilmiştir.

Çeşitli araştırmacıların sonuçlarının karşılaştırılmasındaki zorluk reaksiyon karışımından empürite veya ilave olarak bulunan demir veya alkali elementlerin optimum reaksiyon sıcaklığı üzerindeki etkisidir. Genel olarak bütün empüriteler Si_3N_4 oluşumunda $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ sınır sıcaklığını düşürürler.

4.2.2. Azot Akış Hızısının Etkisi (Reaksiyon Gazı Kısmı Basıncının Etkisi)

(4.6) nolu genel Si_3N_4 oluşum reaksiyonunun istenen yönde ilerleyebilmesi için $P_{\text{CO}}^3/P_{\text{N}_2}$ kısmı basınç oranının düşük tutulması gereklidir.

Rahman ve Riley [13] SiO_2 ve C kaynağı olarak piring kabuğunu kullanarak yaptıkları çalışmalarda nitrürleme miktarı üzerinde N_2 gazı akış hızının sistemden CO gazını uzaklaştırarak etkili olduğunu göstermişlerdir. Bu araştırmacılar $17 \text{ cm}^3/\text{sn}$ ve üzerindeki azot akış hızlarında karbon monoksit kısmi basıncının yeterli derecede düşük tutulabilir görüldüğünü, bu yüzden SiO oluşumunu sağlayan (4.1) nolu reaksiyon hızının ve Si_3N_4 oluşum hızının kendi reaktör dizaynı için $17 \text{ cm}^3/\text{sn}$ üzerinde akış hızına bağlı olmadığını ileri sürmüşlerdir.

Higgins ve Hendry'de [29] yaptıkları çalışmalarda bu görüşü destekleyerek gaz akış hızının reaksiyon yatağı içindeki CO' kısmi basıncını azaltması açısından önemli olduğunu ancak CO konsantrasyonunun kritik bir miktara düştüğü zaman yüksek azot akış hızlarında reaksiyon hızının akış hızından bağımsız olduğunu ve reaksiyon hızının tozun kimyasal aktivitesi tarafından kontrol edildiğini belirtmişlerdir.

Van Dijen ve arkadaşları [30] 1400°C 'de sabit toz yatak kullanarak buldukları kritik akış hızı $17 \text{ cm}^3/\text{sn}$ dir. Bu değer üzerinde gaz akış hızının artık reaksiyon hızını kontrol etmediğini saptamışlardır.

Licko ve arkadaşları [26] silikanın karbotermal redüksiyonu sırasında maksimum CO konsantrasyonunun reaksiyonun ilk dakikalarında meydana geldiğini ve hacimce % CO miktarının sıcaklık ve azot akış hızına

bağlı olarak % 10-20 değerlerinde maksimum olduğunu saptamışlardır.

Azot kısmi basıncının çok düşük tutulması halinde (4.8) nolu reaksiyon uyarınca SiC fazı oluşabilir. Özellikle sabit yatak içinde P_{CO} 'nin artması ve P_{N_2} 'nin azalması SiC fazının oluşumunu pozitif yönde etkiler.

Hendry ve Jack [31] yaptıkları çalışmalarda başlangıç karışımındaki C/SiO₂ oranının iki olması halinde azot kısmi basıncının argon gazı kullanılarak 0.1 atm'e düşürülmesi ile 1500°C'de % 100 Sic oluştuğunu göstermişlerdir.

Bazı araştırmacılar [8,32,33] SiO/N₂ ve oksijen gazı kısmi basınçlarının arttırılmasının Si₂N₂O fazının oluşumuna yol açacağını ileri sürmüşlerdir.

Ortamin CO kısmi basıncı, azot gazı akış hızı ve reaktör geometrisi ile de kontrol altında tutulabilir. Özellikle sabit yataklı reaktör sistemlerinde azot akış hızının değiştirilmesi ile Si-C-N₂-O₂ sisteminde reaksiyon hızının kontrolü önemli bir parametre oluşturur.

4.2.3. Çekirdekletirici Si₃N₄ Toz İlavesinin Etkisi

Si₃N₄ tozunun morfolojisi çekirdek oluşum sıklığına son derece bağlıdır.

Si₃N₄ ilavesi içermeyen numunelerde ayrıca büyük miktarda reaksiyona girmemiş silisin kalmasıda çekirdekletirici ilavesini gerekli kılar.

Çeşitli araştırmacılar [6,13,26] başlangıç SiO₂-C karışımına % 5-10 Si₃N₄ tozunun ilavesi ile α -Si₃N₄ oluşumunun hızlandığını ve son ürünün partikül boyutu

ve morfolojisinde de değişiklikler yapılabileceğini göstermişlerdir.

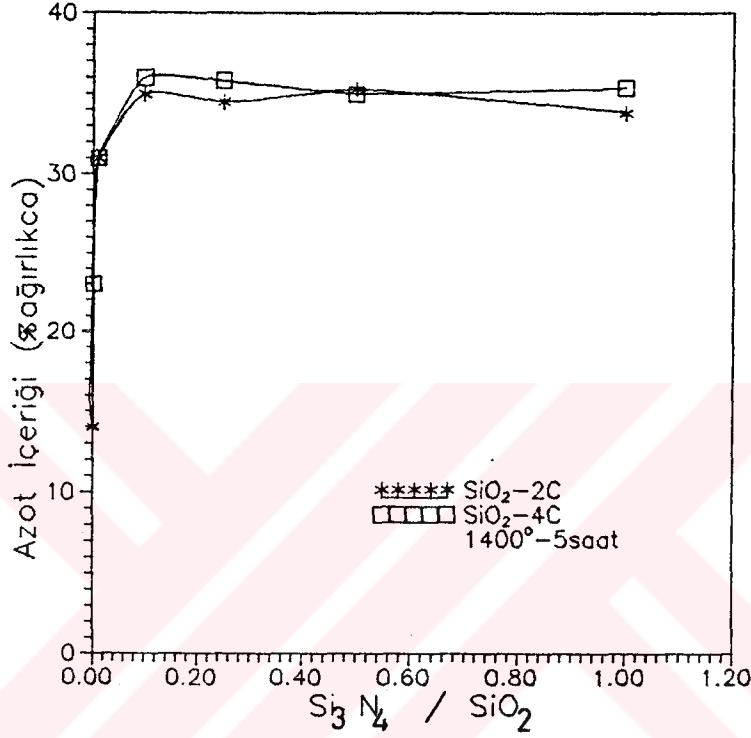
Reaksiyonun başlangıcında reaksiyon karışımının ($\text{SiO}_2\text{-C}$) oldukça homojen bir karışım olması durumunda silisin redüksiyonu hızla oluşur ve SiO gazı oluşumu artar. Oluşan SiO gazının miktarı reaksiyonun ilk adımımda yeterli çekirdekleştirici katı ortam (Si_3N_4) yüzeyinin bulunamamasından dolayı denge halinde Si_3N_4 oluşumu için tüketilen miktardan fazla olacaktır. Buda Si_3N_4 oluşumunda doğal olarak çekirdeklenme aşamasının ilk reaksiyon adımımda Si_3N_4 oluşum hızının sınırlayıcı bir etken olduğunu gösterir [11].

Fazla SiO reaktörden reaksiyona girmeye fırsat bulamayıp kaçır veya tekrar SiO_2 'ye okside olabilir, bu durum reaksiyon karışımında silisin düzensiz olarak dağılımına neden olmaktadır [26].

Licko ve arkadaşları Aerosil OX-50 (amorf silika, $50 \text{ m}^2/\text{gr}$) ve karbon siyahı (% 0.1 kül, $80 \text{ m}^2/\text{gr}$) karışımının, karbotermal redüksiyonu ve nitrürlenmesi kinetiği üzerinde çeşitli çekirdekleştirici ilavelerinin etkisini incelediklerinde kaba taneli ($>2 \text{ m}^2/\text{gr}$) Si_3N_4 ile ince taneli ($8\text{-}22.3 \text{ m}^2/\text{gr}$) Si_3N_4 çekirdekleştiricileri arasında önemli bir farklılığın bulunduğunu saptamışlardır.

Diğer yandan ince taneli ($8\text{-}22.3 \text{ m}^2/\text{gr}$) çekirdekleştirici Si_3N_4 tozları ile reaksiyon hızlarında çok az bir farklılığın oluştuğunu bununda başlangıç karışımındaki her 1 gr silis için yaklaşık $1.5\text{-}3.5 \text{ m}^2$ 'lik çekirdekleştirici Si_3N_4 toz yüzeyinin SiO 'nun etkili olarak tükenmesi için yeterli olduğunu, farklı zamanlarda çıkış gazındaki hacimce % CO konsantrasyonunu ölçerek saptamışlardır [26].

Inoque ve arkadaşlarının [6] yaptıkları deneysel çalışmalar Şekil 4.2'de gösterilen sonuçları ortaya çıkarmıştır. Buna göre şarja ağırlıkca % 0.1 toz Si_3N_4 ilavesi ile son ürünlerdeki azot içeriğinin % 14'den % 36 N_2 'e çıktığı saptanmıştır.



ŞEKİL: 4.2. $\text{SiO}_2-\text{C}-\text{Si}_3\text{N}_4$ Sisteminde $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ Oranının Si_3N_4 Sentezine Etkisi [6].

Çekirdekleştirici Si_3N_4 ilavesi ile $\text{SiO}_2 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ dönüşümündeki en büyük artış % 0-% 5 arasında çekirdekleştirici ilavesi ile olmaktadır [26].

Mitomo ve Yoshioka [10] hammadde olarak tetraethyl silikat ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) ve karbon siyahı kullanarak 1500°C de yaptıkları 3 saatlik nitrürleme sonucunda % 23.2 olan azot içeriğini yine aynı sisteme ağırlıkca % 3 Si_3N_4 ilavesi ile % 28.2 azota çıktığını bulmuşlardır.

Çekirdekleştirici olarak Si_3N_4 ilavesi ile ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2 = 0.1$) yapıda kısa kolonsal taneler oluşur, Si_3N_4 ilavesi arttırıldığında ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2 = 0.25-0.5$) kolonsal tanelerin sayısı artar ve incelikler [6].

Licko ve arkadaşları [26] yaptıkları çalışmalarda çekirdekleştirici Si_3N_4 ilavesi olmaksızın elde edilen α - Si_3N_4 tozunun tane boyutunun 2-4 mm civarında olduğunu, % 10 Si_3N_4 ilavesi ile partikül boyutunun yaklaşık 0.2-0.7 mm civarına indirildiğini saptamışlardır.

4.2.4. Şarj Birim Yüzey Alanı ve Partikül Boyutunun Nitrürleşmeyi Etkisi

Araştırmalar [5,7,11,23] Si_3N_3 'ün oluşum hızının başlangıçtaki SiO_2 ve Karbonun yüzey alanlarından etkilendiğini göstermektedir.

Çünkü SiO gazının (4.1) nolu reaksiyona göre oluşum hızı C ve SiO_2 arasındaki temas yüzeyi ile doğru orantılıdır. Bu yüzden şarjda C ve SiO_2 partiküllerinin moleküler boyutta homojen karışımı gereklidir.

Komeye ve Inoque [5] farklı iki silis kaynağı kullanarak ($A=1.72 \text{ m}^2/\text{gr}$ $B=300 \pm 30 \text{ m}^2/\text{gr}$) $\text{C}/\text{SiO}_2=20$ olarak hazırladıkları şarjın 1400°C 'de 5 saat, 2 L/dk'lık azot atmosferi altında nitrürlemesi sonucunda ürünlerdeki azot miktarının sırasıyla % 26.8 N_2 'den % 33.7 N_2 'ye yükseldiğini bulmuşlardır.

Ayrıca Cho ve Charles [23] silis tozu tane boyutunun küçük olduğu zaman Si_3N_4 oluşum reaksiyonu hızının etkili bir şekilde arttığını bu bulguların Komeye ve Inoque'nin bulguları ile aynı olduğunu bildirmişlerdir.

Fakat Durham ve arkadaşları [7] yaptıkları çalışmalar sonucunda SiO_2 yüzey alanındaki (100-400 m^2/gr) değişimin SiO_2 nin Si_3N_4 'e dönüşüm yüzdesinde önemli bir etkisinin olmadığını buna kaba SiO_2 partiküllerinin (125 m^2/gr) iyi bir şekilde karbon ile karıştırılmasının neden olduğunu öne sürmüşlerdir. Ayrıca karbon yüzey alanının artması ile (200 m^2/gr - 500 m^2/gr) α - Si_3N_4 dönüşüm miktarının arttığını gözlemişlerdir.

Silis kaynağı olarak Jeotermal sulardan çöktürülmüş silis ($\text{Fe} < \% 0.06$, 54 m^2/gr) veya silika florür ($\text{Fe} < \% 0.06$, 5.2 m^2/gr) kullanılarak yapılan deneylerde $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ dönüşümünde önemli bir farklılığın olmadığı gözlenmiştir [12].

Cho ve Charles [23] farklı yüzey alanı ve tane boyutuna sahip 6 farklı karbon kaynağı kullanarak yaptıkları deneyler sonucunda SiO gazının CO 'den çok C ile reaksiyonu sonucu açığa çıktığı düşünüldüğünde, karbon spesifik yüzey alanının partikül boyutu kadar önemli olmadığını saptamışlardır.

Karbon birim yüzey alanı 680 m^2/gr olduğu zaman reaksiyon hızı zamandan ve SiO_2 birim yüzey alanından bağımsızlaşmaktadır. Ayrıca reaksiyon sonucu oluşan Si_3N_4 partikül boyutu C ve SiO_2 'nin yüzey alanları ile ters orantılıdır [11].

Rahman ve Riley [13] SiO_2 ve C kaynağı olarak Malaysia piring kabuklarını kullanarak yaptıkları çalışmalarda aynı reaksiyon koşulları altında (1400°C 2 saat, % 95 N_2 % 5 H_2) pirolize piring kabuğu'nun (PPK) nitrürlenme yüzdesinde PPK tozunun tane boyutunun ($> 350 \mu\text{m} \rightarrow \leq 53 \mu\text{m}$) azalması ile bir artışın görülmeyişini belirlemişlerdir. Bu sonuç daha önceki çalışmalardan [5,23] farklıdır. Bu durum C- SiO_2 karışımının çok ufak boyutta

olmasından kaynaklanmaktadır.

Teorik olarak C veya SiO_2 'nin yüzey alanlarının artması ile (4.1) nolu reaksiyonda artış meydana gelmesi gerekmektedir.

Aynı araştırmacılar PPK malzemesinin büyük birim yüzey alanına sahip olduğunu ve efektif reaksiyon yüzeyinin öğütme işlemleri ile değiştirilemediğini ileri sürmüşlerdir.

Farklı boyut aralıklarındaki PPK tozunun nitrürlenmesinde kinetik farklılık görülmemesine rağmen PPK partikül boyutu ve elde edilen Si_3N_4 ürünün morfolojisi arasında yakın bir ilişki vardır. PPK partikül boyutu $> 350\mu\text{m}$ olan kaba tozlarda daha çok viskır formunda Si_3N_4 fazına rastlanmıştır [13].

Oluşan viskırların miktarı PRH partikül boyutunun azalması ile azalmaktadır. $\leq 53\mu\text{m}$ altındaki PPK tozlarında viskır oluşumuna rastlanmamıştır. Elde edilen ürün Si_3N_4 hegzagonal kesitli kolonsal Si_3N_4 taneleridir [13]. Cho ve Charles [23] bu sonuçları boyutu ince PPK partiküllerinin Si_3N_4 'ün büyümesi için yüksek çekirdeklenme yüzeyi sağladığı şeklinde açıklamışlardır.

4.2.5. Empürite Demirin Varlığı:

Silisin karbotermal redüksiyonu ve nitrürlenmesinde şarjdaki empüritelerin özellikle demir veya demir bileşiklerinin kontrol altında tutulması SiC oluşumunun önlenmesi açısından oldukça önemlidir.

Empürite demirin Si_3N_4 oluşumuna etkisi üzerinde bir çok çalışma yapılmıştır [8,9,34].

$\text{Si-C-O}_2\text{-N}_2$ sistemindeki termodinamik hesaplamalar sadece katı ve gaz reaksiyonlarını içerdiğinden yeterli değildir.

Bu sistemde Si_3N_4 üretimi için önemli bir sıcaklık aralığında sıvı fazı içermez fakat çok az miktardaki empüriteler ergime sıcaklığı düşük bileşikler oluşturur [8].

Fe-Si faz diyagramı 1250°C civarında üç adet ötektik içerir ve reaksiyon sıcaklığında Fe-Si sıvı fazının oluşumu mümkündür [34].

SiO 'nun Si'e redüksiyonu (4.5) nolu reaksiyona göre gerçekleşmektedir.

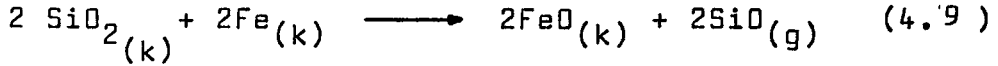
Oluşan Fe-Si sıvı alaşımında silisyumun aktivitesi oldukça düşüktür. Bu da (4.5) nolu reaksiyonun termodinamik olarak oluşmasını mümkün kılmaktadır [8].

Demirin diğer bir etkisi ise bölgesel CO konsantrasyonunu azaltmasıdır. Çünkü geçiş metallerinin Boudovard dengesini değiştirdiği bilinir. Dolayısıyla demirin varlığı halinde CO gazı C ve CO_2 oluşturmak için parçalanır [26].

Sonuç olarak karbon aktivitesi katı karbonun bulunmadığı reaksiyon karışımı bölgelerinde bir miktar artabilir.

Fe-Si sıvı fazı yüksek karbon çözülebilirliğine sahip olması nedeni ile, SiC çökmesi için karbon iletim sistemi gibi davranır. Bu yüzden empürite demir içeren reaksiyon ürünlerinde bir miktar SiC fazına rastlanması sürpriz değildir [8,26,34].

Hanna ve arkadaşları [9] piring kabuklarını kullanarak yaptıkları çalışmada karışımda demirin varlığının silisin redüksiyonunu (4.9) nolu reaksiyona göre hızlandırdığını böylece Si_3N_4 oluşum miktarının arttığını ve optimum artışın $\text{Fe}/\text{SiO}_2 = 7 \times 10^{-2}$ de ve 1300°C reaksiyon sıcaklığında sağlandığını ileri sürmüşlerdir.



Ayrıca nitrürleme sıcaklığının 1350°C 'nin üzerine çıkması ile SiC fazının oluşmaya başladığını ve sıcaklığın artması veya demir içeriğinin artması ile oluşan SiC miktarının arttığını gözlemişlerdir.

Bunun nedenini de Gunn ve Cutler [35] ile uyumlu olarak demirin varlığı durumunda karbonun gaz fazına dönüşme aktivasyon enerjisinin azaldığını ve böylece hızla SiC oluşturmak için reaksiyona girmesi olarak açıklamışlardır.

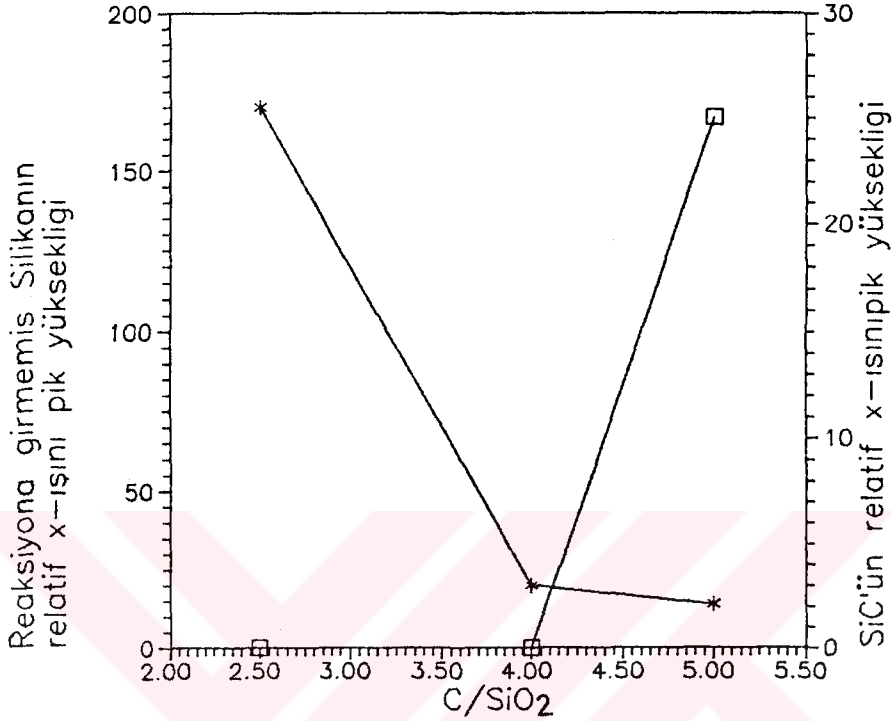
4.2.6. C/SiO₂ Oranının Etkisi

(4.6) nolu reaksiyona göre Si_3N_4 oluşumu için gerekli olan C/SiO₂ stokiometrik molar oranı 2/1 dir. C/SiO₂ karışım molar oranının 3'den büyük olması halinde (4.8) nolu reaksiyon uyarınca SiC oluşabilir.

