

Dinamik Termokimyasal Yöntem ile Si₃N₄/SiC Kompozit Tozunun Üretilmesi

Betül ARSLAN¹, Nazlı ERKEN¹, Nuray CANİKOĞLU^{1,2}

¹ Sakarya Üniversitesi Araştırma Geliştirme ve Uygulama Merkezi (SARGEM), Esentepe Kampüsü, 54187 Sakarya/ TÜRKİYE

² Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Esentepe Kampüsü, 54187 Sakarya/ TÜRKİYE

Sorumlu yazar e-posta: betul.ozdemir4@ogr.sakarya.edu.tr,
erkennazli@gmail.com
nurayc@sakarya.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4350-8886>
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5816-0582>
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3480-5096>

Geliş Tarihi: 26.01.2023

Kabul Tarihi: 31.01.2023

Öz

Anahtar kelimeler

Silisyum nitrid;
Silisyum karbür;
Kompozit toz;
Dinamik
termokimyasal
yöntem;
FactSage

Bu çalışmada, silisyum nitrid/silisyum karbür (Si₃N₄/SiC) kompozit tozu, 2 adımlı dinamik termokimyasal yöntem ile azot ve argon atmosferlerinde silisyum oksit ve karbonun reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Bu amaçla farklı reçeteler hazırlanmış olup nitridlenme ve karbürlenme sıcaklıkları (1400, 1450 ve 1500°C) ile işlem süresi (1 ve 2 saat) üzerine çalışmalar yapılmıştır. Öncelikle farklı reçeteler FactSage programı yardımıyla termodinamik olarak incelenmiştir. Uygun olabilecek reçeteler belirlendikten sonra hammadde karışımları, SiO₂ ve karbon siyahı kullanılarak C/SiO₂ oranı 2.25 ve 3 olacak şekilde hazırlanmıştır. Toz karışımlarından elde edilen granüllere uygulanan termokimyasal işlemler sonrasında kompozit toz üretimi için en optimum sonuç, 1450°C'de 2 saat N₂ atmosferinde nitridleme ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde karbürleme işlemleriyle 4 rpm dönme hızında sağlanmıştır. Üretilen tozların mikroyapı ve faz incelemeleri SEM-EDS ve XRD yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir.

Production of Si₃N₄/SiC Composite Powder by Dynamic Thermochemical Method

Abstract

Keywords

Silicon nitride;
Silicon carbide;
Composite powder;
Dynamic
thermochemical
method;
FactSage

In this study, silicon nitride/silicon carbide (Si₃N₄/SiC) composite powder was synthesised via the reaction of silicon oxide and carbon in nitrogen and argon atmospheres by 2-step dynamic thermochemical method. For this purpose, different recipes were prepared and studies were carried out on nitriding and carburizing temperatures (1400, 1450 and 1500°C) and processing time (1 and 2 hours). First of all, different recipes were examined thermodynamically with the help of FactSage program. After determining the suitable recipes, raw material mixtures were prepared using SiO₂ and carbon black with a C/SiO₂ ratio of 2.25 and 3. After the thermochemical processes applied to the granules obtained from the powder mixtures, the optimum result for the production of composite powder was obtained by nitriding in N₂ atmosphere for 2 hours at 1450°C and carburizing in Ar atmosphere for 1 hour at 1450°C at a rotational speed of 4 rpm. Microstructure and phase investigations of the produced powders were carried out by SEM-EDS and XRD methods.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Gelişen teknoloji ile birlikte bir malzemeden birden fazla özellik beklenebilmektedir. Bu nedenle kompozit malzemelere olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Bu malzemelerin ilgi gördüğü alanlardan biri de savunma sektörüdür. Savunma sektöründe kullanılacak malzemelerden yüksek

sıcaklık, oksitleyici atmosfer, asit ve alkali ortam gibi zorlu koşullarda mükemmel mekanik özelliklere sahip kararlı yapıda olmaları beklenir (Yılmaz ve Evcı 2015). Seramikler, bahsedilen bu zorlu ortamlarda her zaman metal ve iletken polimerlerden daha iyi sonuç verir (Liu *et al.* 2019). Bu yüzden seramik esaslı kompozitler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle ileri teknolojik seramiklerden Si₃N₄ ve SiC,

yüksek termal ve kimyasal stabilite, düşük yoğunluk, yüksek mukavemet ve zorlu koşullarda yüksek sertlik özellikleri sayesinde birçok yapısal uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır (Real *et al.* 2018). Bu üstün özellikleri nedeniyle seramik esaslı kompozitlerde de kullanılan SiC ve Si₃N₄ seramik malzemelere ait bazı özellikler Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge1. Si₃N₄ ve SiC’nin bazı özellikleri (Pierson 1997)

	Si ₃ N ₄		SiC	
	α	β	α	β
Yoğunluk (g/cm ³)	3.184	3.187	3.2 11	3.214
Erime Noktası (°C)	1900		2545	2830°
Isı kapasitesi (C _p , J/mol.K)	75.7- 98.2		27.69	28.63
Termal İletkenlik (K.W/m.°C)	25-36		41.0	25.5
Elastik modül (GPa)	260-330		475	441
Sertlik (GPa)	16-18		24.5- 28.2	
Oksitlenme Sıcaklığı (°C)	~1350		~500	