Başlangıç karışımında C/SiO₂ oranı 3'den düşük olmadıkça $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 'nun oluşmadığı çeşitli araştırmacılar tarafından saptanmıştır [7,10].

Öte yandan Inoque ve arkadaşları Si_3N_4 'ün oluşum hızının hammaddenin Si_3N_4 ile çekirdekleştirilmesi halinde C/SiO₂ oranına bağlı olmadığını göstermişlerdir.

Cho ve Charles'ın deneysel çalışmalarından elde ettikleri sonuçlar Şekil 4.3'de görülmektedir.



ŞEKİL: 4.3. C/SiO₂ Oranının Reaksiyon Hızı Üzerindeki Etkisi [23]

Bu sonuçlara göre C/SiO₂ oranı beş olduğunda SiC pikini görülmüştür. Fakat C/SiO₂ oranı dört ve altında SiC pikine rastlanmamıştır.

Szwede ve arkadaşlarının [36] yaptıkları çalışmalarda C/SiO₂ oranı dört olan şarjlarda % 100 Si₃N₄ içeren bir ürünün 1500°C'de elde edilebileceğini öte yandan C/SiO₂=15 olduğu zaman SiC'nin 1500°C'de oluştuğunu belirtmişlerdir.

SiC ve Si₃N₄ oluşumunun her ikisinde SiO gaz fazı üzerinden gerçekleştiğinden (4.1) nolu reaksiyona göre üretilen SiO gazının oluşum hızı özellikle reaksiyon başlangıcında C ve SiO₂ arasındaki temas yüzeyi ile doğru

orantılıdır. Temas yüzeyini arttırmanın yollarından biriside C/SiO_2 oranının arttırılmasıdır.

Bu doğrultuda farklı araştırmacıların aynı C/SiO_2 oranlarında farklı sonuçları bulmalarının nedeni kullandıkları karbon ve silisin birim yüzey alanlarının farklı olmasından ileri geldiği söylenebilir.



BÖLÜM 5. PİRİNÇ KABUĞUNDAKİ SİLİSİN TANIMLANMASI VE Si_3N_4 TOZ SENTEZİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1. Piring Kabuğunun Yapısı, Bileşimi ve Kullanım Alanları

Tarımsal bir atık olan piring kabuğu çeltik ürününün % 16.3-26 'sını oluşturur [36]. Kabukların kimyasal kompozisyonu coğrafi konum, su ve özel kültür uygulamalarına göre değişkenlik göstermektedir. Bu değişkenlere bağlı olarak piring kabukları yaklaşık % 40-45 selüloz % 25-30 Lignin % 15-20 kül, % 8-15 Nem içermektedir [37]. P.Bartha ve E.A. Hupperiz [38] İtalya'nın Rever Po bölgesinden aldıkları piring kabuklarında yaptıkları ortalama kimyasal bileşiminin % 40 C- % 5 H_2 , % 40 O_2 , % 15 Kül olduğunu saptamışlardır.

Piring Kabuğu külünün Haxo.H.E'nin [39] sonuçlarına göre ortalama kimyasal bileşimi Tablo 5.1'de verilmiştir.

Piring kabuğundaki silis kabuğun iskeletini oluşturur ve amorf formdadır [40]. α -kristobalit, külün 800°C 'de 30 saat ısıtılması ile ortaya çıkmaya başlamaktadır. Küldeki katyonik emprütelerin düşük olması amorf silikanın kristobalit fazına dönüşümünü kolaylaştırır [41].

Piring kabuğu atık bir ürün olmakla beraber seramik malzeme üretimi dışındaki bazı kullanım alanları şunlardır:

Yakıt olarak ısı enerjisinden yararlanılır. Çelik endüstrisinde çeliğin soğumasını yavaşlatmak için çelik külçelerin üzerine serilir. Yapı malzemesi olarak hafif beton imalinde çimentoya puzzalan olarak ilave edilebilir. Silis kaynağı olarak veya aktif karbon eldesinde ve kauçuk üretiminde dolgu malzemesi olarak kullanılabilir [39,42,43,44].

TABLO: 5.1. Piring Kabuğu Külünün Ortalama Bileşimi [39]

Bileşik	Ortalama Kompozisyonu %
SiO ₂	85.0 - 97.0
K ₂ O	0.5 - 0.3
Na ₂ O	2.0
CaO	2.0
MgO	2.0
Fe ₂ O ₃	eser - 0.7
P ₂ O ₅	0.2 - 3.0
SO ₃	0.1 - 1.5
Cl	eser - 0.5

5.2. Piring Kabuğunun Si₃N₄ Toz Sentezinde Kullanılması

Silis ve karbon kaynağı olarak piring kabuğunun kullanımı moleküler boyutta ve homojen olarak karışmış C ve SiO₂ karışımını sağladığı için avantajlıdır.

Piring kabuğu kullanılarak Si₃N₄ toz sentezi Hanna ve arkadaşları [9], Rahman ve Riley [13] tarafından incelenmiştir.

Rahman ve Riley yaptıkları çalışmalarda % 95 N₂ + % 5 H₂ gaz karışımının nitrürleme hızına olumlu etkisinin olduğunu, hammaddeye demir oksit veya nikel oksit

ilavelerinin $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ sınır sıcaklığını 1300°C 'ye kadar düşürdüğünü saptamışlardır.

Ayrıca çekirdekleştirici olarak Si_3N_4 tozu ilavesinin ince ve eş eksenli Si_3N_4 tanelerinin oluşumuna yardımcı olduğunu gözlemişlerdir.

Hanna ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda piring kabuklarını ferrik sülfat çözeltisinde tutarak Fe/SiO_2 oranını arttırmışlardır. Daha sonra 700°C 'de 1/2 saat argon atmosferi altında piroliz işlemine tabi tutmuşlardır. Bu hammaddeyi kullanarak yaptıkları deneylerde maksimum Si_3N_4 oluşumunun 1300°C 'de $\text{Fe}/\text{SiO}_2=0.07$ şartlarında olduğunu öne sürmüşlerdir.

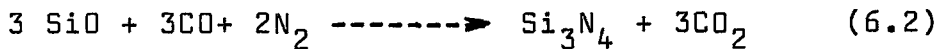
BÖLÜM 6. Si_3N_4 'ÜN KARBOTERMAL SENTEZİ SIRASINDA OLUŞAN VİSKİR MORFOLOJİSİNİN İNCELENMESİ

Seramik viskırılar yüksek ergime noktaları ve düşük yoğunlukları nedeniyle kompozitlerde önemli bir katkı malzemesidir. Örneğin $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{v})$ -Al kompozitleri üzerinde daha önce çalışmalar yapılmıştır [45]. Karbotermal sentez ile Si_3N_4 tozu üretimi sırasında gerekli önlemler alınmassa (ör. çekirdekletirici Si_3N_4 ilavesi) viskır oluşumundan kaçınmak olanaksızdır.

6.1. Viskır Oluşum Mekanizması

Si_3N_4 viskırılarının üretimi ile ilgili ilk patent 1966 yılında alınmıştır. Pirolize piring kabuklarından 1200 - 1500°C 'de azot atmosferi altında Si_3N_4 viskır sentezini Hanna ve arkadaşları [9] yapmışlardır. Rahman ve Riley [13] piring kabuklarından Si_3N_4 sentezi sırasında viskır Si_3N_4 oluşumunun pirolize piring kabuğunun tane boyutuna bağlı olduğunu öne sürmüşlerdir.

Harue Wade [33] Si_3N_4 oluşumunun VS (gaz-katı) mekanizması ile olduğunu ve Si_3N_4 'ün öncelikle granül bir yapıda çekirdeklediğini ve daha sonra viskır formunda büyüdüğünü öne sürmüşlerdir. Buna göre Si_3N_4 viskır oluşumu için öne sürülen iki reaksiyon vardır.



Zhang ve Cannon [11]'a göre (6.1) nolu reaksiyon çekirdeklenme reaksiyonu (6.2) nolu reaksiyon ise büyüme reaksiyonudur.

Gaz fazında kristal büyümesi genellikle gaz fazı bileşenlerinin süper doymuşlukları ile ilgilidir, düşük süper doymuşluk viskır oluşumuna yol açarken, yüksek süper doymuşluk toz oluşmasına neden olur [46].

Reaksiyon (6.2)'ye göre Si_3N_4 'ün büyüme formu N_2 , SiO , CO/CO_2 kısmi basınçları ile yakından ilişkilidir. Si_3N_4 viskır oluşumunda SiO gazının önemi H.Wada [33] tarafından incelenmiştir. Buna göre başlangıç hammadde-sinde SiO_2 yerine Si kullanıldığında viskır oluşumu gözlenmemiştir ve aynı reaksiyon koşullarındaki karbon tüketimi, SiO_2 'nin sebep olduğunun yalnızca $1/4$ 'ü dür.

H.Wada ayrıca azot akış hızının numune yüzeyinde oluşan viskır oluşumuna etkisini de incelemiş ve azot akış hızının arttırılması ile numune yüzeyinde viskır oluşumunun arttığını gözlemiştir.

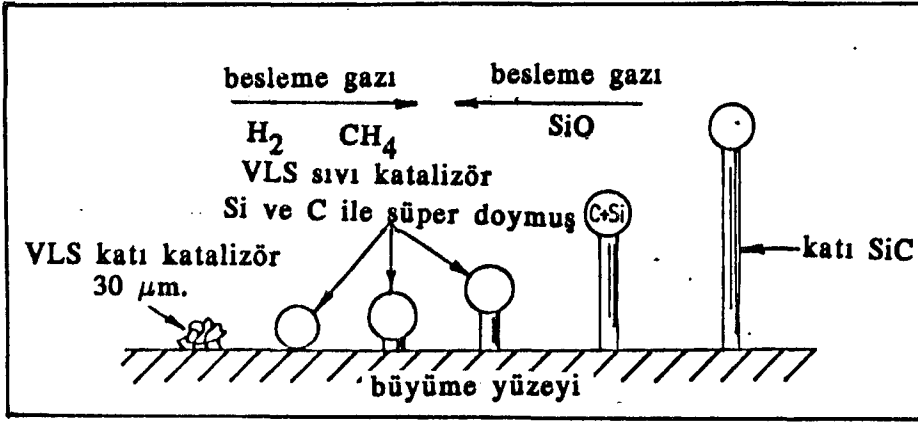
Viskır oluşumunda gözlenen diğer bir mekanizma ise VLS (gazı-sıvı-katı) mekanizmasıdır. Bazı araştırmacılar [8,23] tarafından gözlemlendiği gibi viskırın üzerlerinde küreciklerin olduğu durumlarda VLS büyüme mekanizmasından söz edilebilir.

Bu mekanizmada sıvı bir katalizörün bulunması VLS mekanizmasını VS viskır büyüme mekanizmasından ayırır.

Milewski'nin [47] SiC viskır büyümesi için öne sürdüğü VLS prosesi Şekil 6.1'de şematik olarak verilmiştir.

Buna göre 1400°C 'de katalizör partikülü ergiyerek sıvı katalizör küreciği haline gelmektedir.

Besleme gazındaki C ve Si atomları sıvı katalizör tarafından absorblanır ve sıvı bileşimi süper doymuşluğa eriştiğinde katı SiC sıvı katalizörden büyüme yüzeyine çöker.



ŞEKİL: 6.1. SiC Viskır Büyümesi İçin VLS Prosesinin Şematik Görünümü [47]

Çeşitli araştırmacıların [8,23] küreciklerde yaptıkları X-ışınları analizleri bunların yüksek miktarda Fe içerdiğini göstermiştir. Ayrıca yapılan X-ışınları difraksiyon çalışmaları küresel kısımların Fe-Si inter metalik fazı olduğunu ortaya koymuştur.

Fe-Si faz diyagramı incelendiğinde 1250°C civarında 3 adet ötektik görülmektedir. Bu nedenle reaksiyon sıcaklığında Fe-Si sıvı fazının oluşması olasıdır [34]. Yapılan bazı çalışmalarda [8,47] ucunda küreler olan viskırınların SiC olduğu, öte yandan diğer bazı çalışmalarda ise [23] küreleri olan viskırınların Si_3N_4 viskırı olduğu saptanmıştır.

Bu sonuçlar arasındaki ayrılığı Cho & Charles azot kısmi basıncı ile açıklamışlardır.



(6.3) nolu reaksiyona göre sistemin azot kısmi basıncına bağlı olarak SiC veya Si_3N_4 'ün stabil olacağı şartlar farklıdır. Yatak üzerindeki azot kısmi basıncı yatak içinden daha yüksektir. Eğer azot kısmi basıncı kritik miktarın üzerinde ise Fe-Si sıvı fazından Si_3N_4 'ün çekirdeklenmesi olasıdır [23]. Si_3N_4 viskır büyüme mekanizması (VLS) Milewski'nin SiC viskır büyümesi için öne sürdüğü mekanizmanın aynısıdır.

BÖLÜM 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Kullanılan Hammaddeler

7.1.1. Piring Kabuğu

Silisyum nitrür seramik tozunun oluşumunu etkileyen parametreleri belirlemek amacıyla yapılan deneylerde silis ve karbon kaynağı olarak Ayvansaray Çeltik fabrikasından elde edilen Trakya (Enez) yöresine ait fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 7.1'de verilen piring kabukları kullanılmıştır.

TABLO: 7.1. Piring Kabuklarının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Fiziksel Özellikleri		Kimyasal Özellikleri *	
Nem (%)	9.2	Ekstraktif mad. (%)	9.5
Kül (%)	22.1	Pentozan (%)	13.9
Birim Ağırlık (kg/m ³)	100	Kül (%)	22.1
Su tutma (%)	72	Karbonhidrat (%)	54.1
Özgül ağırlık (kg/m ³)	1125	Karbonhidratdaki lignin (%)	23.7
		Holoselüloz (%)	75.2

* Kimyasal özellikler saptanırken kabuktaki ekstraktif madde ve pentozan uzaklaştırıldıktan sonra geri kalan kısımda selüloz ve ligninden oluşan karbon hidratlı yapı belirlenmiştir.

7.1.2. Toz Silisyum Nitrür (Si_3N_4)

Çekirdekletirici amaçlı olarak pirolize piring kabuğuna ilave edilen $11.5 \text{ m}^2/\text{gr}$ yüzey alanına sahip, Toyasoda (A.B.D) firmasından sağlanan, X-ışınları analizi Şekil 7.1'de verilen Si_3N_4 tozu kullanılmıştır.

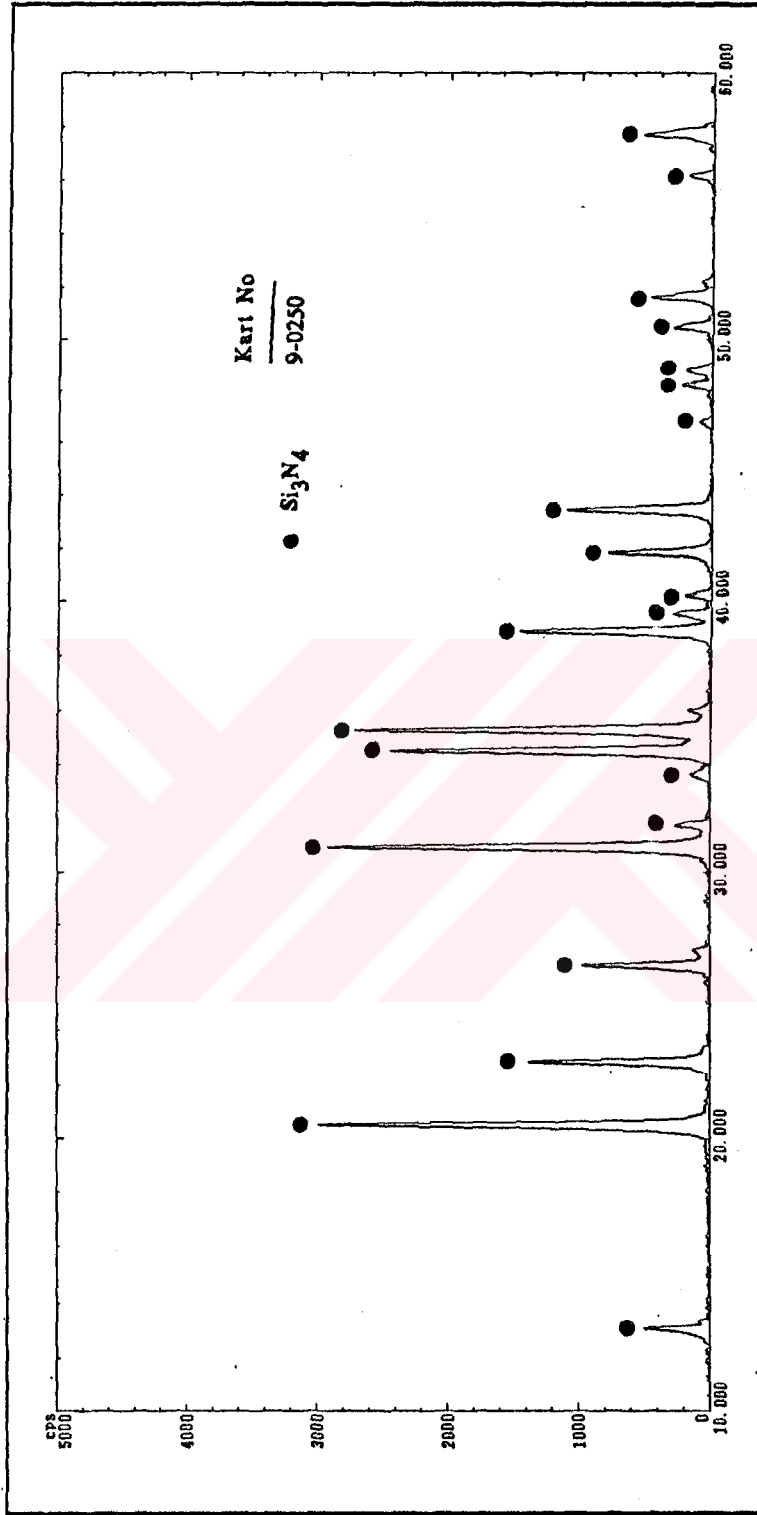
7.2. Kullanılan Cihaz ve Aletler

Pirolize Piring Kabuğundan Silisyum Nitrür oluşumunu etkileyen parametrelerin belirlenmesine yönelik karbotermal redüksiyon ve nitrürleme deneyleri 44 KVA'lık Tammann fırınında Şekil 7.2'de şematik olarak verilen deney sisteminde gerçekleştirilmiştir.