Si₃N₄/SiC kompozit malzemeler, korozyon direnci, aşınma, yüksek termal şok direnci, düşük termal iletkenlik, oksidasyon direnci, kimyasal kararlılık ve yüksek mukavemet özellikleri gibi özellikleriyle bilinir. Avantajlı bu özelliklerinden dolayı da havacılık-uzay, nükleer uygulamalar ve savunma sanayi gibi birçok alanda ilgi görmektedir (Shahrestani *et al.* 2021, Öztürk vd. 2019). Literatürde bu kompozit tozun üretimi üzerine genel olarak sinterleme (Shahrestani *et al.* 2020, Saleem *at al.* 2019, Khajelakzay and Bakhshi 2017) kendiliğinden yanma sentezi (Khajelakzay and Bakhshi 2017, Guo *et al.* 2012), mikrodalga destekli yöntemler (Han *et al.* 2018) ve farklı indirgeme ajanlarının kullanıldığı indirgeme yöntemleri (Real *et al.* 2018, Dong *et al.* 2019, Ortega *et al.* 2008) kullanılmıştır. Ekonomi ve verimlilik açısından, karbotermal indirgeme yöntemi, kompozit tozu sentezlemek için en iyi yaklaşımdır. Adından da anlaşılacağı üzere karbotermal reaksiyon, karbonun bir indirgeyici ajan ve bir reaktan olarak kullanıldığı yüksek sıcaklık reaksiyonudur. Reaksiyonun normal oksitleri daha düşük oksitlere, metal oksitleri metallere indirgemedi oldukça etkili olduğu bulunmuştur. Karbotermal reaksiyon, karbonun oksidasyonunu önlemek için normal olarak inert bir gaz atmosferinde (argon veya azot) gerçekleştirilir (Ortega *et al.* 2008, Weimer *et al.* 1997).

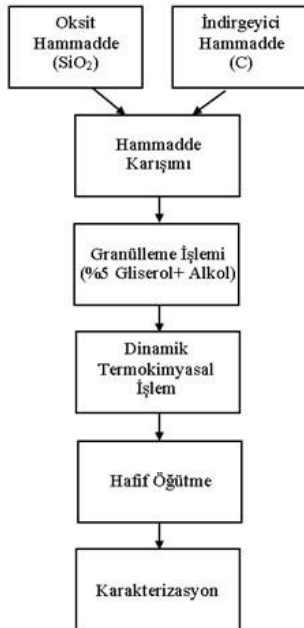
Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, Suri and Shaw (2014) atık silika dumanından mekanik ve termal aktivasyon işlemi kullanarak elde ettikleri tozlara sırasıyla 700°C’de 2 saat karbon yakma ve HF asit ile liç işlemleri uygulamışlardır. Bunun sonucunda nano yapıya sahip %93 α-Si₃N₄-%7 β-SiC tozu elde etmişler ve bu tozların sıvı faz sinterlenmesini (LPS) incelemişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada farklı miktarda sinterleme katkısı (hacimce %5 ve %20), sinterleme sıcaklığı (1700-1800°C) ve süresi (2 ve 4 saat) gibi parametreleri incelemişlerdir. Yoğun Si₃N₄/SiC nano kompozitler, sinterleme katkı maddeleri olarak hacimce %20 Al₂O₃ ve Y₂O₃ kullanılarak azot atmosferi altında 1700°C’de 2 saat sinterlenmiştir. Sinterlenmiş bu ürünün yoğunluğunun %98’den büyük olduğu, sertliğinin 12.1 GPa ve kırılma tokluğunun 5.5 MPa.m^{0.5} olduğu raporlanmıştır. Real *et al.* (2018), yapmış oldukları çalışmada 1450°C’de azot-argon atmosferi altında pirinç kabuğunun karbotermal indirgenmesiyle SiC/Si₃N₄ kompozitleri üretmişlerdir. Bu çalışmada farklı C/SiO₂ oranları, farklı Ar/N₂ oranları araştırılmış ve elde edilen ürünlere XRD, SEM, FT-IR analizleri yapılmıştır. Başlangıç hammaddesine uygulanan fosforik asit işlemi ile pirinç kabuğuna piroliz işlemine gerek kalmadığını, işlem basamaklarını kısalttığını ve kalıntı oksit fazı olmadan 1450°C’de farklı oranlarda Ar/N₂ atmosferi kullanarak her oranda SiC/Si₃N₄ kompozitlerinin karbotermal yöntemle üretilebildiğini raporlamışlardır. Lan *et al.* (2021), yapmış oldukları çalışmada SiC/Si₃N₄ kompozitinin sentezini iki aşamalı olarak gerçekleştirmişlerdir. Hazırlanan SiO₂, Si ve C karışımından, karbotermal indirgeme yöntemi ile Ar atmosferi altında 1500°C’de 2 saatte SiC ve 1300°C’de 2 saatte SiC/C elde etmişlerdir. İkinci aşamada ise SiC/C kompoziti ve SiO₂ ile oluşturulan karışım 1500°C’de 2 saat boyunca azot atmosferinde işlem görmüş ve SiC/Si₃N₄ kompoziti elde edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre SiC/Si₃N₄ kompozitinin iki aşamalı bir işlemle üretilebilir olduğu ve elektromanyetik dalga absorpsiyonu, elektromanyetik girişim koruması, yüksek sıcaklık direnci, düşük yoğunluk gibi benzersiz özellikler sergilediği raporlanmıştır. Bu çalışmada, karbotermal indirgeme-nitrürleme ve karbürleme yöntemlerinin esas alındığı, reaksiyon

boyunca başlangıç karışımının fırın içerisinde sürekli olarak hareket halinde olduğu dinamik bir sistem içerisinde termokimyasal işlemler ile Si₃N₄/SiC kompozit tozunun üretimi gerçekleştirilmiştir. Bunun için farklı reçetelerin, üretim sıcaklıklarının (1400, 1450 ve 1500°C) ve işlem süresinin (1 ve 2 saat) etkileri incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Bu sayede ekonomik bir hammadde olan SiO₂'den katma değeri yüksek kompozit bir tozun üretimi gerçekleştirilmiştir. Genel olarak, Si₃N₄/SiC kompozit tozu üretimi ile ilgili çalışmalar statik sistemlerde gerçekleştirilmektedir. Bu çalışma sayesinde literatüre dinamik sistemde kompozit toz üretimi ile ilgili katkı sağlanmış olacaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1 Kullanılan Hammaddeler

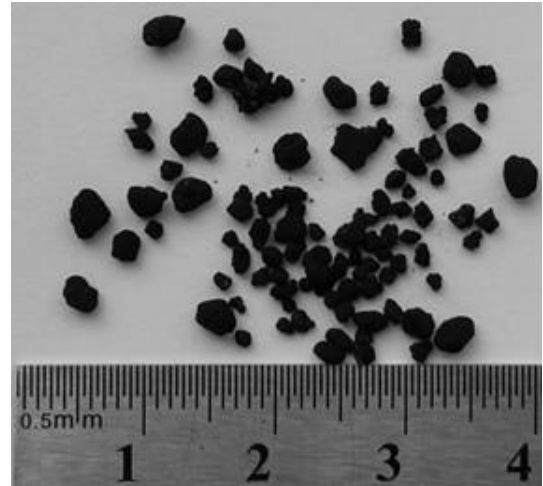
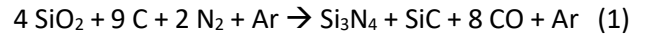
Deneysel çalışmalarda EGE Kimya A.S.'ye ait 14 µm tane boyutuna ve %99 saflığa sahip silika tozu (VN2) başlangıç hammaddesi olarak kullanılmıştır. İndirgeme amacıyla karbon kaynağı olarak Körfez Petro Kimya'ya ait 20 nm tane boyutuna sahip karbon karası (ISAF N-220) kullanılmıştır. Nitrürleme ve karbürleme işlemleri için Artok Gaz Ltd. Şti 'den alınan yüksek safiyette (%99.99) Azot gazı ve saf Argon gazı kullanılmıştır. Üretim sırasında gaz akışı 60 L/sa olacak şekilde ayarlanmıştır. Kompozit toz üretim işlemine ait akım şeması Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. Kompozit toz üretiminin akım şeması

2.2 Karışım Hazırlama ve Granülleme İşlemleri

Si₃N₄/SiC kompozit tozunun dinamik termokimyasal yöntem ile sentezine ait deneysel çalışmalarda kullanılan reaksiyon Reak. (1)'de görülmektedir. Oluşması beklenen reaksiyona göre C/SiO₂ oranı 2.25'tir. Dolayısıyla üretim için bu stokiometrik oran esas alınarak C/SiO₂=2.25 ve bir miktar daha fazla C ilavesiyle C/SiO₂=3 olacak şekilde iki farklı reçete oluşturulmuştur. Bu reçetelere uygun hammaddeler kuru olarak polipropilen bir kabın içinde bilya/toz oranı 5 olacak şekilde alümina bilyalar ile karıştırılmıştır. Hazırlanan toz karışımları hacimce %5'lik gliserol-saf alkol çözeltisiyle manuel olarak granülendirilmiştir. Elde edilen granüllerin 1-3 mm'lik eleklerden geçirilmesiyle elek altı granüller dinamik termokimyasal işlemlere tabi tutulmuştur. Kompozit toz sentezi amacıyla elde edilen granüllerin işlem öncesindeki makro görüntüsü Şekil 2'de görülmektedir.



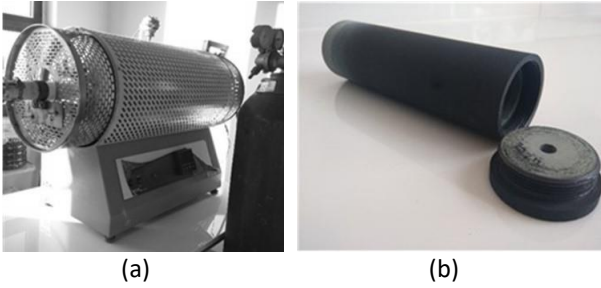
Şekil 2. Hazırlanan SiO₂+C karışımından elde edilen granüller

2.3. Dinamik Termokimyasal İşlemler

Si₃N₄/SiC kompozit toz üretiminde DC servo motor ve dişli bir sistem ile tüpü dönebilir hale getirilmiş olan Protherm marka yatay tip atmosfer kontrollü bir fırın kullanılmıştır. Toz üretimi için belirlenen reçetelere göre elde edilen granüller, grafit bir reaktörün içerisine yüklenmiş ve bu reaktör fırının

döner hale getirilmiş olan alümina tüpü içerisine yerleştirilmiştir. Fırın ve granüllerin içinde bulunduğu reaksiyonun gerçekleştiği grafit reaktör Şekil 3(a) ve (b)'de verilmiştir. Dişli çarklar vasıtasıyla fırının alümina tüpünün döndürülmesi neticesinde silindirik formda hazırlanmış olan grafit reaktör de tüpün içinde dönmektedir. Termokimyasal işlemler sırasında kullanılan N₂ ve Ar gazlarının akış debilerinin ayarı, fırın ekipmanına bağlı bulunan bilgisayar kontrollü kütle akış metre cihazı (MFC) ile ayarlanmaktadır.

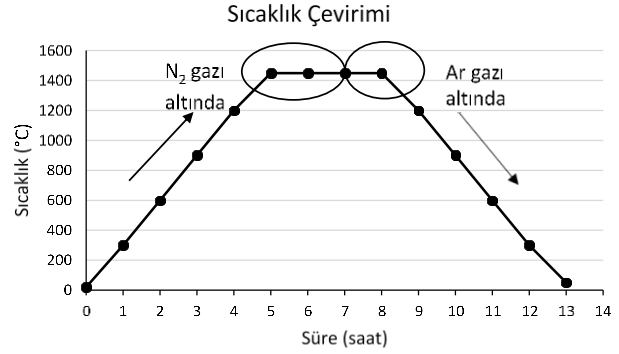
Şekil 4'de deneysel çalışmalarda kullanılan dinamik termokimyasal işlemlerin gerçekleştirildiği fırın ve ona ait ekipmanlar şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3. (a) Toz üretim işlemlerinin gerçekleştirildiği dinamik fırın, (b) Kullanılan grafit reaktör