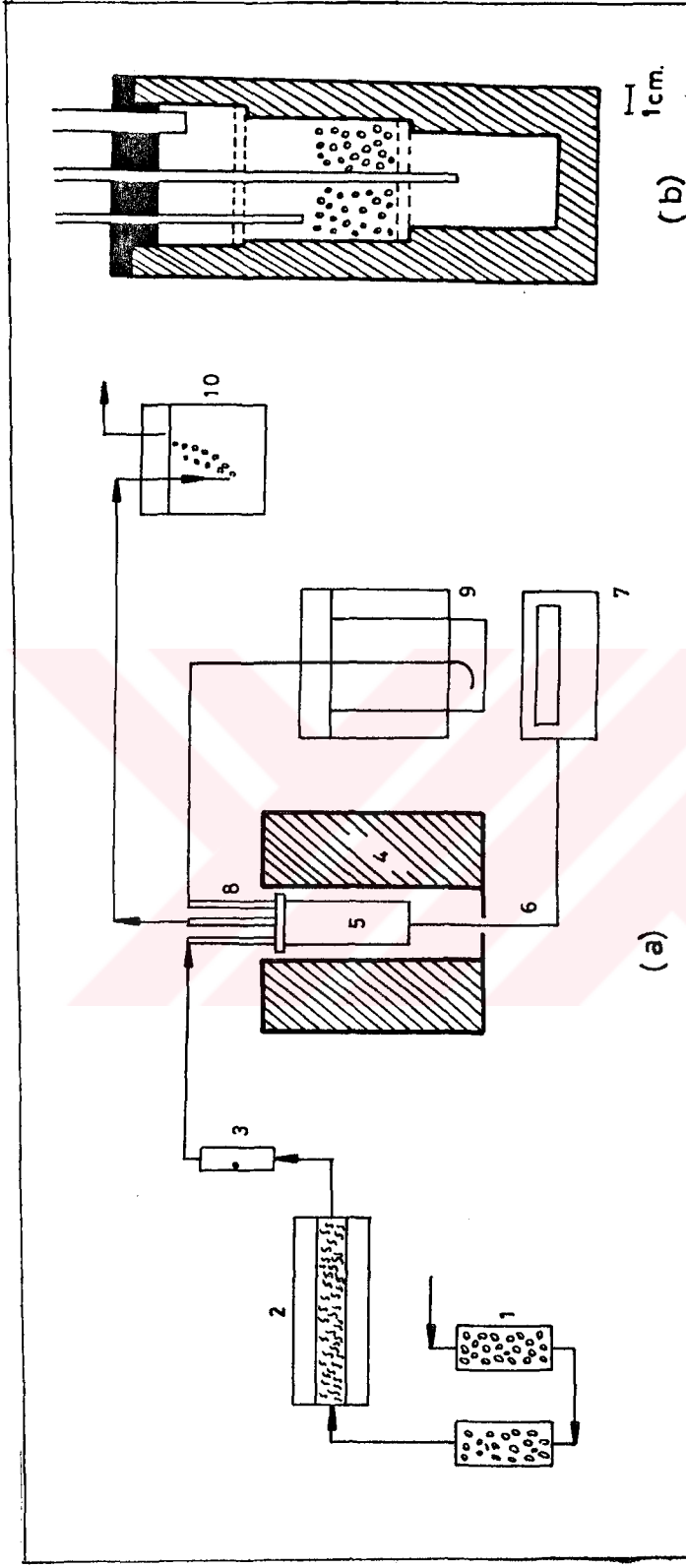
Deneyler sırasında çıkış gazlarındaki CO ölçümleri Leybold Heraus firmasının Binos 100 marka CO-CO₂ analiz cihazı ile belirlenmiştir.

Piring kabuğunun ve deneyler sonunda elde edilen reaksiyon ürününün X ışınları analizlerinde Rigaku difraktometre, yüzey alanlarının ölçümünde Quanta Chrom BET adsorbsiyon cihazı, fotoğraf çekimlerinde enerji dağılım cihazı ile birleştirilmiş Jeol JSMT 330 Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılmıştır.

Piring kabuğunun DTA-TG eğrileri Rigaku marka cihazda gerçekleştirilmiş ve kimyasal analizler için Perkin-Elmer 1100 B AAS'den yararlanılmıştır. Deneylerde kullanılan diğer alet ve malzeme standart cam eşyalar ve çeşitli asitler ve kimyasallardır.



ŞEKİL: 7.1. Toyosada Firmasından Sağlanan Si_3N_3 'ün X-Işınları Analizi



- 1)- Silika Jel Kolonları 2)- Oksijen Giderme Fırını 3)- Flovmetre 4)- Tammann Fırını
5)- Grafit Reaktör 6)- Termokupul Pt-Pt Rh 10 7)- Sıcaklık Kontrol Cihazı
8)- Termokupul (Pt-Pt Rh10)9)- Yazıcı 10)- Gaz Yıkama Şişesi

ŞEKİL: 7.2. a)- Deney Sisteminin Şematik Görünüşü
b)- Grafit Reaktör

7.3. Deneylerin Yapılışı

7.3.1. Piring Kabuğunun İncelenmesi Deneyleri

Piring kabuğunda silisin varlığı ve dağılımı Joel Taramalı elektron mikroskobunda saptanmıştır.

Kül içindeki silis geleneksel HF buharlaştırma yöntemi ile saptanmış ve buharlaştırmadan kalan artık hidroklorik asit ile ekstrakte edilerek, metalik bileşikler Perkin Elmer 1100 B Model atomik absorpsiyon spektrometresinde saptanmıştır.

Kabuktaki organik kısımların bozunumu, sıcaklıkla kütle kaybı ölçümü ve DTA cihazının bir arada kombine edildiği ısı analiz sisteminde saptanmıştır.

Piring kabuğunun iskeletini oluşturan silisin X-ışınları analizi Rigaku difraktometre ile yapılmıştır.

Saf su ile yıkanarak temizlenmiş piring kabuklarının argon gazı altında grafit pota içerisinde Tamman fırında 700°C'de 30 dk. pirolizi sonucu elde edilen pirolize piring kabuğunun birim yüzey alanı BET adsorpsiyon cihazı ile saptanmıştır.

7.3.2. P.P.K'nun Karbotermal Redüksiyonu ve Nitrürlenmesi Deneylerinin Yapılışı

Pirolize edilmiş, titreşimli öğütücüde 10 sn öğütülmüş ve $\leq 53 \mu\text{m}$ tane boyutundaki Pirolize Piring Kabuğu tozuna, doymuş polivinil alkol (PVA) çözeltisi bağlayıcı olarak ilave edilmiş ve ekzantirik karıştırıcı kullanılarak pelet yapılmıştır.

Etüvde kurutulduktan sonra elenen ve +4.75-5.6 mm, +3,15 - 4.75 mm boyutlarında gruplandırılan peletlerden alınan ortalama 5 gr şarj Şekil 7.2.b'de şematik olarak verilen kapalı grafit reaktör içine konularak 50 L/saat azot gazı akışı altında değişik süre ve sıcaklıklarda Tammann fırınında karbotermal redüksiyon ve nitrürleme deneylerine tabi tutulmuştur.

Nitrürleme işlemi sonucunda reaksiyona uğrayan malzeme 700°C'de statik hava altında 3 saat yakılarak fazla karbonu CO veya CO₂ gazı olarak sistemden uzaklaştırılmıştır.

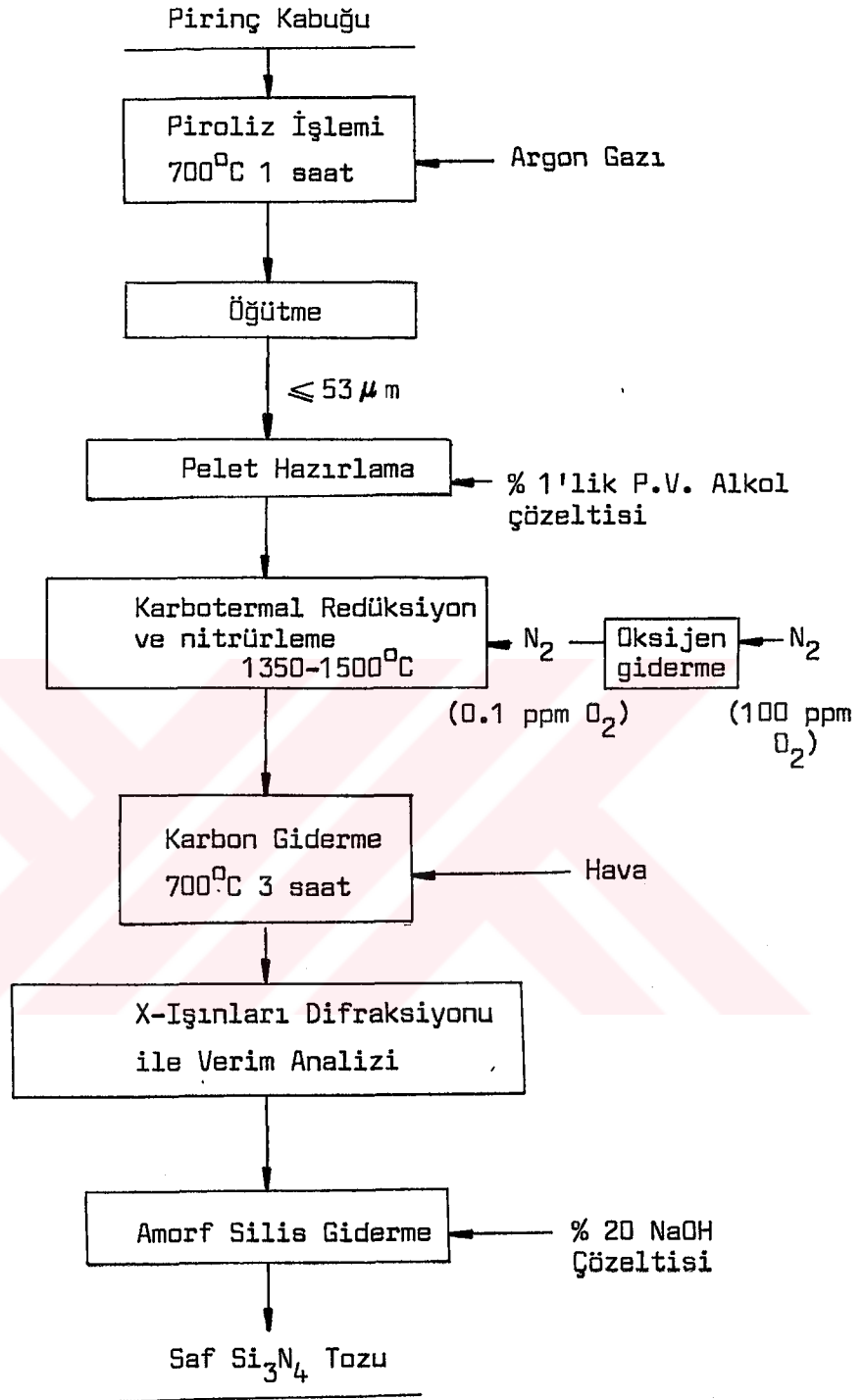
Fazla karbonu giderilmiş numunelerde X-ışınları analizi Cu K α radyasyonu kullanılarak yapılmıştır.

P.P.K'dan % Si₃N₄ [Ağırlıkça] oluşumu miktarları reaksiyona uğrayan malzemenin X-ışınları difraksiyonunun (102) düzlemi altında kalan pik alanının orjinal Si₃N₄'ün yine aynı düzlemi altında kalan alan ile karşılaştırılması yöntemiyle yapılmıştır.

Karbon giderme kademesinden çıkan numuneler yapısındaki reaksiyona uğramayan amorf silisin sistemden uzaklaştırılması amacıyla % 20 NaOH çözeltisinde 20 dakika kaynatılmışlardır.

Fazla karbondan ve amorf silis'den temizlenmiş numunelerde yüzey alanı ölçümleri ve SEM'de morfoloji incelemeleri yapılmıştır.

Piring kabuğundan Si₃N₄ tozu oluşum kademelerinin akım şeması Şekil 7.3'de verilmiştir.



ŞEKİL: 7.3. Piring Kabuğundan Si_3N_4 Tozu Üretimi Akım Şeması.

BÖLÜM 8. DENEY SONUÇLARI

8.1. Orjinal, Yakılmış ve Pirolize Edilmiş Piring Kabuğunun İncelenmesi

Saf su ile yıkanıp kurutulan piring kabuğunun dış yüzeyinin SEM'daki görüntüsü ve EDAX ile yapılan silis X-ışınları dağılımı Şekil 8.1 ve Şekil 8.2'de verilmiştir.

Bu fotoğraflar incelendiğinde orjinal piring kabuğunda silisin ağırlıklı olarak bitkisel hücrelerin kabuğunda toplandığı görülmektedir.

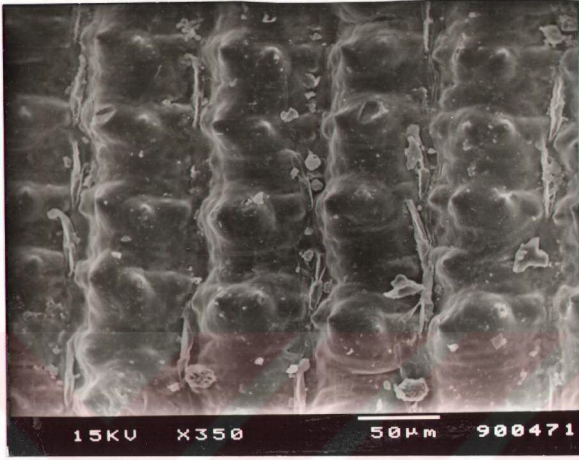
Piring kabuğunun kalitatif analizi sırasındaki problem, silisin dış kabukta tercihli olarak birikmesine rağmen kompozisyonun üniform olmamasıdır.

Şekil 8.3'den de görülebileceği gibi kabukta 4 ayrı tabaka yapısı vardır.

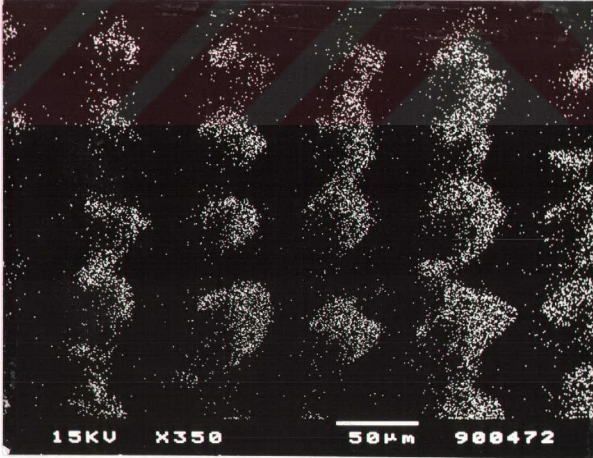
- 1- Aralarında yüzey saçlarının bulunduğu oldukça taşlaşmış dalgalı kalın bir tabaka
- 2- Bir kısmı odunlaşmış kalın sert doku
- 3- Lifli kısımları dolduran hücresel doku
- 4- Genellikle aynı boyutta hücrelerden oluşan iç doku.

Bu piring kabuğunun 700°C'de bir saat havada yakılması ile elde edilen piring kabuğu küllerinin SEM fotoğrafları ve EDAX analizleri ise Şekil 8.4 ve Şekil 8.5'de verilmektedir. Görüldüğü gibi piring kabuğunun

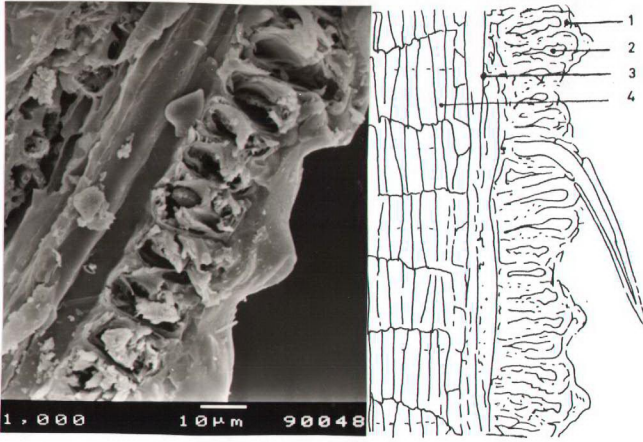
yakılmasından sonra elde edilen küldeki yapı orjinal piring kabuğundaki yapının aynısıdır.



ŞEKİL: 8.1. Piring Kabuğunun SEM'deki Görüntüsü

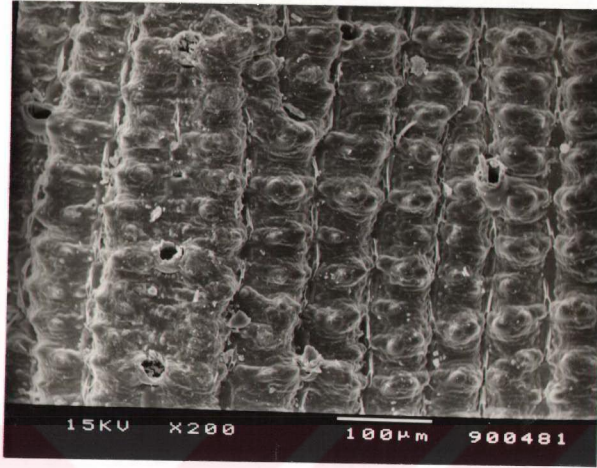


ŞEKİL: 8.2. Piring Kabuğunun Dış Yüzeyindeki Silis Dağılımı

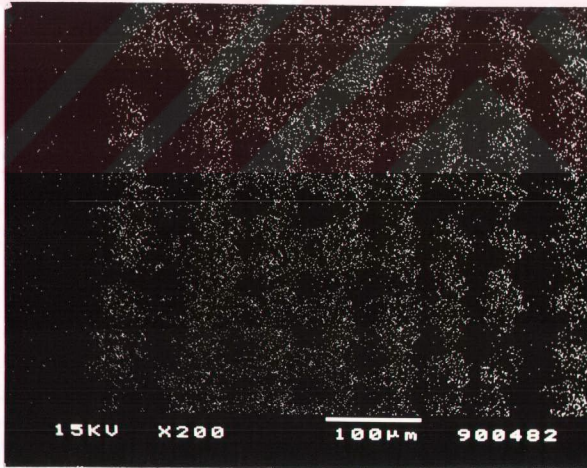


ŞEKİL: 8.3. Pirinç Kabuğu Kesitinin SEM'deki Görüntüsü

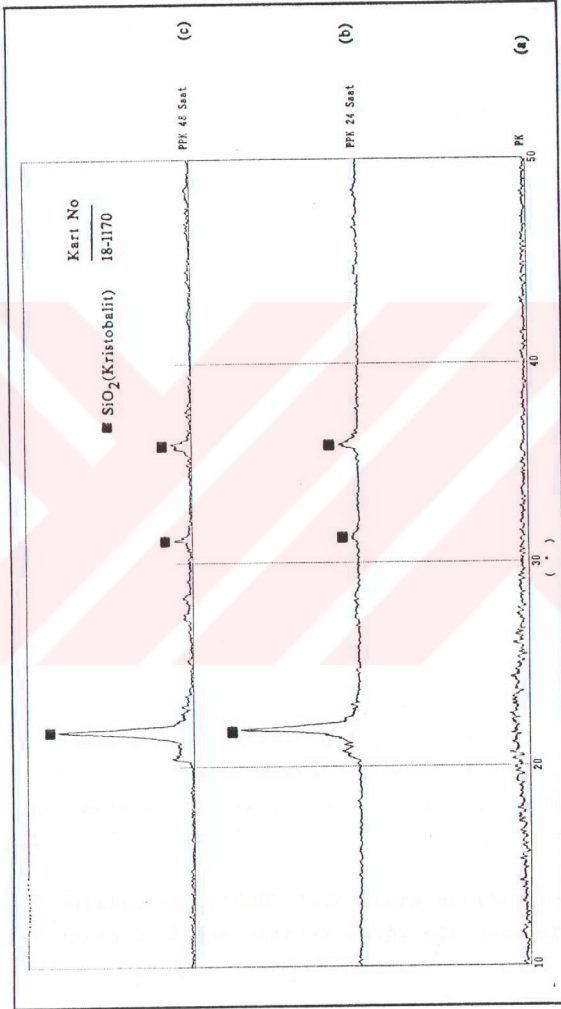
Orjinal kabuktaki bitkisel hücre yapısının içindeki organik kısımlar yanmasına rağmen silisin hücre zarında yoğunlaşmasından dolayı yapı kendini korumakta ve külde de silis bu kabuk kısmında yoğunlaşmaktadır. Orjinal kabuk yaklaşık % 18 SiO_2 içerirken, yakıldıktan sonra bu oran % 95.8 SiO_2 değerine yükselmekte orjinal pirinç kabuğunda silis amorf yapıda iken yakılmış pirinç kabuğunda silis kristobalit formundadır (Şekil 8.6) Tablo 8.1'de 700°C'de 10 saat yakılmış ve aynı sıcaklıkta piroliz edilmiş pirinç kabuğu küllerinin kimyasal analizleri verilmektedir.