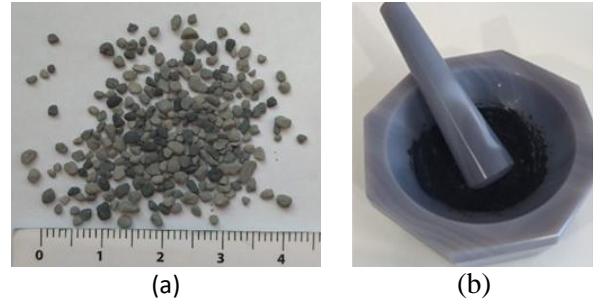
Kompozit toz üretimi için belirlenen reçetelere göre hazırlanan granüller grafit reaktörün içerisinde farklı sıcaklık ve sürelerde dinamik termokimyasal işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem iki basamaklı olarak gerçekleştirilmektedir. İlk adımda sistemden azot gazı akışı sağlanırken ikinci adımda ise sistem içerisinde argon gazı kullanılmaktadır. Üretim işlemlerinde öncelikle fırın içerisindeki oksijenin uzaklaştırılması için 60 L/sa'lik akışla N₂ gazı verilmiştir. Sonrasında gaz akışı 30 L/sa'e düşürülüp reaksiyon başlama sıcaklığına kadar oksijen temasının kesilmesi için sabit tutulmuştur. Sıcaklık 900°C'ye ulaştığında gaz akışı 60 L/sa olarak ayarlanmış ve ilk adım gerçekleşene kadar bu miktarda devam edilmiştir. İlk adım tamamlandıktan sonra silisyum karbürlerin oluşabilmesi için FactSage programı ve literatüre göre SiC oluşum sıcaklıkları göz önüne alınarak belirlenen sıcaklıklarda ve sürede sisteme 60 L/sa Ar gazı verilmiştir. İşlem süresi bittikten sonra fırın soğurken 1000°C'ye geldiğinde Ar gazı akışı 20 L/sa'e ayarlanmış ve işlem bitene kadar Ar gazı akışı sabit tutulmuştur. İşlemler

sırasında gaz akışının azaltılması ile gaz kullanım sarfiyatının engellenmesi amaçlanmıştır. İki kademedeki gerçekleşen termokimyasal işlemin sıcaklık çevirimi Şekil 5'de verilmiştir. Burada görülen işlemler 1450°C'de 2 saat N₂ atmosferinde nitrüleme ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde karbürleme işlemine aittir.



Şekil 5. Termokimyasal işlemin sıcaklık çevirimi

işlem sonrasında elde edilen granüllerin karakterizasyonu için, agat havan içinde hafif öğütme işlemi uygulanarak granüllerin toz haline getirilmesi sağlanmıştır. Dinamik termokimyasal işlemlerde elde edilen granüller ve sonrasında agat havanda öğütülerek toz haline getirilen ürün Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Dinamik termokimyasal işlem sonrasında elde edilen (a) granüller ve (b) tozlar

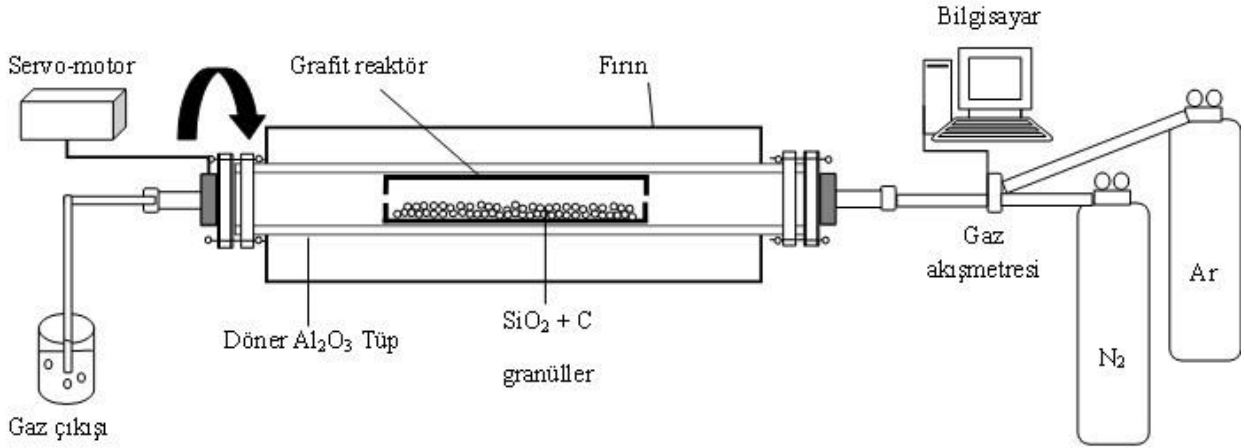
Dinamik termokimyasal işlem sonrasında elde edilen tozların faz analizleri ve mikroyapı incelemeleri için X-ışını difraksiyonu (XRD) (Rigaku D/Max-2200/PC) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL JSM 6060 LV) analizleri uygulanmış ve kompozit tozlar karakterize edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