ŞEKİL: 8.4. Piring Kabuğunun 700°C'de 10 Saat Statik Hava Altında Yakılması Sonucu Elde Edilen Piring Kabuğu Külünün SEM Fotoğrafı.



ŞEKİL: 8.5. Piring Kabuğu Külünün Dış Yüzeyindeki Silis Dağılımı.



ŞEKİL: 8.6. Piring Kabuğunun X-Işınları Difraksiyon Analizi

- a) - Piring Kabuğu Külü (1000°C 28 Saat)
- b) - Piring Kabuğu Külü (1000°C 48 Saat)
- c) - Piring Kabuğu Külü (1000°C 48 Saat)

TABLO: 8.1. 700°C'de 10 Saat Süre İle Yakılmış ve Piro-
lize Edilmiş Piring kabuğu Küllerinin Kimya-
sal Analizi

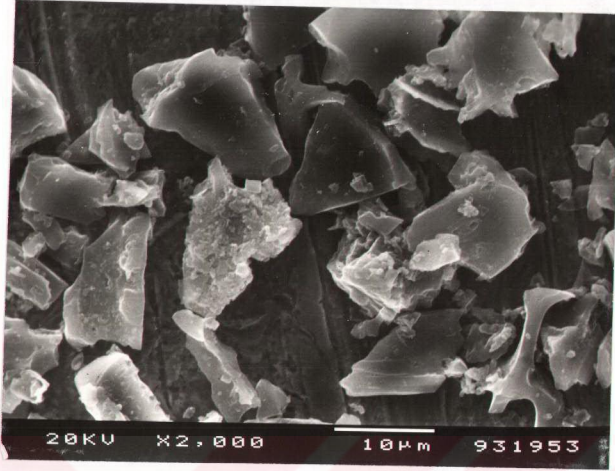
Madde % [Ağ]	700°C Havada	700°C Piroliz
SiO ₂	95.8	47.91
Fe ₂ O ₃	0.541	0.701
MnO	0.166	0.102
Na ₂ O	0.641	0.161
K ₂ O	1.747	0.256
CaO	0.282	0.174
MgO	0.421	0.270
Toplam C	-	50

700°C'de pirolize edilmiş piring kabuğunda 148.6m²/gr BET değeri saptanmıştır. P.P.K'nun 10 sn titreşimli öğütücüde öğütüldükten sonraki SEM fotoğrafı Şekil 8.7'de verilmiştir.

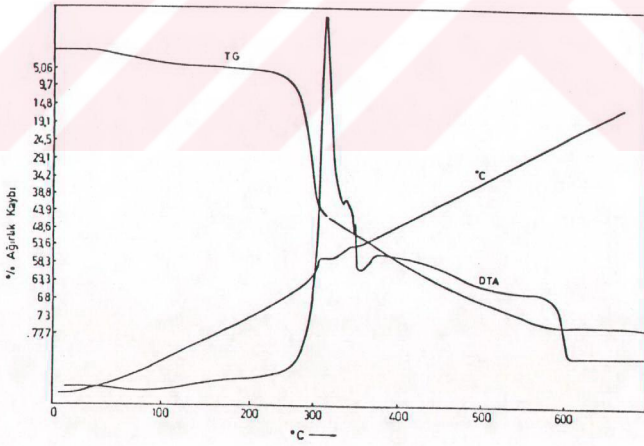
Piring kabuklarının havada 800°C'ye kadar yakılmasını gösteren DTA ve TG diyagramı Şekil 8.8'de belirtilmiştir.

Şekilden de görülebileceği gibi 260°C'de başlayıp 352°C'de biten ekzotermik pik uçucu maddelerin çıkışını 375°C'den başlayarak yaklaşık 600°C'ye kadar devam eden ikinci ekzotermik pik ise sabit karbonun yanmasını gösterir.

Ağırlık kaybı 600°C'den sonra sabitleşmekte ve işlem toplam % 75'lik ağırlık kaybı ile sona ermektedir.



ŞEKİL: 8.7. Öğütülmüş P.P.K'nun SEM Fotoğrafı



ŞEKİL: 8.8. Pirinç Kabuğunun DTA ve TG Eğrileri

8.2. P.P.K.'nın Karbotermal Redüksiyonu ve Nitrürleşmesi Deneylerinin Sonuçları

Bu deneylerde azot akış hızının, şarj şeklinin, reaksiyon sıcaklığı ve zamanının çekirdekletirici Si_3N_4 tozu ilavesinin, reaksiyon ürünü üzerindeki etkisini incelemek amacıyla bir seri deneyler yapılarak Si_3N_4 tozu oluşumunu etkileyen parametreler araştırılmıştır.

8.2.1. Azot Akış Hızının Si_3N_4 Oluşumuna Etkisi

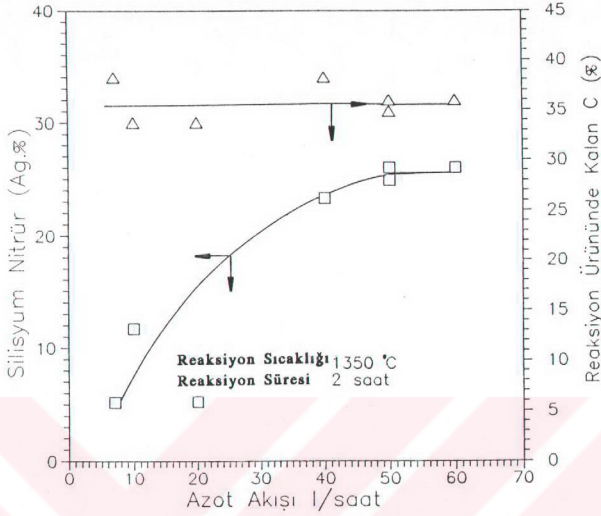
Azot akış hızının, nitrürleme reaksiyonu ve ürün morfolojisi üzerindeki etkisinin incelenmesi, optimum azot akış hızının saptanması amacıyla yapılan deneylerin sonuçları Tablo 8.2'de özetlenmiştir.

Deney öncesi ve deney sonrasında grafit reaktör içindeki delikli grafit plakalar, termokupul kılıfı, azot girişi ve reaksiyon gazı çıkış boruları tartılarak farklı azot akış hızlarında oluşan viskır miktarları da saptanmıştır.

Azot akış hızının artışına bağlı olarak Si_3N_4 oluşumunu ve reaksiyon ürünüde kalan karbon miktarındaki değişimler Şekil 8.9'da gösterilmiştir.

TABLO: 8.2. Azot Gazı Akış Hızının Si_3N_4 Oluşumuna Etkisini Belirlemek
Amacıyla Vaklaşık 4.10 gr. P.P.K'nın 1350 C'de, 2 Saat
Karbotalermal Redüksiyonu ve Nitrürleşmesi Deney Sonuçları

Deney No	Azot Akış Hızı L/Saat	Ağırlık Kaybı %	Reaksiyon Ürünüde kalan C %	% Si_3N_4 [Ağırlıkça]	-log A (A=Viskür Ağırlığı gr)
14-36	7	45	39.6	5.2	1.03
14-38	10	54.2	35.6	11.7	0.86
14-35	20	53	35.4	5.25	1.15
14-40	40	47	37.2	23.3	0.60
14-68	50	45	35.9	26.0	0.61
14-43	50	51.6	33.9	24.9	0.69
14-39	60	55	35.6	26.0	0.81

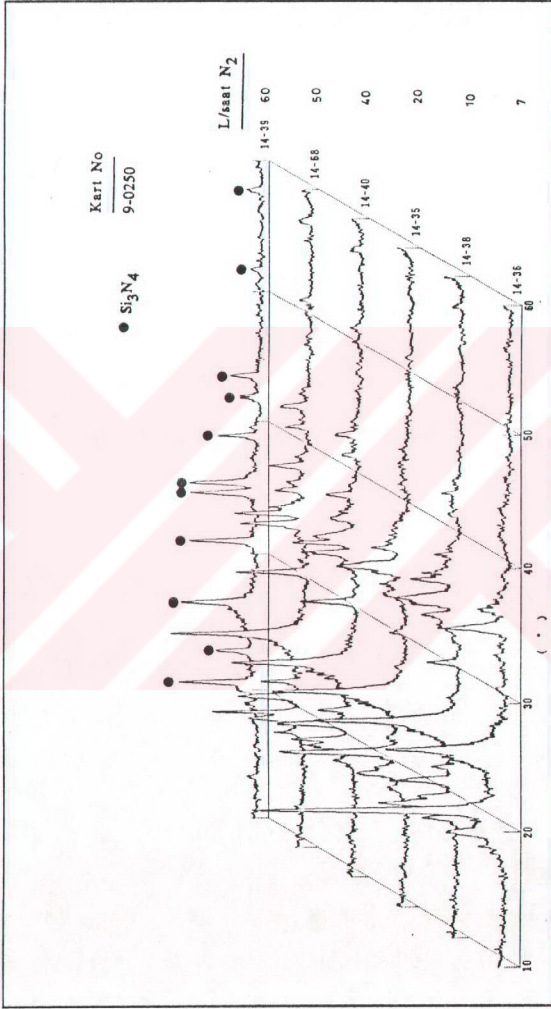


ŞEKİL: 8.9. P.P.K.'nın 1350°C'de 2 Saat Nitrürlenmesinde Azot Akış Hızının Etkisi

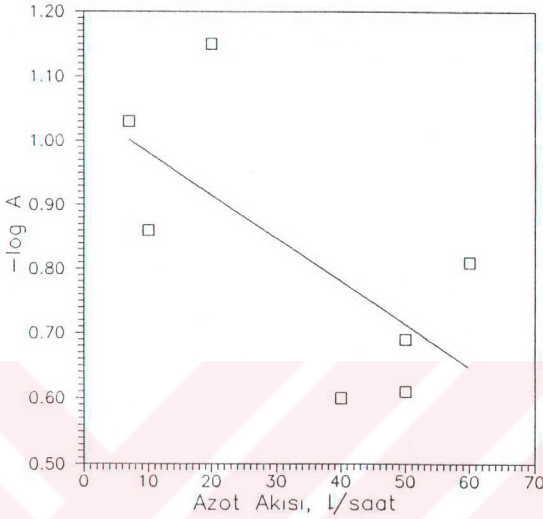
Deneyler sonunda elde edilen reaksiyona uğramış malzemelerin X-ışınları analizleri Şekil 8.10'da verilmiştir.

Şekil 8.9 ve 8.10 dan da görülmektedir ki azot akış hızının artması ile oluşan Si_3N_4 miktarında artma gözlenmektedir. Fakat kritik bir miktarın üzerinde azot akış hızının arttırılmasının Si_3N_4 dönüşümü üzerinde bir etkisinin olmadığı saptanmıştır. Bu kritik azot akış hızı kullandığımız reaktör dizaynı için 50 L/saat olarak bulunmuştur.

Ayrıca azot akış hızının artmasının viskır oluşumunu arttırdığı gözlenmiştir (Şekil 8.11).



ŞEKİL: 8.10. Farklı Azot Akış Hızlarında Reaksiyona Tabi Tutulan Numunelerin X-Işınları Analizleri

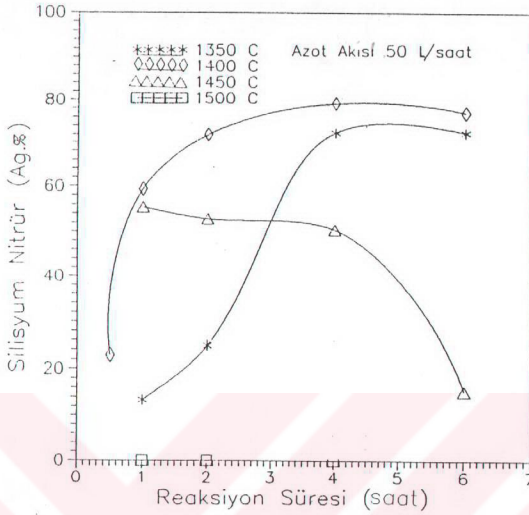


ŞEKİL: 8.11. Azot Akış Hızı İle Viskır Oluşumu Arasındaki İlişki.

8.2.2. Reaksiyon Sıcaklığı ve Süresinin Si_3N_4 'ün Oluşumu Üzerindeki Etkisi

Silisyum Nitrür oluşum miktarının reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi Tablo 8.3 ve Şekil 8.12'de verilmiştir.

Reaksiyon sıcaklığının artması ile 1450°C 'ye kadar oluşan Si_3N_4 miktarında bir artma gözlenmiş, 1450°C reaksiyon sıcaklığında ise Si_3N_4 fazının yanı sıra SiC fazının kararlı olduğu gözlenmektedir. Sıcaklık 1500°C 'ye ulaştığında ise reaksiyon ürününde Si_3N_4 fazına rastlanmamıştır.



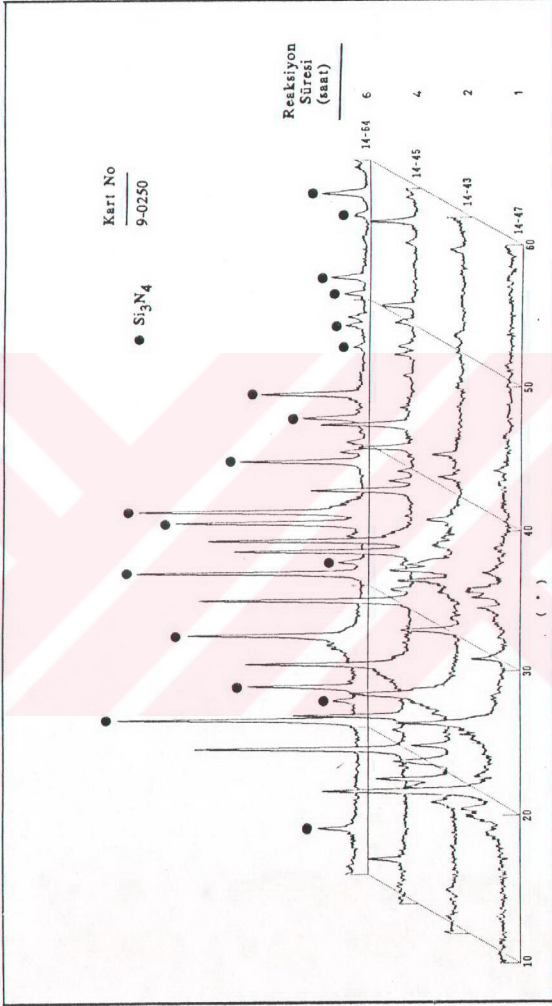
ŞEKİL: 8.12. Si_3N_4 Oluşum Miktarının Reaksiyon Sıcaklığına ve Süresine Bağlı Olarak Değişimi

1350°C-1400°C ve 1450°C reaksiyon sıcaklıklarında zamanın fonksiyonu olarak yapılan P.P.K'nun nitrürlenmesi reaksiyonun sonucu, ürünlerin X-ışınları analizleri Şekil 8.13, 8.14, 8.15'de verilmiştir.

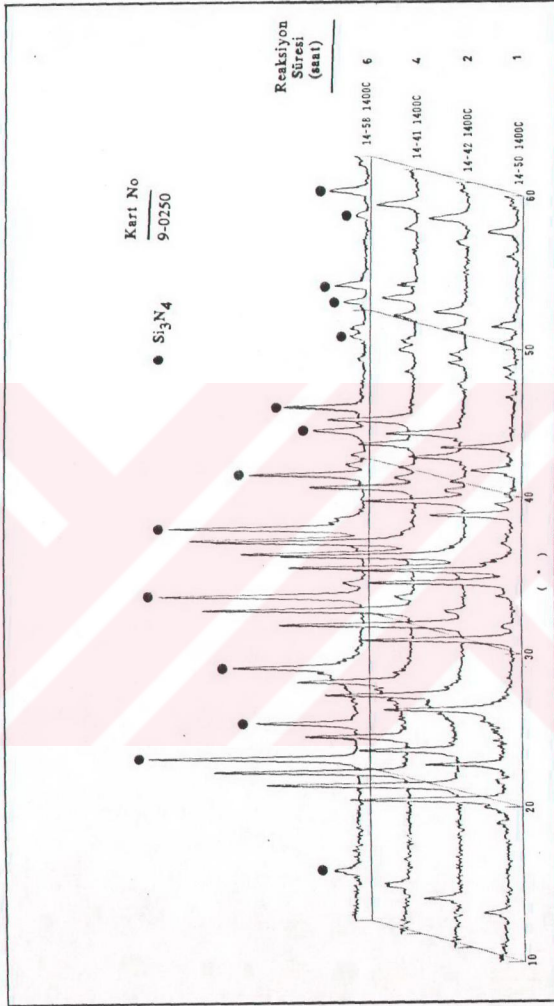
Şekil 8.12 ve 8.16'dan da görüleceği gibi iki saatlik bir reaksiyon sürecinde 1350°C reaksiyon sıcaklığında P.P.K $\rightarrow$ Si_3N_4 dönüşümü yaklaşık % 15 değerinde olmasına rağmen sıcaklık 1400°C'ye çıkarıldığında dönüşüm yaklaşık % 72 değerinde olmaktadır.