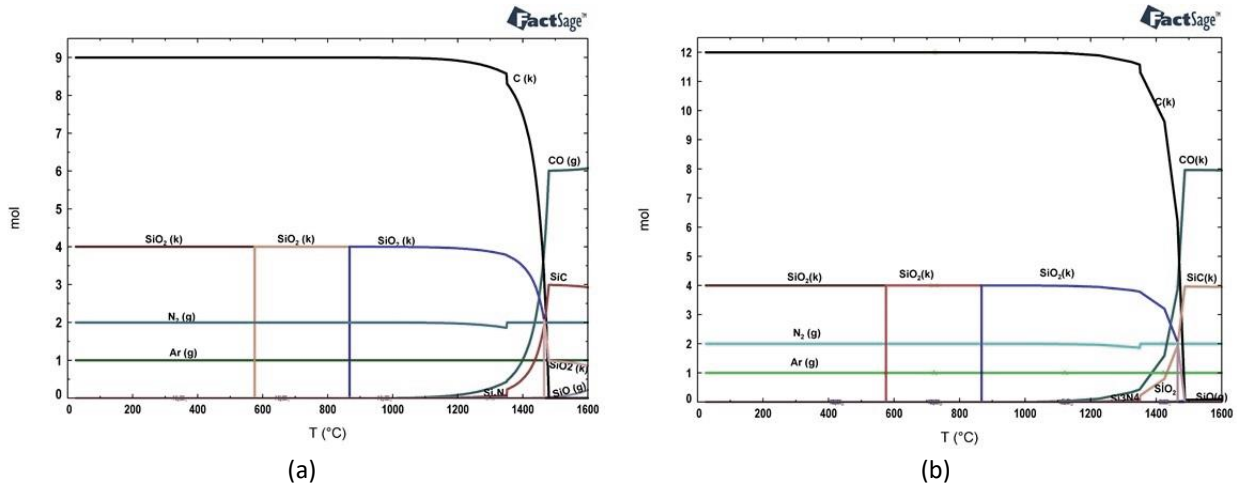
Üretimi amaçlanan Si₃N₄/SiC kompozit tozunun sentezlenebilmesi için uygun deney şartlarının belirlenebilmesinde termodinamik bir simülasyon programı olan FactSage 7.0 yazılımı kullanılmıştır. FactSage, hidrometalurji, pirometalurji, malzeme bilimi, elektrometalurji, korozyon, seramik, cam teknolojisi gibi konularda çok fazla endüstriyel, akademik ve resmi kullanıcıya sahip lisansüstü ve uluslararası araştırma ve eğitim alanlarında kullanılabilen termodinamik bir yazılımdır. Bu program ile bileşiklerin termodinamik veri tabanlarına erişim sağlanmakta ve güncel hesaplamalara ulaşılabilmektedir. Bu sayede Gibbs Enerji hesaplamaları ve karmaşık modellemeler kullanılarak, değişik türdeki çok fazlı, çok bileşenli malzemeler için çeşitli grafik ve tablo modları sunmaktadır. FactSage programı ile bulunan termodinamik veriler, dünyadaki organik olmayan sistemler için en geniş biçimde değerlendirilmiş ve en iyi sonuç veren termodinamik veri tabanlarını oluşturur (Erken 2023). Bu program, kimyasal

reaksiyonlar neticesinde oluşabilecek muhtemel ürünleri, bu reaksiyonların serbest enerjilerini ve oluşacak ürünlerin reaksiyon sıcaklıklarını belirleyebilmektedir.

Şekil 7’de Si₃N₄/SiC kompozit toz üretimi için kullanılan silika tozunun farklı stokiometrik oranda C ile gerçekleştirilmesi muhtemel olan reaksiyonların FactSage ile oluşturulmuş mol-sıcaklık grafikleri verilmiştir. Grafiklerde sadece C oranının değiştiği ve oluşum sıcaklıkları açısından iki grafiğin benzer olduğu görülmektedir. Grafikte SiO₂’nin yaklaşık olarak 575°C ve 870°C’lerde faz değişimleri gözükmemektedir. Artan sıcaklıkla birlikte SiO₂, karbon ve azot gazının varlığında öncelikle 1200-1350°C sıcaklık aralığında Si₃N₄ oluştuğu gözlenmiştir. Aynı zamanda 1350°C üzerinde SiC oluşmaya başlamaktadır. Sıcaklık 1480°C’ye geldiğinde sistemde var olan SiO₂ bir faz değişimi daha geçirmektedir. 1500°C civarında ise SiO₂ sistemden SiO gazı haline dönüşmektedir.

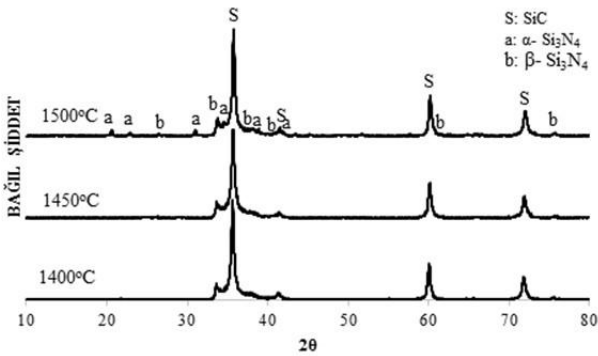


Şekil 4. Dinamik termokimyasal işlemlerin gerçekleştirildiği fırın ve ekipmanların şematik gösterimi



Şekil 7. Si₃N₄/SiC kompozit toz üretimi için farklı C/SiO₂ oranlarında FactSage programından elde edilen Mol-Sıcaklık grafikleri (a) C/SiO₂ = 2.25 ve (b) C/SiO₂= 3

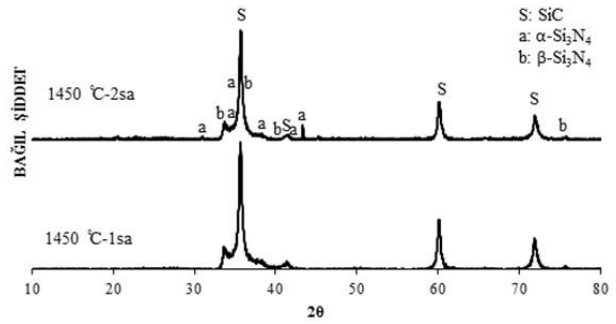
Bu çalışmada dinamik termokimyasal yöntem ile Si₃N₄/SiC kompozit tozunun üretilebilmesi için ilk önce FactSage yazılımı ile oluşturulan grafiklerin yardımıyla proses sıcaklıkları belirlenmiştir. Öncelikle C/SiO₂ oranı 2.25 olarak hazırlanan toz karışımına 1400, 1450 ve 1500°C sıcaklıklarda 1'er saat N₂ atmosferinde nitrüleme ve 1500°C sıcaklıkta 1 saat Ar gazı atmosferinde karbürleme işlemleri 4 rpm dönme hızında uygulanmış ve sentezlenen tozlara ait XRD sonuçları Şekil 8'de verilmiştir. Daha önce yapılan benzer tozların (TiN, ZrN) üretiminde dönme hızının belirlenmesiyle ilgili çalışmalarda en iyi sonucun 4 rpm olarak belirlenmesinden dolayı (Özdemir 2019, Canikoğlu *et al.* 2018) bu çalışmanın hepsinde fırının dönme hızı 4 rpm olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu grafikten görüldüğü gibi yapı içerisinde α-Si₃N₄, β-Si₃N₄ ve SiC bulunmaktadır. Bu sonuçlara göre, birinci işlem basamağındaki artan sıcaklıkla birlikte Si₃N₄ dönüşümünün arttığı söylenebilir.



Şekil 8. Farklı sıcaklıklarda (1400, 1450 ve 1500°C) 1 saat N₂ ve 1500°C'de 1 saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızında dinamik termokimyasal işlem sonrasında elde edilen ürünlerin XRD analizleri

Stokiyometrik oranda SiO₂+C toz karışımından 1450°C'de farklı nitrüleme sürelerinde N₂ atmosferinde 4rpm dönme hızıyla nitrüleme işlemi ve 1500°C sıcaklıkta 1 saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızıyla karbürleme işlemi sonucunda elde edilen ürünlere ait XRD sonuçları grafik olarak Şekil 9'da verilmiştir. Burada amaç ilk işlem basamağının süresinin etkisini görmektir. Bu grafiğe göre artan nitrüleme süresi ile yapı içerisinde SiC fazının yanında α-Si₃N₄ ve β-Si₃N₄ fazlarının da oluştuğu görülmektedir. Dolayısıyla 1. basamakta 1450°C'de

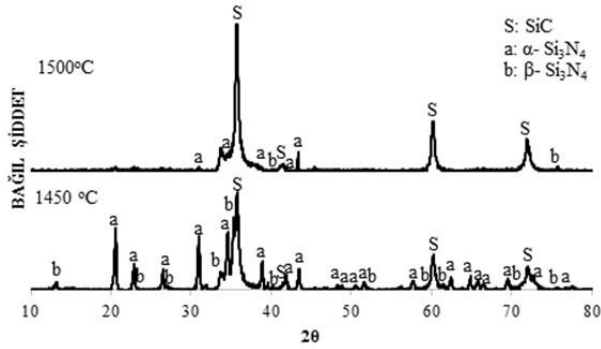
1 saatlik işlem süresi yetersiz kalmıştır. Yapılan bir araştırmada, SiO₂+C karışımından azot atmosferinde yapılan karbotermal indirgeme işlemleri sonrasında 1400-1500°C'lerde Si₃N₄'e tam dönüşümün gerçekleştiği raporlanmıştır (Wang *et al.* 2021). Bir başka çalışmada ise yine karbotermal yöntemle, organik esaslı karbon kaynağı ile SiO₂ karışımından azot atmosferinde 2 saatte 1450°C ve üzeri sıcaklıkta Si₃N₄ dönüşümünün gerçekleştiği belirtilmiştir (Li *et al.* 2019).



Şekil 9. 1450°C'de 1, 2 saat N₂ ve 1500°C'de 1 saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızında dinamik termokimyasal işlem sonrasında elde edilen ürünlerin XRD analizleri

Şekil 10'da stokiyometrik oranda SiO₂+C toz karışımından ilk işlem basamağı 1450°C'de 2 saat N₂ atmosferinde ve ikinci işlem basamağı 1450 ve 1500°C sıcaklıklarda 1 saat Ar atmosferinde olmak üzere, 4 rpm dönme hızıyla dinamik termokimyasal işlem sonucunda elde edilen ürünlerin XRD analizi sonuçları grafik olarak görülmektedir. Burada amaç, Si₃N₄/SiC kompozit tozunun üretilebilmesi için iki kademe gerçekleşen dinamik termokimyasal prosesin ikinci kademesi olan SiC reaksiyon sıcaklığının etkisi incelenmesidir. Bu grafiğe göre karbürleme sıcaklığının yükselmesi (1500°C) yapı içerisinde bulunan α ve β-Si₃N₄ fazlarının azalmasını ve SiC oluşumunun artmasını sağlamıştır. İkinci işlem basamağının sıcaklığının 1450°C olmasıyla ilk kademe elde edilen Si₃N₄ fazlarının korunduğu ve aynı zamanda SiC fazının da meydana geldiği görülmektedir. Buradan hareketle, ikinci kademe işlem sıcaklığının 1450°C olmasının uygun olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla Si₃N₄/SiC kompozit toz üretimi için dinamik termokimyasal işlem ile

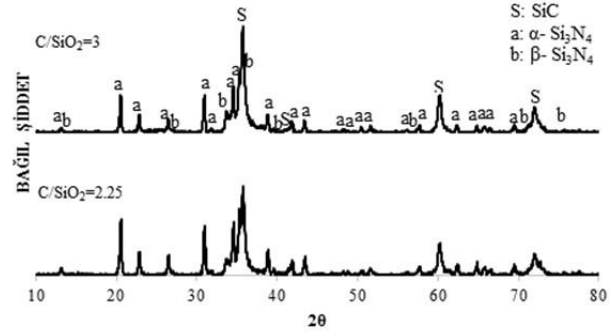
optimum proses parametrelerinin, 1450°C'de 2 saat N₂ atmosferinde ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızı olduğu belirlenmiştir. Literatürde yapılan bir çalışmada SiO₂ ve grafen karışımından mikrodalga sinterleme işlemi ile SiC nano çubuklar elde edildiği raporlanmış ve bu çalışmaya göre 1500°C'nin üzerinde tam dönüşümün gerçekleştiği belirtilmiştir. Ayrıca literatürde SiO₂'nin C ile indirgenmesi sonucu 2100°C üzerinde α-SiC ve 1500-1600°C sıcaklıkları arasında β-SiC üretilebileceği belirtilmiştir (Pierson 1997, Qin *et al.* 2022). Literatürde yapılan bir çalışmada Si₃N₄/SiC kompozit tozunun üretimi bu çalışmaya benzer şekilde iki kademe gerçekleştirilmiş ancak toz üretimi 1450°C'de 4 saat ve 1500°C'de 4 saat olmak üzere uzun işlem süreleri sonrasında elde edilmiştir (Çalışkan *et al.* 2017).