TABLO: 8.3. P.P.K'nun 50 L/Saat Azot Akışı Altında Değişik Reaksiyon Sıcaklıklarında Zamanın Fonksiyonu Olarak Nitritlenmesi Deneylerinin Sonuçları

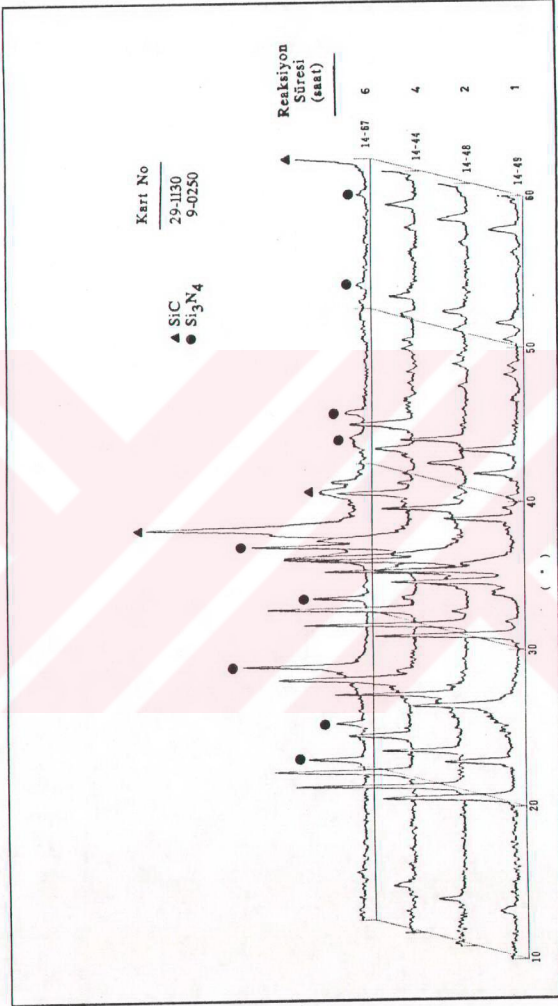
Deney No	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (saat)	Reaksiyon Ürünüde Kalan C (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Si-N ₄ % (Ağırlıkça)
14-47	1350	1	38.9	46.5	13.4
14-43	1350	2	33.9	51.6	24.9
14-45	1350	4	33.0	56.1	72.4
14-64	1350	6	33.6	49.4	72.4
14-60	1400	0.5	34.8	42.6	22.86
14-50	1400	1	36.9	54.7	59.4
14-42	1400	2	37.1	58.0	71.9
14-41	1400	4	35.9	55.2	79.2
14-58	1400	6	30.6	54.2	77
14-49	1450	1	35.4	58.5	55.4
14-48	1450	2	33.3	55.9	52.8
14-44	1450	4	27.4	63.5	50.4
14-67	1450	6	24.9	59.0	15.3
14-46	1500	1	26	56.9	0
14-65	1500	2	20	60.4	0



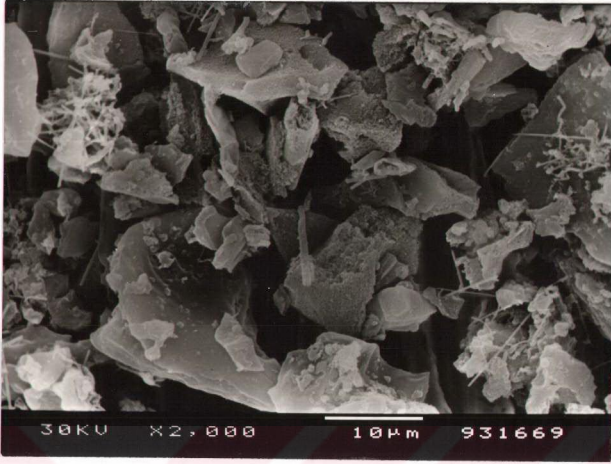
ŞEKİL: 8.13. 1350°C Reaksiyon Sıcaklığında 50 L/Saat Azot Akışı Altında
Değişik Reaksiyon Sürelerinde Elde Edilen Ürünlerin X-Işınları
Analizi



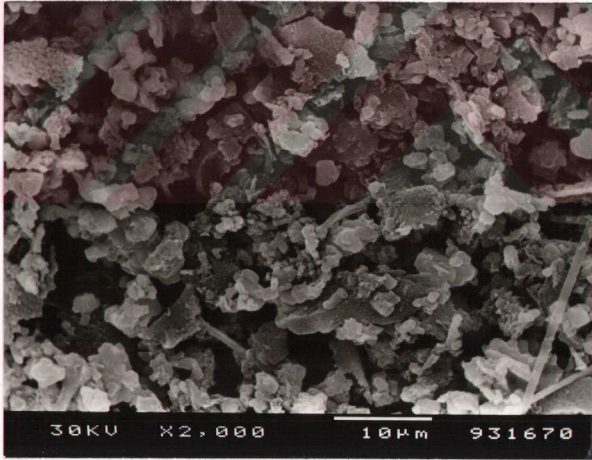
ŞEKİL: 8.14. 1400°C Reaksiyon Sıcaklığında 50 L/Saat Azot Akışı Altında Değişik Reaksiyon Sürelerinde Elde Edilen Ürünlerin X-Işınları Analizi



ŞEKİL: 8.15. 1450°C Reaksiyon Sıcaklığında 50 L/Saat Azot Akışı Altında Değişik Reaksiyon Sürelerinde Elde Edilen Ürünlerin X-Işınları Analizi



ŞEKİL: 8.16. 1350^oC Reaksiyon Sıcaklığında 50 L/Saat Azot Akışı Altında 2 Saat Nitrürleme Sonucu Reaksiyon Ürününün SEM Fotoğrafı

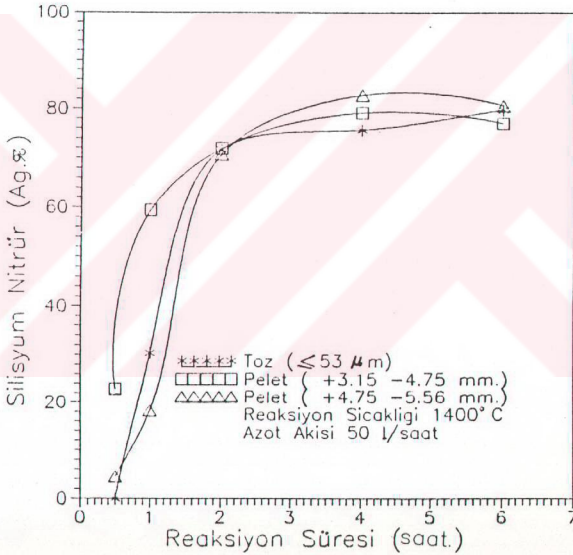


ŞEKİL: 8.17. 1400^oC Reaksiyon Sıcaklığında 50 L/Saat Azot Akışı Altında 2 Saat Nitrürleme Sonucu Reaksiyon Ürününün SEM Fotoğrafı

8.2.3. Şarj Şeklinin Etkisi

Pirolize Piring Kabuklarının nitrürleme reaksiyonunun yapıldığı grafit reaktöre şarj şeklinin etkisini incelemek amacıyla zamanın bir fonksiyonu olarak yapılan deneyler Tablo 8.4'de özetlenmiştir.

Şekil 8.18'den de görüleceği gibi 1400°C reaksiyon sıcaklığında 50 L/saat azot akışı altında $\leq 53 \mu\text{m}$ PPK ile iki farklı boyutta peletlenmiş PPK'nun nitrürlenme karakteristikleri reaksiyon zamanına bağlı olarak aynıdır.



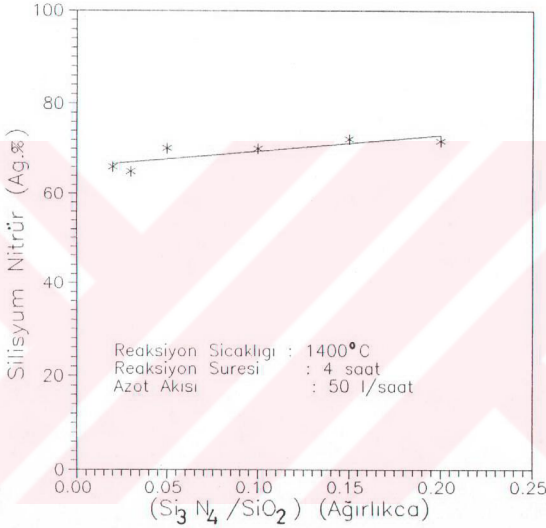
ŞEKİL: 8.18. 1400°C 'de 50 L/Saat Azot Akışı Altında $\leq 53 \mu\text{m}$ PPK ve Farklı İki Boyutta Pelet P.P.K Şarjlarının Değişik Reaksiyon Sürelerinde Nitrürlenme Sonuçları

TABLO: 8.4. 1400°C'de 50 L/Saat Azot Akışı Altında P.P.K'nun ≤ 53 Mm Toz Veya Farklı İki Boyutta Pelet Olarak Şarjının Si_3N_4 Oluşumu Üzerindeki Etkisi

Deney No	Şarj Şekli	Reaksiyon Süresi (Saat)	Reaksiyon Ürününde Kalın C (%)	Ağırlık Kaybı Si_3N_4 % (Ağırlıklıça)
14-66	53 Mm Toz	0.5	36.4	37.9
14-56	53 Mm Toz	1	35.2	45.3
14-52	53 Mm Toz	2	34.9	30.4
14-53	53 Mm Toz	4	34.8	71.7
14-61	53 Mm Toz	6	34.7	45.6
14-60	+3.15-4.75 mm pelet	0.5	34.8	49.7
14-50	+3.15-4.75 mm pelet	1	36.9	79.8
14-42	+3.15-4.75 mm pelet	2	37.1	22.86
14-41	+3.15-4.75 mm pelet	4	35.9	59.4
14-58	+3.15-4.75 mm pelet	6	30.6	58.0
14-63	+4.75-5.6 mm pelet	0.5	37.9	55.2
14-57	+4.75-5.6 mm pelet	1	35.8	54.2
14-54	+4.75-5.6 mm pelet	2	35.1	42.6
14-55	+4.75-5.6 mm pelet	4	35.9	44.0
14-62	+4.75-5.6 mm pelet	6	34.6	47.8
				77
				4.5
				18.2
				70.7
				82.8
				80.6

8.2.4. Çekirdekleştirici Si_3N_4 Toz İlavesinin Etkisi

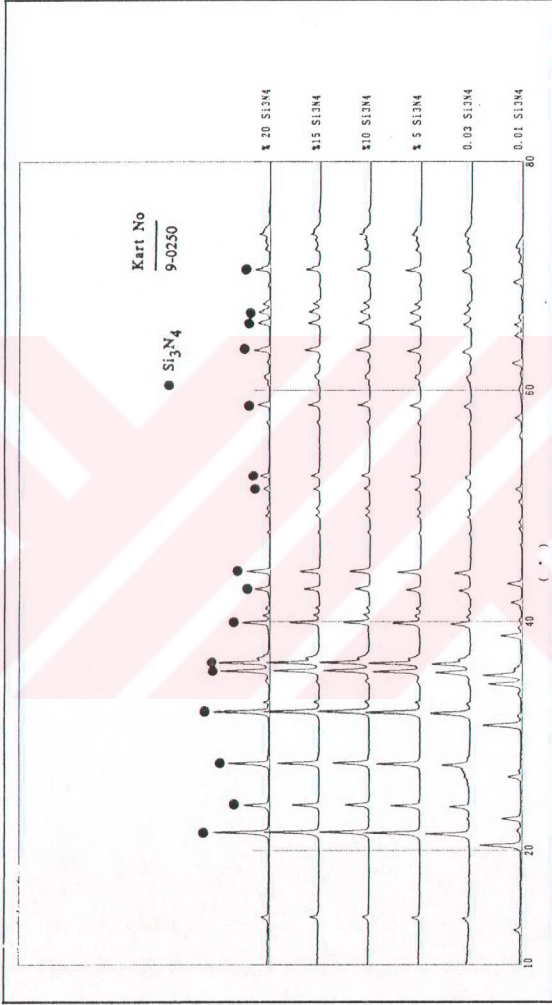
Şekil 7.1'de X-ışınları analizi verilen Si_3N_4 tozu ile P.P.K.'nın değişen oranlarda ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ (P.P.K)=8) eksantirik karıştırıcıda cam bilya ile karıştırılması sonucu elde edilen şarjların 1400°C 'de 50 L/saat azot akışı altında nitrürleme deneyi sonuçları Şekil 8.19 ve 8.20'de verilmiştir.



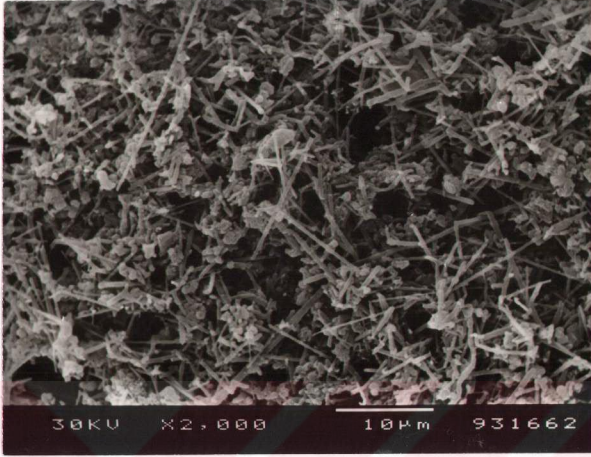
ŞEKİL: 8.19. Çekirdekleştirici Si_3N_4 Toz İlavesinin Si_3N_4 Oluşumu Üzerindeki Etkisi

Şekil 8.19 ile Şekil 8.12'ye karşılaştırmalı olarak bakıldığında çekirdekleştirici Si_3N_4 ilavesinin P.P.K' nin nitrürleme verimine etkisinin olmadığı görülmektedir.

Ancak Şekil 8.21 ve 8.22'den de görüldüğü gibi çekirdekleştirici Si_3N_4 ilavesinin miktarı arttıkça reaksiyon ürününün morfolojisi viskirden eş eksenli tane yapısına dönmektedir.



ŞEKİL: 8.20. Çekirdekleştirici Si_3N_4 Toz İlaveli Şarjların 1400°C ve 50 L/Saat Akışı Altında 4 Saat Nitrürlenmesi Sonucu Reaksiyon Ürünlerinin X-Işınları Analizleri

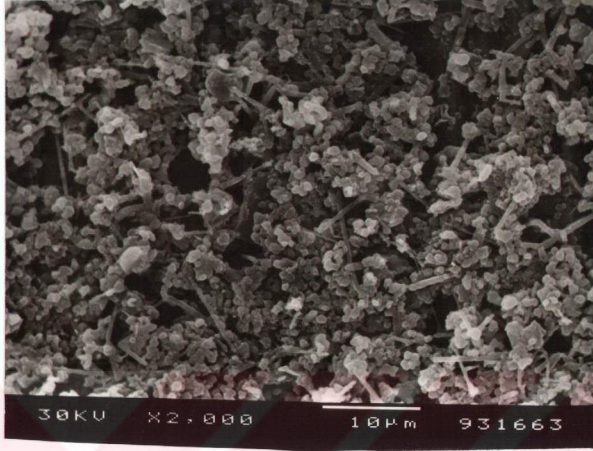


ŞEKİL: 8.21. 1400°C'de 50 L/Saat Azot Akışı Altında $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2=0.01$ Çekirdekleştirici İlavesi Si_3N_4 Şartlarında 2 Saat Nitrürleme Sonucunda Reaksiyon Ürününün SEM Fotoğrafı

8.2.5. Reaksiyon Gazında % CO Miktarının Si_3N_4 Oluşumuna Etkisi

Pirolize Piring kabuğunun 1400°C'de 50 L/Saat azot akışı altında çekirdekleştirici Si_3N_4 toz ilavesiz ve $\delta=0.20$ çekirdekleştirici ilaveli olarak nitrürlenmesi sırasında fırının ısıtılmaya başlanmasından itibaren reaksiyon gazlarındaki % CO değişimi zamana bağlı olarak Şekil 8.23'de verilmektedir.

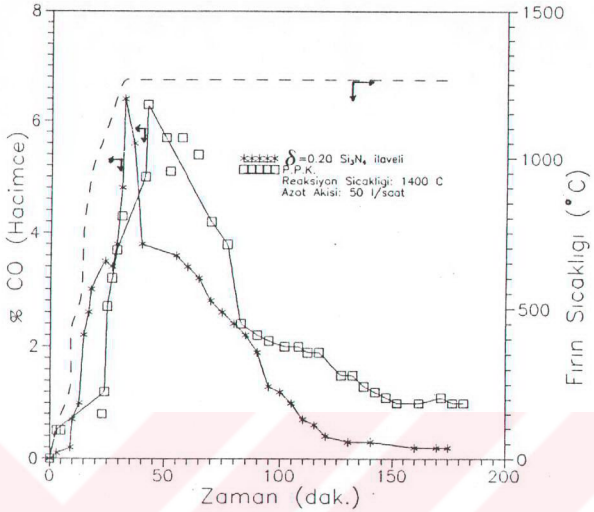
Şekil 8.23'den görüleceği gibi, 50°C/dk ısıtma hızlarında şarj 1400°C'ye kadar ısıtılırken reaksiyon gazlarındaki CO miktarı % 6.4'e kadar yükselmekte fırın sıcaklığı 1400°C'de sabit tutulurken ise % CO miktarı zamana bağlı olarak azalmaktadır.



ŞEKİL: 8.22. 1400°C'de 50 L/Saat Azot Akışı Altında $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2=0.20$ Çekirdekleştirici İlavesi Şartlarında 2 Saat Nitrürleme Sonucunda Reaksiyon Ürününün SEM Fotoğrafı

Çekirdekleştirici Si_3N_4 toz ilavesiz deneyde 1400°C den sonraki CO'nin zamana göre azalması üç değişik hız kademesinde olurken Si_3N_4 toz ilaveli deneyde ise lineer olarak bir azalma gözlenmektedir.

Çekirdekleştirici ilavesiz deneyde CO ölçümü 140 dakikadan sonra % 1.0 iken çekirdekleştirici ilaveli deneyde aynı zamanda % 0.2 değerinde sabitleşmektedir.



ŞEKİL: 8.23. 1400°C'de 50 L/Saat Azot Akış Hızında P.P.K'na Çekirdekleştirici Si_3N_4 Toz İlavesinin Reaksiyon Gazındaki % CO Değişimine Reaksiyon Süresinin Fonksiyonu Olarak Etkisi

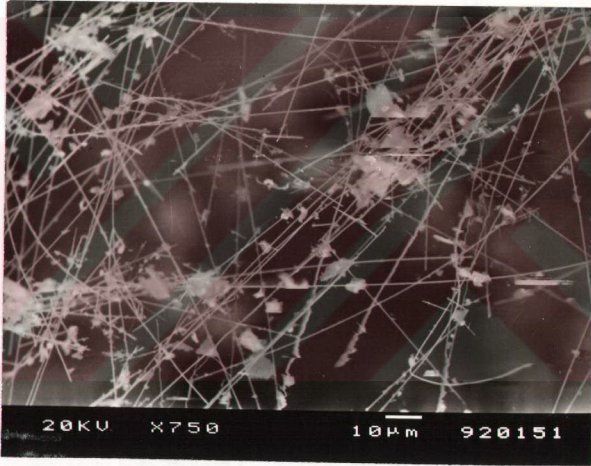
8.3. Deney Parametrelerinin Viskır Morfolojisine Etkisi

Pirolize Piringç Kabuğunun iki saat süre ile 1350°C reaksiyon sıcaklığında değişik azot akış hızlarında nitrülenmesi sırasında oluşan reaksiyon ürününün SEM fotoğrafları; 10 L/saat azot akışı için Şekil 8.24 ve 50 L/saat azot akışı için Şekil 8.25 'de gösterilmektedir.

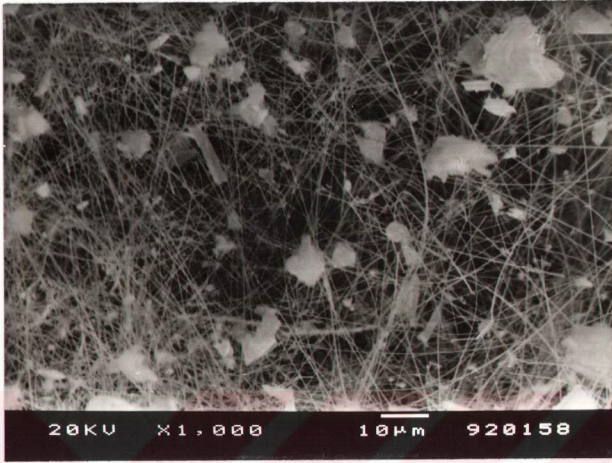
Bu şekiller karşılaştırmalı olarak incelendiğinde azot akış hızı arttığında viskır oluşumunda artış gözlenmiştir.

Reaksiyon sıcaklığının artışı ise oluşan ince viskırkların ortadan kalkarak bunların yerine daha uzun ve kalın viskırkların ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Şekil 8.26 ve Şekil 8.27).

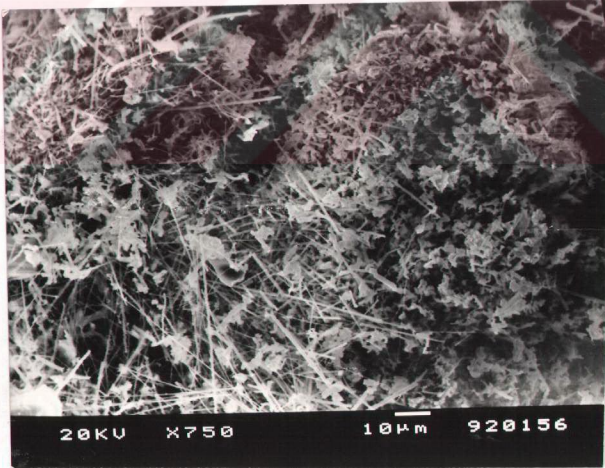
1400°C ve 50 L/saat azot gazı akışı şartlarında elde edilen viskırkların X-ışınları analizi yapının tamamen Si_3N_4 'den oluştuğunu göstermektedir. (Şekil 8.28).