Şekil 10. 1450°C'de 2 saat N₂ ve farklı sıcaklıklarda (1450 ve 1500 °C) 1 saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızıyla dinamik termokimyasal işlem sonrasında elde edilen ürünlerin XRD analizleri

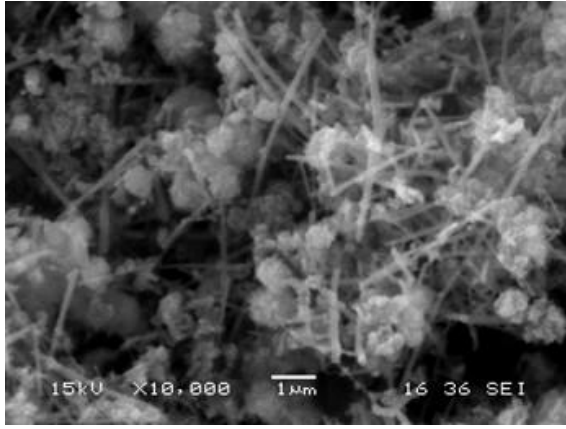
Şekil 11'de farklı oranda SiO₂+C toz karışımından 1450°C'de 2 saat N₂ atmosferinde nitrürleme işlemi ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde karbürleme işlemi ile 4 rpm dönme hızıyla dinamik termokimyasal işlemler sonrasında elde edilen ürünlere ait XRD analiz sonuçları verilmiştir. Burada C/SiO₂ oranı 2.25 olacak şekilde stokiometrik olarak hazırlanan karışım ve karbon oranının artmasının etkisinin gözlenebilmesi için C/SiO₂ oranı 3 olacak şekilde iki reçete hazırlanmıştır. XRD analiz sonuçlarına bakıldığında her iki reçetede de yapı içerisinde SiC, α-Si₃N₄ ve β-Si₃N₄ fazlarının varlığı görülmüştür. Ayrıca karbon oranının artması silisyum karbür pik şiddetlerinde az miktarda artışa

sebeplere olmuştur. Dolayısıyla stokiometrik oranın 2.25 olması halinde istenilen Si₃N₄/SiC kompozit oluşumu elde edilebilmiş ve bu oran bu çalışma için en iyi sonuç olarak belirlenmiştir.



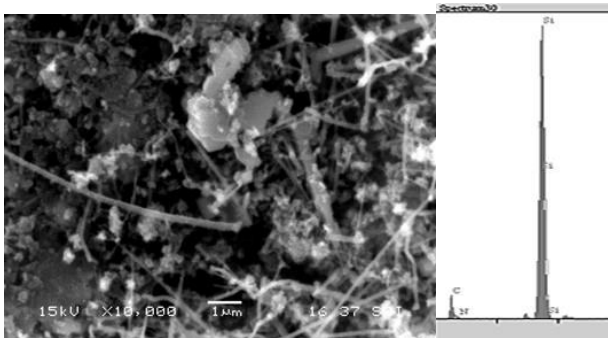
Şekil 11. C/SiO₂ oranı 2.25 ve 3 olan karışımların 1450°C'de 2 saat N₂ atmosferinde ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızıyla dinamik termokimyasal işlem sonrası elde edilen ürünlerin XRD analizleri

Şekil 12'de C/SiO₂=2.25 olan stokiometrik orana göre hazırlanan karışımın 1450°C'de 2 saat N₂ atmosferinde ve 1450°C'de 1saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızıyla gerçekleştirilen dinamik termokimyasal işlem sonucu elde edilen ürünün SEM görüntüsü verilmiştir. Burada, eş eksenli taneler ve fiber şeklinde çubuksu yapılar görülmektedir. Yapının oldukça ince tane boyutuna sahip olduğu ve yaklaşık 100 µm çapa sahip çubuksu tanelerin oluştuğu söylenebilir. Oluşan çubuksu yapıların β-Si₃N₄ ve SiC fazlarına ait olduğu, eş eksenli tanelerin ise α-Si₃N₄ fazına ait olduğu düşünülmektedir. Ji *et al.* (2014)'nın yaptığı çalışmada, 1450°C'de üretilen Si₃N₄ ürünlerin hem fiber hem de mikro yapıli kristallerden oluştuğu raporlanmıştır. Taşlıçukur (2010)'un çalışmasında elde edilen Si₃N₄/SiC kompozitlerde α-Si₃N₄ tane yapısı eş eksenli iken, β-Si₃N₄ uzamış tane yapısına sahip olduğu belirtilmiştir. Şahin (2009)'in yaptığı çalışmada da Si₃N₄ matrisli SiC kompozitlerde ince uzun yapıdaki β-Si₃N₄ tanelerin oluştuğu rapor edilmiştir.



Şekil 12. 1450°C’de 2 saat N₂ atmosferinde ve 1450°C’de 1 saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızıyla dinamik termokimyasal işlem sonrasında elde edilen ürünün SEM görüntüsü

1450°C’de 2 saat N₂ ve 1450°C’de 1 saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızıyla dinamik termokimyasal işlem sonrasında elde edilen kompozit tozun EDS analizi Şekil 13’de verilmiştir. Genel görüntüden alınan analiz sonuçlarına göre azot, silisyum ve karbon elementleri belirlenmiş, bunun yanında dönüşmemiş oksijen kalıntısına rastlanmamıştır. Burada elde edilen veriler Şekil 10’da görülen XRD analiz sonucunu desteklemektedir.



Şekil 13. 1450°C’de 2 saat N₂ ve 1450°C’de 1 saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızıyla dinamik termokimyasal işlem ile elde edilen toza ait EDS analizi

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, Si₃N₄/SiC kompozit tozu, 2 adımlı dinamik termokimyasal yöntem ile SiO₂ ve C karışımından üretilmiş ve bazı işlem parametreleri incelenmiştir. Hazırlanan karışımlardan elde edilen

granüllere uygulanan dinamik termokimyasal işlemler sonrasında en iyi sonuç, C/SiO₂ oranı 2.25 olan karışımla, 1450°C’de 2 saat N₂ atmosferinde nitrüleme ve 1450°C’de 1 saat Ar atmosferinde karbürleme işlemleriyle 4 rpm dönme hızında elde edilmiştir. Bu şartlarda, oldukça ince tane boyutuna sahip yaklaşık 100 µm çapa sahip çubuksu taneler elde edilmiştir. Yapılan XRD ve EDS analizi sonuçlarına göre yapıda dönüşmemiş oksit kalmadığı ve yapının tamamen Si₃N₄ ve SiC’den meydana geldiği görülmüştür.