ŞEKİL: 8.24. 1350°C'de İki Saat 10 L/Saat Azot Akışı Altında Numunenin Yüzeyinde Oluşan Viskırkların SEM Fotoğrafı



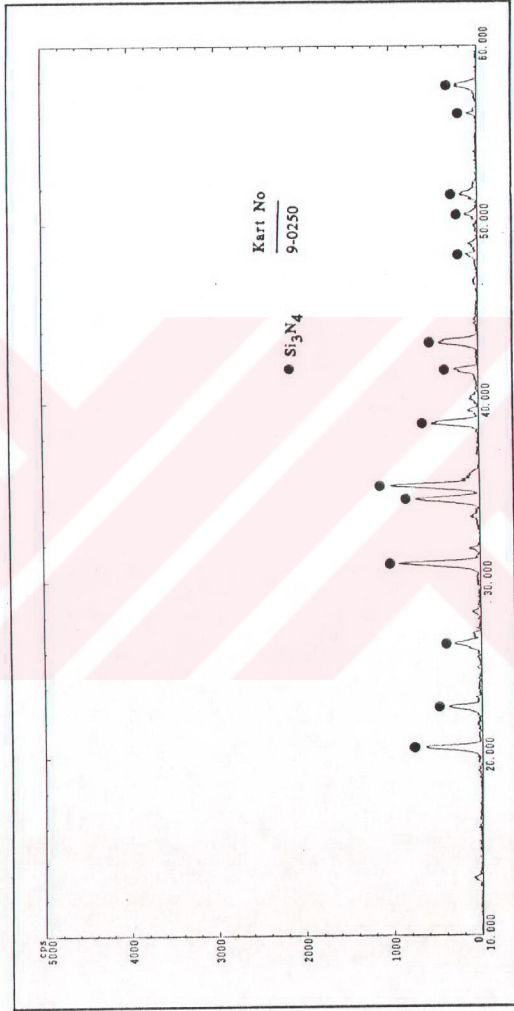
ŞEKİL: 8.25. 1350°C'de İki Saat 50 L/Saat Azot Akışı Altında Numunenin Yüzeyinde Oluşan Viskirların SEM Fotoğrafı



ŞEKİL: 8.26. 1350°C'de 50 L/Saat Azot Akışında Dört Saat Nitrürleme Sonucu SEM Fotoğrafı



ŞEKİL: 8.27. 1400°C'de 50 L/Saat Azot Akışında
Dört Saat Nütrürlenme Sonucu SEM
Fotografı



ŞEKİL: 8.28. 1400°C ve 50 L/Saat Azot Akışı Altında Elde Edilen Viskirilerin X-Işınları Difraksiyon Analizi

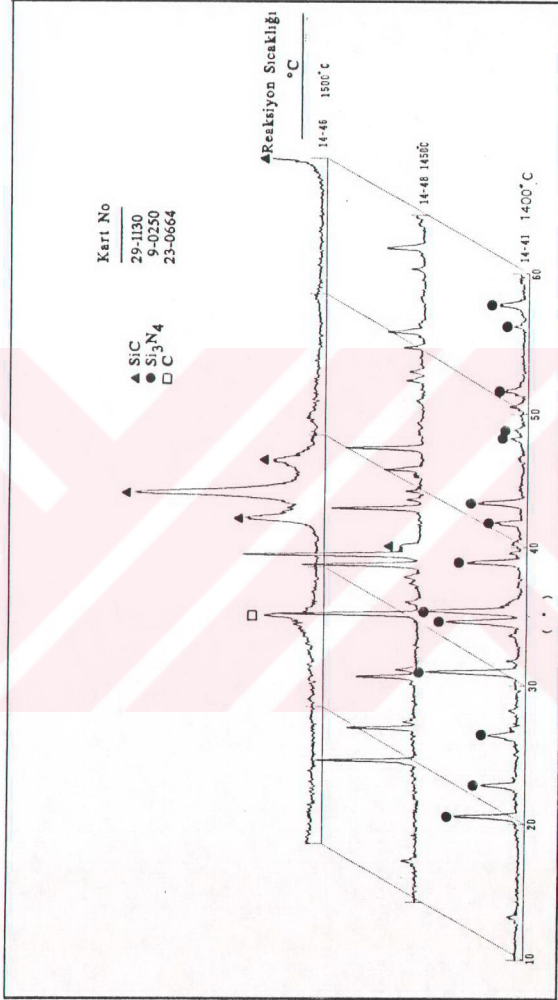
8.4. P.P.K.'daki Demir İçeriğinin Si_3N_4 Oluşumuna Etkisi

Daha önceki bölümlerde belirtildiğı gibi deneylerde kullanılan P.P.K % 0.365 Fe içermektedir. Bu numunenin 50 L/saat azot akışı altında iki saat süre ile nitrürleştirilmesinde değışik sıcaklıklarda çekilen numunelerin X-ışınları difraksiyon analizleri Şekil 8.29'da verilmektedir.

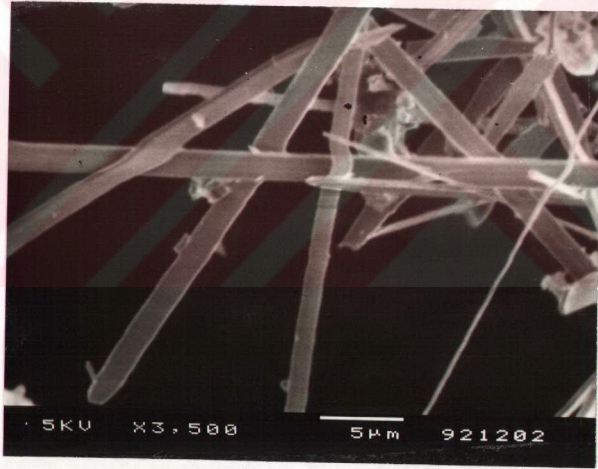
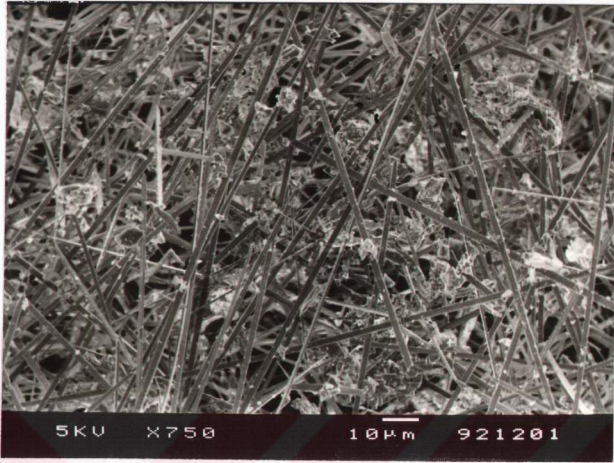
Şekil 8.29'dan görüldüğü gibi optimum nitrürleşme sıcaklığı olan 1400°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapıda Si_3N_4 'ün yanında SiC pikinin de açığa çıktığı görülmektedir. SiC pikinin şiddeti artan sıcaklıkla yükselmektedir. Bununla birlikte Şekil 8.30 ve Şekil 8.31'deki SEM fotoğrafları karşılaştırıldığında 1400°C 'deki viskırlı yapının tamamıyla Si_3N_4 'den oluştuğı 1450°C ise demirin Fe-Si intermetalik fazını simgeleyen ve SiC oluşumu için başlangıç noktaları olan küreciklerin bulunduğu görülmektedir.

1450°C 'de bu yapının EDAX analiz fotoğrafları (Şekil 8.32) incelendiğinde küreciklerde demir-silisyumun bulunduğu viskırlarda ise sadece azot ve silisyumun bulunduğu ortaya çıkmaktadır.

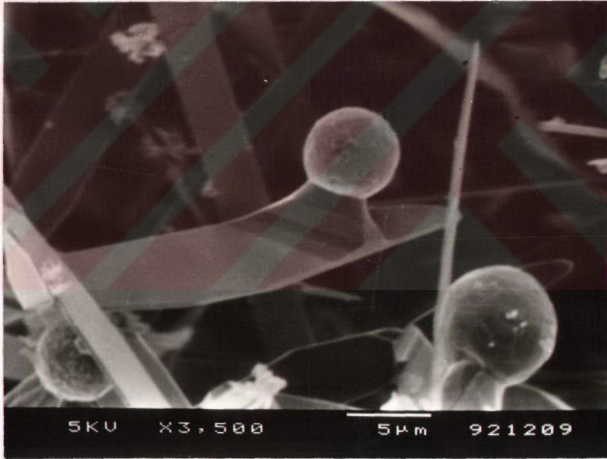
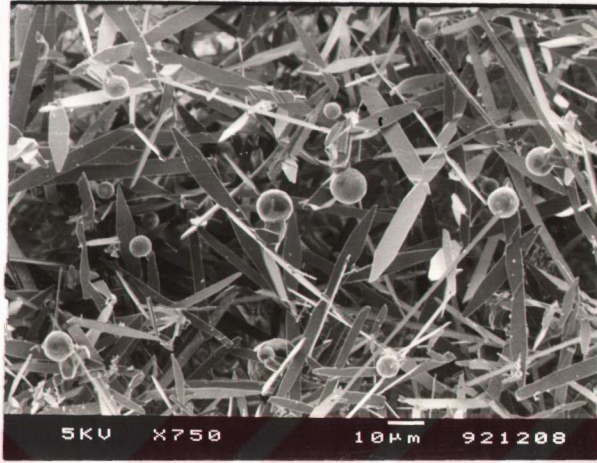
1500°C 'de elde edilen SiC viskırlarının ise (Şekil 8.32) uçlarında kürecikler bulunan, yaklaşık 1 μm çapında dairesele kesitli oldukları görülmüştür.



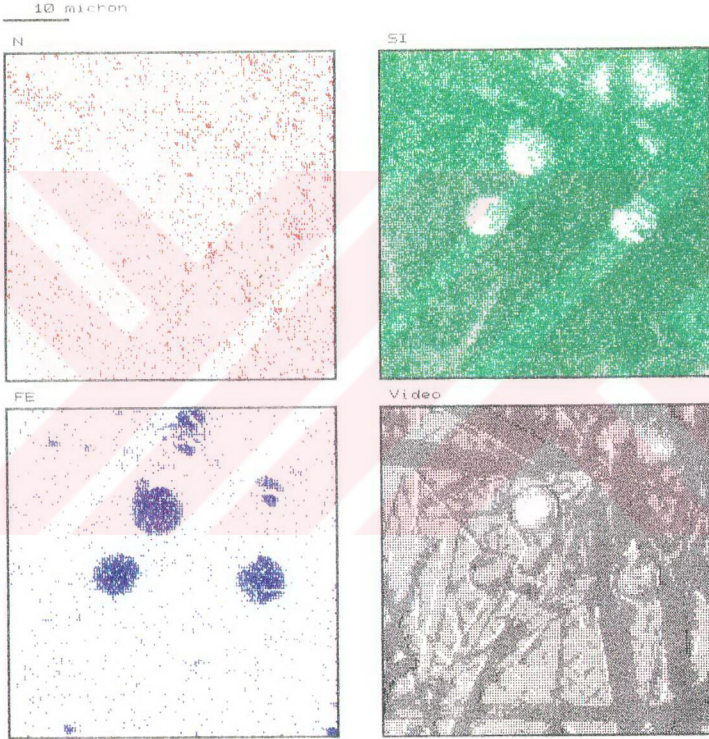
ŞEKİL: 8.29. P.P.K.'nın 50 L/Saat Azot Akışı Altında Değişik Sıcaklıklarda İki Saat Nitrürleşmesi Sonucu X-Işınları Analizleri



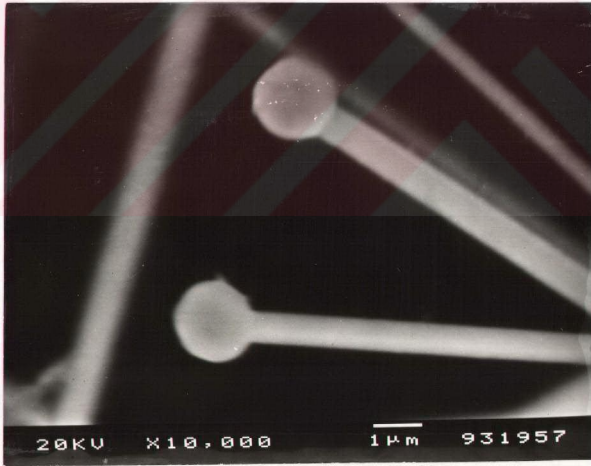
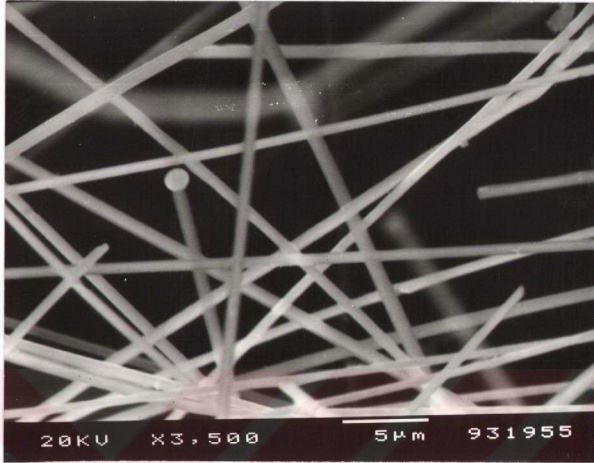
ŞEKİL: 8.30. 1400°C Reaksiyon Sıcaklığında 50 L/Saat
N₂ Akışı Altında Elde Edilen Si₃N₄
Viskirlarının SEM Fotoğraflı



ŞEKİL: 8.31. 1450°C Reaksiyon Sıcaklığında 50 L/Saat
N₂ Akışı Altında Elde Edilen Si₃N₄
Viskirlarının SEM Fotoğrafı



ŞEKİL: 8.32. 1450^oC Reaksiyon Sıcaklığında Elde Edilen, Kürecik İçeren Viskırlardaki N, Si, Fe Dağılımı



ŞEKİL: 8.33. 1500°C Reaksiyon Sıcaklığında 50 L/Saat N_2 Akışı Altından Elde Edilen SiC Vis-kirlarının SEM Fotoğrafı

BÖLÜM 9. SONUÇLARIN İRDELENMESİ

9.1. Piring Kabuğu Özelliklerinin ve Si_3N_4 Üretimine Hazır Duruma Getirilme Şartlarının İrdelenmesi

Deneyssel çalışmalarda kullanılan Trakya (Enez) yöresine ait piring kabuklarının Tablo 7.1'de verilen kimyasal analiz sonuçları literatürlerdeki verilerle karşılaştırıldığında görülebileceği gibi piring kabukları silisce zengin bir maddedir.

Gıda sanayinde kullanımına yönelik olarak piring hazırlanmasında, bu kabukların kabuk sıyırma makinalarında kolayca sıyırılması silisli yapının yarattığı sert kabuk özelliği nedeniyledir. Nitekim Şekil 8.1 ve 8.2'de verilen SEM fotoğrafı ve EDAX analizleri incelendiğinde kabuktaki hücresel yapıda silisin hücre zarlarında biriktiği ortaya çıkmaktadır.

Piring Kabuklarının Si_3N_4 hammaddesi olarak kullanılması için yapısındaki nem, uçucu madde gibi istenmeyen organik bileşenlerin yakılma veya piroliz yoluyla atılması gerekmektedir.

Şekil 8.8'deki DTA-TG diyagramından görüldüğü gibi kabuğun 700°C 'de atmosferik şartlarda yakılması sonucunda tipik ekzotermik uçucu madde ve karbon yanma pikleri eşliğinde toplam % 75'lik ağırlık kaybı ile % 95.8 SiO_2 içeren bir kül elde edilmektedir. Ancak bu külün Si_3N_4 üretiminde kullanılabilmesi için dışarıdan karbon ilavesi gerekmektedir.

Bu dışarıdan karbon şarjını önlemenin yolu orijinal piring kabuğundaki bünyesel karbonun uygun bir

ısıtım işlemiyle silis ile beraber bırakılmasıdır. Piroliz olarak isimlendirilen bu işlem 700°C 'de argon atmosferinde yapıldığında Pirolize Piring Kabukları yaklaşık % 47.9 SiO_2 % 50 C içeren bir ürün haline gelmekte ve doğrudan reaktöre şarj edilerek azot atmosferi altında bir Si_3N_4 sentez hammaddesi özelliği kazanmaktadır.

Morfolojik açıdan orjinal piring kabuklarından ve piring kabuğu küllerinde yapılan SEM ve EDAX analizleri sonucunda (Şekil 8.4-8.5) yakmadan sonraki hücresel yapının, aynen orjinal yapıya benzediği görülmektedir.

9.2. P.P.K.'nın Karbotermal Redüksiyonu ve Nitrürlenmesinde Azot Akış Hızının Etkisinin İrdelenmesi

700°C 'de argon atmosferi altında pirolize edilen % 47.9 SiO_2 % 50 C içeren P.P.K.'nın nitrürlenmesi için termodinamik şartlar Şekil 4.1'de gösterilen diyagramda belirlenmektedir. Bu diyagram incelendiğinde P.P.K.'daki SiO_2 'nin; Si_3N_4 veya SiC fazına dönüşmesinin tamamıyla azot ve CO kısmi basınçlarının bir fonksiyonu olduğu görülmektedir.

Örneğin Şekil 4.1'de verilen termodinamik verilere göre bir atmosfere azot basıncı altında SiO gazından nitrürleşme olabilmesi için reaksiyon sıcaklığının max. 1435°C olması gerekmektedir. dolayısıyla 1400°C 'de yapılacak bir nitrürleme reaksiyonunda kullanılan reaktörün içinde bu basıncı sağlayacak yeterli azot gazının reaktöre verilmesi şarttır.

Şekil 8.9 incelendiğinde reaktördeki azot basıncını 1 atm. yaklaştıran azot akışının 50 L/saat olduğu ve bunun üzerindeki gaz akışlarında nitrürleşme veriminin (1350°C , % 26.0) değişmediği görülmektedir.

9.3. Pirolize Piring Kabuğundan Si_3N_4 Oluşumunda Sıcaklık ve Zamanın Etkisinin İrdelenmesi

1 atm. azot gazı basıncı altında pirolize edilmiş piring kabuklarından nitrürleştirme yapılırken Şekil 4.1'de verilen termodinamik denge diyagramından görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığının 1435°C 'den fazla olması sistemin nitrürleşmeden çok karbürleşmeye çalışacağını göstermektedir.

Bununla birlikte Şekil 8.12'de verilen ve toplam 1 atm azot basıncını sağlayacak 50 L/saat azot akışlarında yapılan deneysel ölçümlerde Si_3N_4 oluşumunun 1350°C 'den başlayarak 1400°C 'de maksimum verime (% 79 Si_3N_4 [Ağ.]) ulaştığı, sıcaklığın 1450°C 'ye çıkarılması durumunda ise SiC oluşumu nedeniyle nitrürleşmenin azaldığı gözlenmektedir.

1400°C olarak tespit edilen optimum nitrürleşme sıcaklığında maksimum verim 2 saatlik bir reaksiyon süresinden sonra elde edilmektedir.

Sıcaklığın ve reaksiyon süresinin Si_3N_4 oluşumuna etkisi Şekil 8.13, 8.14, 8.15'de verilen X-ışınları difraksiyon analizlerinde de görülmektedir.

9.4. Pirolize Piring Kabuğunun Şarj Şeklinin Nitrürleşmeye Etkisinin İrdelenmesi

Orjinal piring kabuğunun nitrürleşme reaksiyonuna tabi tutulmadan önce 700°C 'de pirolize edildiği ve bu ürünün $148.6 \text{ m}^2/\text{gr}$. BET değerine sahip, $\leq 53 \text{ }\mu\text{m}$ tane boyutundan olduğu Bölüm 7'de açıklanmıştır.

Şarj edilen P.P.K'nun tane boyutunun nitrürleşme reaksiyonuna etkisinin irdelenmesi amacı ile orjinal P.P.K tozunun ve peletlenmiş tozun 1400°C'de 50 L/saat azot akışı altında 2 saat süre ile nitrürleştirilmesinde aynı reaksiyon verimi elde edilmiştir (Şekil 8.18). Bu sonuç pirolize piring kabuğunun şarj şeklinin (≤ 53 μ m toz, +3.15-4.75mm, +4.75-5.6mm pelet) nitrürleşmeye etkisinin olmadığını göstermiştir. Bu saptamadan çıkan diğer önemli bir sonuç ise nitrürleşme reaksiyonunun katı-katı ve katı-gaz tipi bir reaksiyon olduğunu ve pirolize edilmiş piring kabuğunda SiO₂-C temasının tam sağlandığını göstermektedir. Bu durum Silisyum Nitrür üretiminde silis ve karbon kaynağı olarak piring kabuğu kullanımının önemli bir avantajıdır.

9.5. Çekirdekleştirici Si₃N₄ Toz İlavesinin Nitrürleşme Verimine Etkisinin İrdelenmesi

Çeşitli kaynaklarda silisli hammaddeden Si₃N₄ üretiminde şarja belirli oranda çekirdekleştirici Si₃N₄ toz ilavesinin reaksiyon verimini arttırdığı belirtilmektedir.

Ancak bu çalışmadaki deneysel sonuçlar, başlangıç şarjına göre pirolize piring kabuğuna çeşitli oranlarda çekirdekleştirici Si₃N₄ tozu ilavesi yapılırsa bile optimal deney şartlarında (1400°C, 50 L/saat azot akışı) yapılan nitrürlemelerde, sonuçta elde edilen verimin değişmediğini göstermiştir. (Şekil 8.19 ve Şekil 8.20).

Daha sonraki irdelemelerde bahsedileceği gibi çekirdekleştirici Si₃N₄ ilavesinin etkisi reaksiyon sonunda eş eksenli Si₃N₄ tanelerinin oluşumuna yöneliktir.

9.6. Reaksiyon Çıkış Gazlarındaki CO Ölçümlerine ve Reaksiyon Sırasında Oluşan Ağırlık Kayıplarına Göre Reaksiyon Mekanizmasının İrdelenmesi

Optimal şartlarda P.P.K kullanılarak yapılan nitrürleşme deneyleri sırasında reaksiyon gazlarındaki CO miktarının değişmesi Şekil 8.23'de çekirdekletirici Si_3N_4 tozu ilaveli ve ilavesiz durumlarda verilmiştir.

Çekirdekletirici Si_3N_4 tozu ilavesi olmadan optimal şartlarda (1400°C , 50 L/saat N_2) yapılan deneyde oda sıcaklığından başlayarak reaksiyonun gelişimini CO gazı analizlerine göre incelediğimizde 1400°C 'ye kadar reaksiyon gazlarındaki CO miktarının % 6.4 CO'ye kadar yükseldiği ve 1400°C 'den sonra zamana bağlı olarak ölçülen değerler üç değişik eğimde azalarak 2. saatten sonra sabitleştiği gözlenmektedir.

Fırın sıcaklığının 40. dakikada 1400°C 'ye ulaştığı durumda ölçülen maksimum CO % 6.4'dür. 1400°C 'deki bu % hacimce değeri $\text{Hacim \%} = \text{Basınç \%}$ ve toplam basınç 1 atm. kabul edildiğinde 6.4×10^{-2} atm'lik bir PCO kısmi basıncına tekabül etmektedir. Bu kısmi basınç Şekil 4.1'de verilen termodinamik denge diyagramı incelendiğinde teorik olarak sistemdeki tüm SiO_2 'yi Si_3N_4 fazına dönüştürebilecek düşük CO basınç miktarına tekabül ettiği görülmektedir.

40. dakikadan 90. dakikaya kadar CO'de % 6.4'den % 2.1'e bir azalma meydana gelmektedir. Bu azalmanın nedeni (4.3) nolu reaksiyona göre SiO gazından nitrürleşmenin olması nedeniyledir. Diğer bir deyişle bu reaksiyon incelendiğinde ortamdaki $P_{\text{SiO}} = P_{\text{CO}}$ olduğundan nitrürleşmenin olması ile bu her iki basınç değeri aşağıya çekilmektedir.

Nitekim 90. dakikada $P_{SiO} = P_{CO} = 2 \times 10^{-2}$ atm ise ortamdaki azot basıncı $P_{N_2} = 0.96$ atm olmakta ve bu da (4.3) nolu reaksiyona göre SiO dan Si_3N_4 oluşumuna yeterli denge basıncını ($P_{N_2} = 1.25 \times 10^{-4}$) aşmaktadır.

90. dakikadan 140. dakikaya azalma % 2.1 CO'den % 1.0 CO civarındadır. Bu kademedeki CO ölçümlerindeki düşük azalma miktarı, reaksiyon hızının düşmesi ile ilgilidir.

140. dakikadan sonraki CO ölçümlerindeki sabitleşme ise reaksiyonun difüzyon kontrollü kademeye girdiğini göstermektedir.

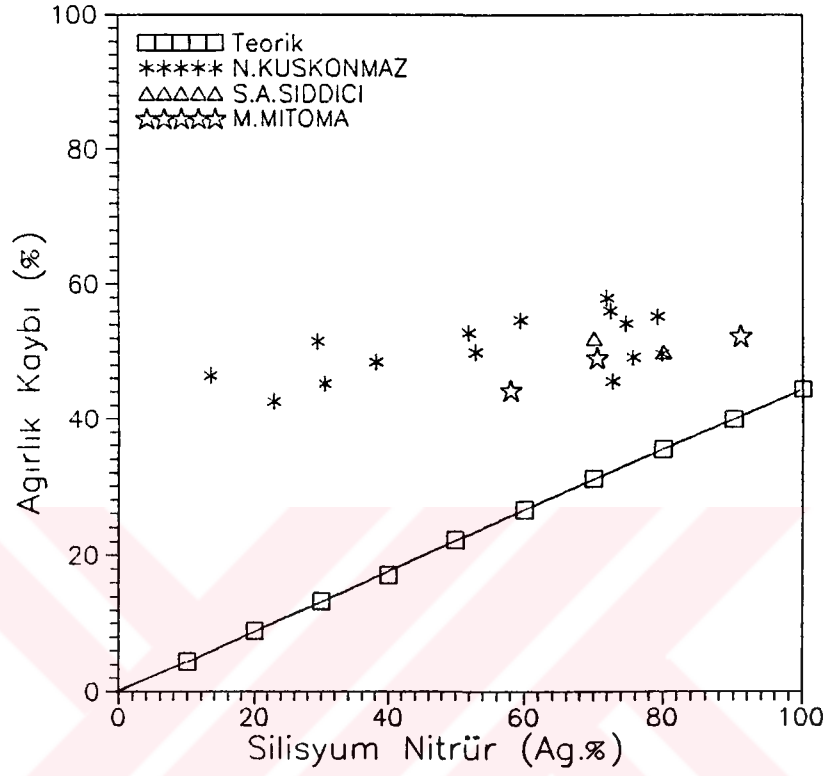
Çekirdekletirici Si_3N_4 toz ilaveli ($\delta=0.20$) deneyde ise zamana göre CO değişimi $1400^\circ C$ 'ye kadar artış, çekirdekletirici ilavesiz deney ile aynıdır. Ancak % 6.4 CO oranından sonra 140. dakikaya kadar % CO miktarındaki değişim lineer olarak azalmaktadır. Bunun nedeni çekirdekletirici Si_3N_4 ilavesinin katalitik olarak SiO dan Si_3N_4 dönüşümünü aynı hızda gerçekleştirme olanağını yaratmasıdır.

% Si_3N_4 [Ağ] oluşumuna bağlı olarak % Ağırlık Kaybını gösteren Şekil 9.1'de verilmiştir. Şekil 9.1 incelendiğinde teorik olarak % 100 Si_3N_4 oluşumu için % 44'lük ağırlık kaybının meydana geleceği gözlenmektedir.

Deney sonuçlarında % ağırlık kaybı bu teorik miktarın üzerinde olup % 45-58 arasında değişmektedir.

Optimal şartlarda yapılan deneylerde ve karşılaştırmalı X-ışınları analizi ile saptanan Si_3N_4 değeri % 75 civarında olduğuna göre teorik ağırlık kaybının Şekil 9.1'e göre % 34 olması gerekmektedir. Bu değer üzerinde gerçekleşen ağırlık kaybının nedeni kullanılan

reaktöre sürekli olarak azot gazı beslenmesi nedeniyle reaksiyon gazı ile SiO'nun azalmasıdır.



ŞEKİL: 9.1. Si_3N_4 Oluşumu ve % Ağırlık Kaybı ilişkisi

Nitekim reaksiyondan sonra elde edilen Si_3N_4 içe-rikli üründe % 35 civarında serbest karbonun kalması azot gazı ile birlikte SiO gazının sistemden uzaklaştırıldığı dolayısıyla P.P.K'daki karbon'un tam kullanılmadığını göstermektedir.

Çekirdekletirici Si_3N_4 ilavesiz deneylerde 1400°C den sonraki zamana bağlı olarak fırın reaksiyon gazlarındaki CO değişimi ile (Şekil 8.23), 1400°C 'de Si_3N_4 veriminin yine zamana bağlı değişimi (Şekil 8.12) karşılaştırıldığında yukarıdaki irdilemede de belirtildiği gibi ikinci kademe başlangıcında Si_3N_4 oluşumuna rastlanmakta ikinci kademedeki CO kısmı basıncının azalmasına bağlı olarak SiO'nun Si_3N_4 'e dönüşümü diğer bir deyişle

Si_3N_4 oluşum miktarı artmaktadır.

9.7. Reaksiyon Ürünü Si_3N_4 'ün Morfolojisini Etkileyen Faktörlerin İrdelenmesi

Çeşitli kaynaklarda [5,7,10,11,26,48] belirtildiği gibi P.P.K.'nın nitrürlenmesi sırasında oluşan Si_3N_4 , SiO gazının C veya CO ile redüksiyonu ve gaz fazındaki azot gazı ile birleşmesinden oluşmaktadır. Dolayısıyla deneysel çalışmalarda gerçekleştirilen Si_3N_4 üretimi gaz fazından kristalleşen bir üründür. Bu nedenle oluşacak Si_3N_4 'ün morfolojisi sıcaklık, reaksiyon gazlarının kısmi basıncı ve kristalleşme başlangıç noktalarının yapısı ile yakından ilişkilidir.

Reaktöre gönderilen azot gazının akışı arttıkça 1400°C 'deki nitrürleştirme deneylerinde oluşan viskır-
ların miktarında bir artış gözlenmektedir (Şekil 8.24, 8.25). Bu durum viskır oluşumunda önemli bir parametre olan, reaktör içindeki gaz fazı bileşenlerinin düşük süper doymuşluğa ulaşmaları ile ilgilidir.

Nitrürleşme sıcaklığının viskır oluşumu üzerindeki etkisi ise artan reaksiyon sıcaklığının viskır oluşumundan (çekirdek oluşumundan) çok viskırların büyümesine yol açtığı Şekil 8.26 ve Şekil 8.27'de verilen SEM fotoğraflarından belirlenmektedir. Sıcaklığın viskır boyutunu büyütücü etkisi bütün gaz veya sıvı fazdan kristalizasyon mekanizmalarında görülen mekanizma ile aynıdır [49].

Reaksiyon süresinin artmasının viskır oluşumu üzerindeki etkisi ise yine viskır boyutlarının normal katılaşma teorilerine uygun olarak artması şeklindedir.

Normal olarak Si_3N_4 üreten ve pazarlayan firmalar

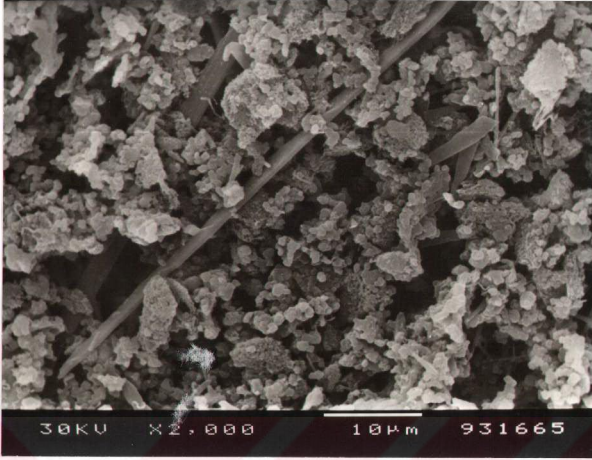
[50-51] eş eksenli yapıdaki ve küçük tane boyutlu ürün üretmektedirler.

Deneyssel çalışmalar sırasında satış standartlarına uygun ve dolayısıyla Si_3N_4 'den oluşan yüksek teknoloji karakterli ürünler (gaz türbin parçaları, valfler, piston pimleri.. vb) üretmeye uygun Si_3N_4 tozu üretmek ancak nitrürleştirme reaksiyonu sırasında sarja çekirdekleştirici Si_3N_4 tozu ilavesi ile meydana gelmektedir.

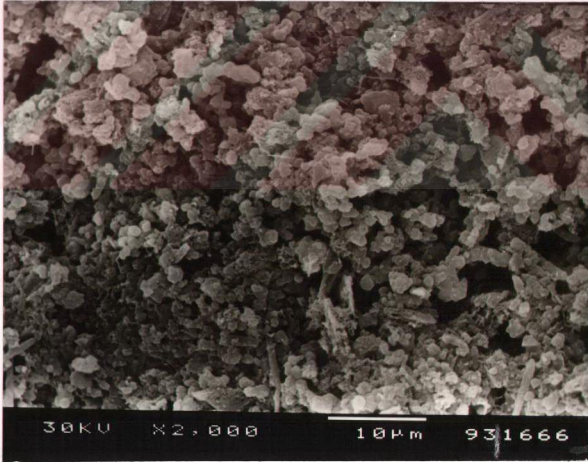
Niketim $\delta = 0.05$ çekirdekleştirici Si_3N_4 tozu ilavesi ile yapılan deneylerde (1400°C , 50 L/saat azot akışı) oluşan Si_3N_4 yapısının SEM fotoğrafı (Şekil 9.2) çekirdekleştirici Si_3N_4 toz ilavesi ile viskırılı yapının eş eksenli yapıya dönüştüğünü göstermektedir.

$\delta = 0.10$ çekirdekleştirici Si_3N_4 ilaveli deneyde ise yapı tamamen ince eş eksenli tanelerden oluşmuş (Şekil 9.3) ve bu Si_3N_4 taneleri ortalama 2 μm tane boyutunda ve 10.13 m^2/gr BET değerine sahiptir.

Bu SEM fotoğrafları (Şekil 8.21-8.22-9.2-9.3) çekirdekleştirici Si_3N_4 ilavesinin tanenin morfolojisinde çok etkili olduğunu kanıtlarken Şekil 8.19'da görüldüğü gibi Si_3N_4 ilavesinin Si_3N_4 oluşum verimine etkisi bulunmamaktadır. Buda sarja, Si_3N_4 ilavesinin sadece uygun bir tane morfolojisini teşvik ettiğinin göstergesidir.



ŞEKİL: 9.2. $\delta=0.05$ Si_3N_4 İlaveli Şarjın 1400°C 'de Dört Saat 50 L/Saat Azot Akışı Altında Nitrürlenmesi Sonucu Elde Edilen Ürünün SEM Fotoğrafı



ŞEKİL: 9.3. $\delta=0.10$ Si_3N_4 İlaveli Şarjın 1400°C 'de Dört Saat 50 L/Saat Azot Akışı Altında Nitrürlenmesi Sonucu Elde Edilen Ürünün SEM Fotoğrafı

9.8. Si_3N_4 Oluşumundan SiC Oluşum Şartlarına Geçiş Parametrelerinin İrdelenmesi

Deneysel çalışmalarda kullanılan deney düzeneği şartlarında 0.97 ile 0.99 atm azot basıncı altında çalışmak mümkün olmaktadır. Şekil 4.1'de verilen termodinamik denge diyagramından da görüldüğü gibi bu şartlarda çıkıralabilecek maksimum nitrürleşme reaksiyon sıcaklığı Şekil 8.12'de verilen deneysel ölçümlere uygun olarak 1400°C 'dir. Bu reaksiyon sıcaklığının üzerine çıkıldığında oluşan Si_3N_4 viskırılarından SiC oluşum şartlarına geçilmektedir.

Şekil 8.29'da verilen ve $1400-1450-1500^\circ\text{C}$ reaksiyon sıcaklıklarındaki reaksiyon ürünlerinin X-ışınları difraksiyon analizlerinin bir karşılaştırması yapıldığında 1450°C 'deki reaksiyon ürünlerinde Si_3N_4 fazı ile birlikte SiC fazı bulunurken 1500°C 'de yapının tamamıyla SiC'e dönüştüğü görülmektedir. Bu kimyasal dengenin SEM fotoğrafları ile de açıklanması bu çalışmada mümkün olmuştur. Literatürlerden de bilindiği gibi silisli bir hammaddeden karbotermal redüksiyon sonunda SiC'e geçmede demirin önemli bir katalitik etkisi bulunmaktadır.

Piring kabuklarından Si_3N_4 Üretim sırasında ilk gerçekleştirilen proses, aşaması olan piroliz işleminde piring kabuğu yapısındaki demir oksitler elementel demir haline geçmektedirler. Şekil 9.4'de verilen Fe-C denge diyagramına bakıldığında elementel demir katı halde difüzyonla veya sıvı halde çözündürme yolu ile % 3-4 C içermekte ve ergime sıcaklığı $1380-1400^\circ\text{C}$ civarına düşmektedir. Aynı şekilde Fe-Si denge diyagramı (Şekil 9.5) incelendiğinde sıvı demirin ortamda bulunan elementel Si'i 1250°C de bile % 21 oranında çözebildiği görülmektedir.

SiO_2 'yi nitrürlemek amacı ile karbotermal reaksiyon sırasında (4.5) nolu reaksiyonun oluşumu mümkündür.

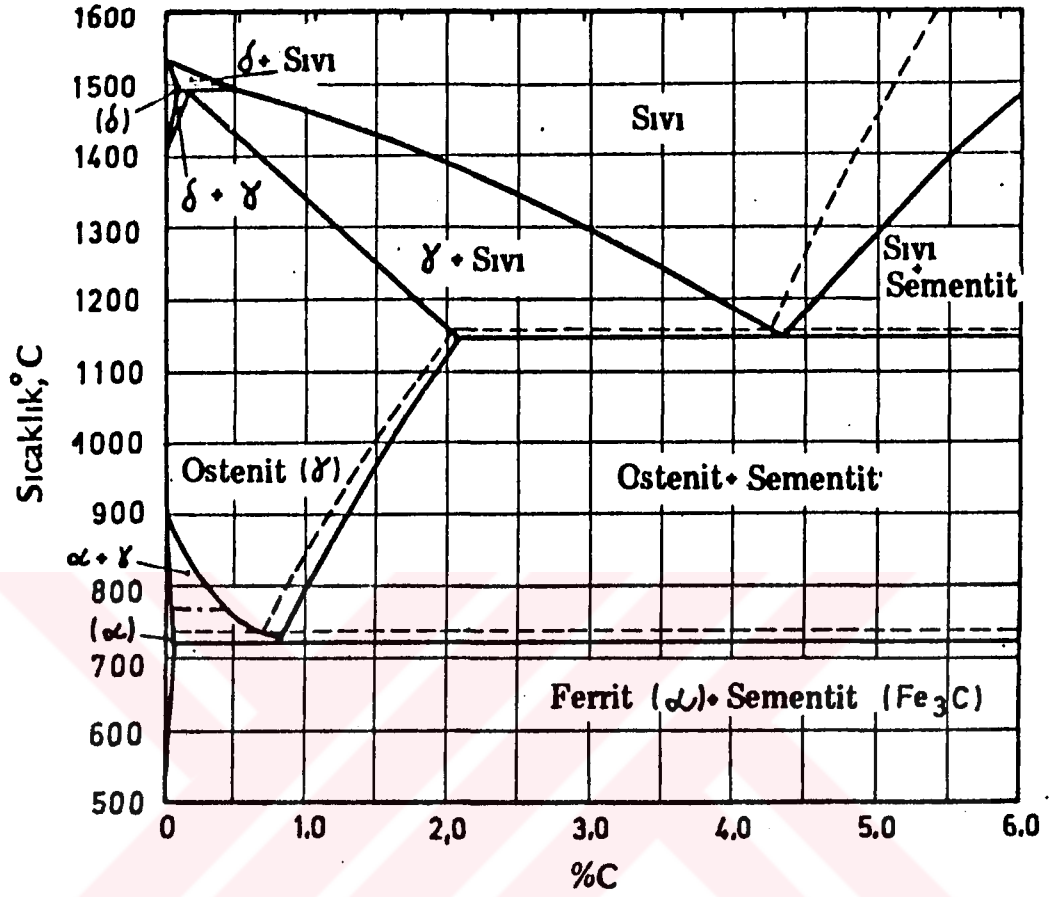
Bu reaksiyonun serbest enerji değişimi

$$\Delta G_T^0 = - 6476,84 - 11,416 T \quad [28]$$

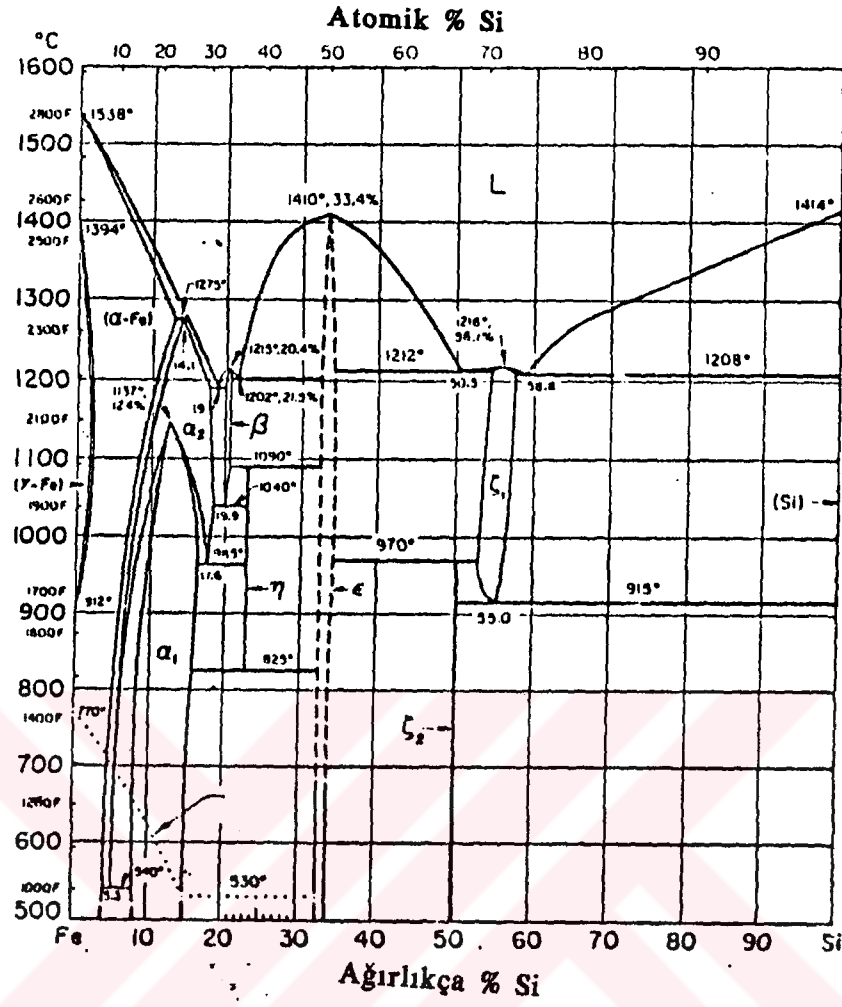
şeklindedir. Dolayısıyla K_p değeri $1400-1500^\circ\text{C}$ arasında 6,29-6,13 arasında değişmektedir. Bu nedenle bu reaksiyon her zaman oluşabilmekte ve ortamda daima elementel Si, SiO gazı ile birlikte mevcut olmaktadır.

Ortamda bulunan sıvı Fe-C alaşımının içinde silisyum çözüldükçe bünyedeki karbonun çözünme kesri gittikçe aşağıya düşmekte ve bu alaşım içinde açığa çıkan karbon silisyum ile birlikte SiC olarak çökelmektedir.

Nitekim 1450°C 'deki reaksiyon ürünlerinin SEM fotoğrafları incelendiğinde bu Fe-Si sıvı ötektik fazını gösteren diğer bir deyişle SiC fazının başlangıç noktaları olan küresel Fe-Si bölgeleri tespit edilmektedir. Bu küreciklerde yapılan EDAX analizlerinde de (Şekil 8.32) bu küresel yapının demir ve silisyumdan oluştuğu gözlenmiştir. Bu bulgular yukarıdaki mekanizmayı açıklayan literatürlerle [8,34,47] uyum içindedir.



ŞEKİL: 9.4. Demir-Karbon Alaşımı Faz Denge Diyagramı



ŞEKİL: 9.5. Demir-Silisyum Alaşımı Faz Denge Diyagramı [34].

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1)- Tarımsal bir atık olan piring kabuğu yüksek miktarda amorf silis (SiO_2) içeren lifli bir maddedir. Piring kabuğunun 700°C 'de argon gazı altında piroliz işlemi sonucunda yaklaşık % 47.9 SiO_2 - % 50 C içeren ve Si_3N_4 seramik tozu üretiminde değerlendirilebilecek bir hammadde durumuna gelmektedir.

2)- Pirolize piring kabuğundan Si_3N_4 veya SiC üretimi belirli bir reaksiyon sıcaklığında azot kısmi basıncı ile ilgilidir. P.P.K'nun azot gazı ile reaksiyona sokulduğunda reaktördeki azot kısmi basıncını 1 atm'e yaklaştıran azot akış hızının 50 L/saat olduğu ve bunun üzerindeki azot akış hızlarında nitrürleşme veriminin değişmediği saptanmıştır.

3)- Pirolize piring kabuğu'nun 50 L/saat azot akışı altında optimum nitrürleme sıcaklığı ve süresinin sırasıyla 1400°C ve 2 saat olarak belirlenmiştir. 1450°C reaksiyon sıcaklıklarında Si_3N_4 fazının yanısıra SiC fazıda ortaya çıkmaktadır. Reaksiyon süresinin ilerlemesi ile beraber reaksiyon başlangıcında oluşan Si_3N_4 fazı sistemdeki fazla karbon'un etkisi ile bu sıcaklıkta kararlılığını kaybederek SiC fazına dönüşmektedir.

4)- Pirolize piring kabuğu'nun reaktöre serbest toz veya farklı boyutlarda pelet (+3.15-4.75 mm, +4.75-5.6mm) olarak konulmasının Si_3N_4 oluşum verimi ve hızı üzerinde bir etkisi yoktur.

5)- Pirolize piring kabuğu şarjına çeşitli oranlarda çekirdekleştirici Si_3N_4 tozu ilavesinin optimal deney şartlarında (1400°C 50 L/saat N_2) yapılan nitrürleme deney sonuçlarındaki Si_3N_4 oluşum verimine (% 78) bir etkisinin olmadığı fakat elde edilen ürünün morfolojisinde etkili olduğu gözlenmiştir.

6)- Oda sıcaklığından başlayarak 1400°C ve 50 L/saat N_2 akışı altında reaksiyon gazlarındaki CO analizleri incelendiğinde bu değerler 1400°C 'de % 6.4'e çıkmakta ve 1400°C 'de reaksiyon için beklendiğinde bu değer üç kademeli olarak % 1.0 CO kadar azalmaktadır. CO'nin maksimuma ulaşması ortamda SiO_2 'den SiO gazının oluşumunu daha sonraki 3 kademe azalma ise SiO gazından Si_3N_4 oluşumunu tariflemektedir. Birinci kademedeki lineer azalma gaz fazında oluşan Si_3N_4 'ün kristalleşmesini 2. kademedeki düşük SiO basınçlarından nitrürleşmenin devamını, sabit CO içeriğini gösteren 3. kademe ise reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. 1400°C den sonraki CO değerlerindeki 3 kademe azalma çekirdekleştirici Si_3N_4 tozu ilavesi yapıldığında iki kademeye inmektedir. Bunun nedeni gaz fazından oluşan Si_3N_4 'ün kolaylıkla kristalizasyonudur.

7)- Deneyler sonunda elde edilen % Ağırlık kaybı değerleri teorik olarak hesaplanan değerlerin üzerindedir. Bu durum silis'in karbotermal redüksiyonu sonucu oluşan SiO gazının azot gazı ile nitrürleme reaksiyonuna girmeden reaktörden kaçmasının bir sonucudur.

8)- Reaksiyon ürününde Si_3N_4 'ün viskır veya toz formunda olması, reaksiyon gazlarının kısmi basıncı (süper doymuşluk) ve kristalleşme başlangıç noktalarının yapısı ile ilişkilidir. Çekirdekleştirici ilavesiz deneylerde azot akış hızının artması ile gaz fazı bileşenlerinin düşük süper doymuşluğa ulaşmaları nedeniyle viskır oluşumu artmaktadır.

Pirolize piring kabuğuna çekirdekletirici Si_3N_4 tozu ilavesinin üretilen Si_3N_4 'ü viskır formundan eş eksenli bir yapıya dönüştüğü saptanmıştır.

9)- 1400°C reaksiyon sıcaklığında elde edilen viskırın, Si_3N_4 viskırı olduğu ve sıcaklığın 1450°C 'ye çıkması durumunda empürite demir'in Fe-Si intermetalik sıvı fazı oluşturarak SiC fazının çökmesinde etkili olan küreciklerin olduğu gözlenmiştir.

10) Piring kabuklarından karbotermal sentez yöntemi ile SiC- Si_3N_4 seramik kompoziti üretmek mümkündür. Daha sonra çalışmaların bu konu üzerinde yoğunlaştırılmasında yarar vardır.

KAYNAKLAR

- [1] AULT, N.N. and YECKLEY, L.R., Silicon Nitride, Ceramic Bulletin Vol 71, No 5, pp.816, (1992).
- [2] AULT, N.N. and YECKLEY, L.R., Silicon Nitride, Ceramic Bulletin Vol 71, No 11, pp.1624-1625, (1992).
- [3] AULT, N.N. and NARTLINE, S.O., Silicon Nitride, Ceramic Bulletin Vol 67. No 5, pp.914-915, (1988).
- [4] KOMEYA, K., Fabrication and Properties of Silicon Nitride Ceramics, Fine Ceramics Edited by; Shinroku Satio FIN pp. 175-187, (1988).
- [5] KOMEYA, K. and INOUE, H., Synthesis of the Alfa From of Silicon Nitride From Silica, Journal of Materials Science 10 pp.1243-1246, (1975).
- [6] INOUE, H., KOMEYE, K. and TSUGE, A., Synthesis of Silicon Nitride Powder From Silica Reduction, Journal of American Ceramics Society, Vol 65[12]pp C-205, (1982).
- [7] DURHAM, S.J.P., SHANKER, K.and DREW R.A.L., Carbothermal Synthesis of Silicon Nitride: Effect of Reaction Conditions, J.Am, Ceram. Soc. Vol 74, [1], pp 31-37, (1991).
- [8] SIDDIQI, S.A. and HENORY, A., The Influence of Iron on the Preparation of Silicon Nitride From Silica, Ö.Materials Science Vol 20, pp.3230-3238, (1985).
- [9] HANNA, S.B., MANSOUR, N.A.L, TAHA, A.S. and ABD-ALLAH, M.A., Silicon Carbide and Nitride From Rice Hulls 3-Formation of Silicon Nitride, British Ceram. Trans. J. Vol 84, pp.18-21, (1985).

- [10] MITOMO, M. and YOSHIOKA, Y., Preparation of Si_3N_4 and AlN Powders From Alkoxide Derived Oxides by Carbothermal Reduction and Nitridation, *Advanced Ceramic. Materials* Vol 2, No 3A, pp.253-256, (1987).
- [11] ZAHANG, S.C. and CANNON, W.R., Preparation of Silicon Nitride From Silica, *J.Am. Ceram. Soc.* Vol. 67, No 10, pp.691-695, (1984).
- [12] PERERA, D.S., Conversion of Precipitated Silica From Geothermal Water to Silicon Nitride, *J.Materials. Science.* Vol 22, pp.2411-2415, (1987).
- [13] RAHMAN, J.A. and RILEY, F.L., The Control of Morphology in Silicon Nitride Powder Prepared From Rice Husk, *Jour..Europ. Ceram. Soc.* Vol 5, pp.11-12². (1984).
- [14] GODFREY, D.J., The Use of Ceramics for Engines, *Science of Creamics 12-Ceramurgica s.r.i.*, Faenza-Printed in Italy.
- [15] FALK, LENA, K.L., Development of Microstructure in High Performance Ceramics, pp. 21-22, Göteborg (1986).
- [16] MITOMO, M., Thermodynamics, Phase Relations, and Sintering Aids of Silicon Nitride, In Silicon Nitride -1, English Edition, Ed. S.Somiya, M.Mitomo and M.Yoshimura, Elsevier Appl. Sci., pp.1-6, (1990).
- [17] SOMIYA, S., Advanced Technical Ceramics Academic Press, U.S.A., pp.51-58, (1989).
- [18] RHODES, H.W. and NATANSOHN, S., Powders for Advanced Structural Ceramics, *J.Am.Ceram. Bulletin.* Vol 68, No.10, pp.1804-1812, (1989).
- [19] KIRK-OTTMER Encyclopedia of Chemical Technology, 2n Ed, Vol 13, pp.822-825, (1970).
- [20] JENNINGS, H.M., Review On Reactions Between Silicon and Nitrogen Part 1 Mechanisms, *J.Mater. Sci.* Vol 18, pp.951-967, (1983).
- [21] BOYER, S.M. and MOULSON, A.L., A Mechanism For The Nitridation of Fe-Contaminated Silicon *J.Mater, Sci.* Vol 13, pp.1637-1646, (1978).

- [22] NAKAMURA, M., KURANARI, Y. and IMAMURA, Y., Characterization and Synthetic Process of Si_3N_4 Material Powders, In Silicon Nitride-1, English Edition, Ed. S.Somiya, M. Mitomo and M. Yoshimura, Elsevier Appl. Sci., pp.39-43, (1990).
- [23] CHO, Y.W. and CHARLES, J.A., "Synthesis of Nitrogen Ceramic Powders by Carbothermal Reduction and Nitridation. Part 1. Silicon Nitride, Materials. Sci. and Tech. Vol 7, pp.289-298, April (1991).
- [24] PROCHAZKA, S. and GRESKOVICH, C., Synthesis and Characterization of a Pure Silicon Nitride Powder. Ceramic Bulletin, Vol. 57, No.6, pp.579-587, (1978).
- [25] SJÖBERG, J. and POMPE, R., Nitridation of Amorphous Silica With Ammonia, J. Am. Ceram. Soc. Vol.75, No.8, pp.2189-2193, (1992).
- [26] LICKO, T., FIGUSCH, V., and PUCHYOVA, J., Synthesis of Silicon Nitride by Carbothermal Reduction and Nitriding of Silica: Control of Kinetics and Morphology, J.Europ. Cera. Sci. Vol.9, pp.219-230, (1992).
- [27] ISHII, T., SANDO, A. and IMAI, I., Si_3N_4 Powder Produced by Nitriding Silica Using Carbothermal Reduction, In Silicon Nitride 1, English Edition, Ed., S. Somiya, M.Mitomo and M. Yoshimura, Elsevier Applied Science pp. 59-69, (1990).
- [28] BARIN, I., Thermochemical Data of Pure Substances, Part 1, VCH Verlagsgesellschaft mbH, (1989).
- [29] HIGGINS, I. and HENDRY, A., Production of β -Sialon by Carbothermal Reduction of Kaolinite, Br. Ceram. Trans. J. Vol. 85, pp.161-166, (1986).
- [30] VANDIJEN, F.K., METSELAAR, R. and SISKENS, C.A.M., Reaction-rate Limiting Steps in Carbothermal Reduction Processes, J.Am. Ceram. Soc. Vol. 68, No.1, pp.16-19 (1985).

- [31] HENDRY, A. and JACK, K.H., The Preparation of Silicon Nitride From Silica, In Special Ceramic -6, Ed.P.Popper, British Ceramic Research Ass. Stoke-on Trent., pp. 199-205, (1975).
- [32] WANG, M.J. and WADA, H., Synthesis and Characterization of Silicon Nitride Whiskers, J.Materials Science. Vol 25, pp.1960-1968, (1990).
- [33] WADA, H., Si_3N_4 Whisker Synthesis and Effect of Gas Phase Composition on Si_2N_2O Formation Processing of Ceramic and Metal Matrix Composites. Ed.H. Mostaghaci., Proceedings of the Inter. Symps. on Advances in Processing of Ceramic and Metal-Matrix Composites. August 20-29, (1989).
- [34] MANSOUR, N.A.L and HANNA, S.B., Silicon Carbide and Nitride From Rice Hulls 2-Effect of Iron on the Formation of Silicon Carbide, Brit. Ceram. Soc. Trans.J.Vol. 68, No.6 (1979).
- [35] LEE, J.G. and CLITLER, I.B., Formation of Silicon Carbide From Rice Hulls., Ceramic Bulletin Vol. 54, No.2, pp.195-198, (1975).
- [36] HOUSTON, D.F., Rice Hulls, Rice Chemistry and Technology. Edited by D.F.Houston. St. Paul Minnesota, (1976).
- [37] JAMES, J. and RAO. M.S., Silica From Rice Husk Through Thermal Decomposition, Thermo-chimica Acta. Vol. 97, pp. 329-336, (1986).
- [38] BARTHA, P. and HUPPERIZ, E.A., Structure and Crystallization of Silica In Rice Husk, Rice By Products Conf. Valencia Spain, pp. 89-98, (1974).
- [39] HAXO, H.E. and METHA, P.K., Ground Rice-Hull Ash as a Filler For Rubber, Rubber Chemistry and Technology. Vol. 48, pp.271-288, (1970).
- [40] JAMES, J. and RAO. M.S., Characterization of Silica in Rice Husk Ash., Am.Ceram. Soc. Bull. Vol. 65, No.8, pp.1177-1180 (1986).
- [41] IBRAHIM, D.M., Crystallite Growth of Rice Husk Ash Silica, Thermochemica Acta, Vol.45, pp. 79-85, (1981).

- [42] SMITH, R.G. and KAMWANSA, G.A., The Use of Rice Huks For Making a Cementitious Material. Use of Vegetable Plants and Fibres as Building Materials. Joint Symposium Rilem/CIB/NCCL Baghdad October (1986).
- [43] MEHTA, P.K. and PITT. N., Energy and Industrial Materials From Crop Residues., Resource Recovery and Conservation, Vol. 2, pp. 23-38, (1976).
- [44] BINDRA, S.P. and Khadeywi, T., Use of Husk Ash as Filler in Bituminous Mixtures, Use of Vegetable Plants and Fibres as Bullding Materials, Joint Symposium Rilem/CIB/NCCL Baghdad, October, (1986).
- [45] MATSUBARA, M. NISHIDA, Y. YAMADA, M. SHIRAYANAGI, I. and IMAI, T., Journal Mater. Sci. Lelt. Vol. 6. pp. 1313, (1987).
- [46] CAMPBELL, W.B., Whisker Technology Edited by A.P. Levitt, pp. 34-37, New York, (1970).
- [47] MILEWSKI, J.V., GAC, F.D, PETROVIC, J.J. and SKAGAS, S.R., Growth of Beta-Silicon Carbide Whiskers by the VLS Process., J.Materials. Sci. Vol. 20, pp. 1160-1166 (1985).
- [48] EKELUND, M. and FORSLUND, B., Carbothermal Preparation of Silicon Nitride: Influence of Starting Material and Synthesis Parameters. J.Am.Ceram.Soc. Vol.75, No.3 pp. 532-539, (1992)
- [49] AYTEKİN, V., ÇAVUŞOĞLU, E., Döküm Prensipleri. Kısım I. İ.T.Ü. Maden Fakültesi Ofset Baskı Atölyesi (1972).
- [50] DENKA, Silicon Nitride Firmasının Reklam İlanı. Ceramic Bulletin Vol.70, No.3, pp.397.. (1991).
- [51] UBE INDUSTRIES, Limited Şirketinin Reklam İlanı, Ceramic Bulletin Vol.69, No.5, pp.880- (1990).

ÖZGEÇMİŞ

Nilgün KUŞKONMAZ 1964 yılında Denizli'de doğmuştur. İlk öğrenimini Garipköy ilkokulunda, orta öğreniminide Ortaklar Öğretmen Lisesi'nde tamamlamıştır. 1980 yılında kaydolduğu İ.T.Ü. Metalurji Fakültesi'nden 1984 yılında Metalurji Mühendisi olarak mezun olmuştur. 1984 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya-Metalurji Anabilim Dalı'nda başladığı Yüksek Lisans Eğitimini 1988 yılında tamamlayarak Metalurji Yüksek Mühendisi ünvanını kazanmıştır. Aynı yıl aynı enstitüde doktora programına katılmaya hak kazanmıştır. 1987 yılından bu yana İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Üretim Metalurjisi Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır. Halen biri yabancı dilde olmak üzere 6 adet yayını vardır.