Teşekkür

Yazarlardan Betül Özdemir, YÖK 100/2000 Doktora Bursu ile destek verdiği için YÖK’e teşekkür eder. Yazarlar ayrıca Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje: 2021-7-25-74) teşekkür eder.

5. Kaynaklar

- Canikoğlu, N., Özdemir, B., Yaralı Özbek Y. and Kurt, A.O., 2018. Synthesis of TiN powders using dynamic CRN method. *Sakarya University Journal of Science*, **22** (5), 1438-1443.
- Çalışkan, F., Kocaman, E. and Cömert, S., 2017. Synthesis of the in-Situ Si₃N₄-SiC composite nano powders by carbothermal reduction. *Acta Physica Polonica A*, **131**, 601-604.
- Dong, X., Guo, C., Liu, X., Gu, C., Wu, P., Lin, W., Lu, Y., Su, Z., Yu, Z. and Liu, A., 2019. Processing, characterization and properties of novel gradient Si₃N₄/SiC fibers derived from polycarbosilanes. *Journal of the European Ceramic Society*, **39**, 3613-3619.
- Erken, N., 2023. Dinamik termokimyasal yöntem ile Si₃N₄/SiC kompozit tozu üretimi ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 73.
- Guo, T., Jin, H. and Lin, Y., 2012. Preparation of SiC/Si₃N₄ composites with rod-like microstructure by combustion synthesis. *Powder Technology*, **224**, 410-414.
- Han, L., Wang, J., Li, F., Wang, H., Deng, X., Zhang, H. and Zhang, S., 2018. Low-temperature preparation of Si₃N₄ whiskers bonded/reinforced SiC porous

- ceramics via foam-gelcasting combined with catalytic nitridation. *Journal of the European Ceramic Society*, **38**, 1210-1218.
- Ji, H., Huang, Z., Chen, K., Li, W., Gao, Y., Fang, M., Liu, Y. and Wu, X., 2014. Synthesis of Si₃N₄ powder with tunable α/β -Si₃N₄ content from waste silica fume using carbothermal reduction nitridation. *Powder Technology*, **252**, 51-55.
- Khajelakzay, M. and Bakhshi, S.R., 2017. Optimization of spark plasma sintering parameters of Si₃N₄-SiC composite using response surface methodology (RSM). *Ceramics International*, **43**, 6815-6821.
- Lan, X., Zhao, H., Zhang, B., Wu, L. and Wang, Z., 2021. Ultralight, compressible, and high-temperature-resistant dual-phase SiC/Si₃N₄ felt for efficient electromagnetic wave attenuation. *Chemical Engineering Journal*, **425**, 130727.
- Li, B., Feng, Y., Li, G., Chen, H., Chena, J. and Hou, X., 2019. Preparation of high-purity α -Si₃N₄ nano-powder by precursor-carbothermal reduction and nitridation. *Ceramics International*, **45**, 6335-6339.
- Liu, X., Yin, X., Duan, W., Ye, F. and Li, X., 2019. Electromagnetic interference shielding properties of polymer derived SiC-Si₃N₄ composite ceramics. *Journal of Materials Science & Technology*, **35** (12), 2832-2839.
- Ortega, A., Alcal'a, M.D. and Real, C., 2008. Carbothermal synthesis of silicon nitride (Si₃N₄): Kinetics and diffusion mechanism. *Journal of Materials Processing Technology*, **195**, 224-231.
- Özdemir, B., 2019. Dinamik karbotermal indirgeme yöntemi ile TiN ve ZrN tozu üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 111.
- Pierson, H., 1997. Handbook Of Refractory Carbides And Nitrides. Noye Yayıncılık, A.B.D.
- Qin, Q., Chen, J., Song, M. and Diao, Q., 2022. Preparation of SiC nanowires based on graphene as the template by microwave sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, **910**, 164746.
- Real, C., Córdoba, J.M. and Alcalá, M.D., 2018. Synthesis and characterization of SiC/Si₃N₄ composites from rice husks. *Ceramics International*, **44**, 14645-14651.
- Saleem, A., Zhang, Y., Gong, H. and Majeed, M. K., 2019. Fluoride doped SiC/Si₃N₄ composite as a high thermal conductive material with enhanced mechanical properties. *Ceramics International*, **45**, 21004-21010.
- Shahrestani, S., Ismail, M.C., Kakooei, S. and Beheshti, M., 2020. Effect of additives on slip casting rheology, microstructure and mechanical properties of Si₃N₄/SiC composites. *Ceramics International*, **46**, 6182-6190.
- Shahrestani, S., Ismail, M.C., Kakooei, S. and Beheshti, M., 2021. Microstructure, phase compositions and mechanical properties of slip cast sintered SiC/Si₃N₄ composites. *Ceramics International*, **47**(9), 13173-13180.
- Suri, J. and Shaw, L.L., 2014. Liquid phases intering of Si₃N₄/SiC nanopowders derived from silica fume. *Ceramics International*, **40**, 9179-9187.
- Şahin, C., 2009. Si₃N₄ matriksli SiC kompozitlerinin sinterlenmesinde C veya SiC ilavesinin etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 95.
- Taşlıçukur, Z., 2010. Si₃N₄/SiC Kompozitlerinin spark plazma sinterleme (SPS) prosesi ile üretimi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 182.
- Taşlıçukur Öztürk, Z. , Şahin, C. and Kuşkonmaz, N., 2019. Effect of SiC on the Properties of Pressureless and spark plasma sintered Si₃N₄ composites. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, **12** (2), 568-575.
- Wang, Y., Wu, H., Jia, B., Zhang, D., Zhang, Y., Zhang, Z., Liu, C., Tian, J., Qin, M. and Qu, X., 2021. Synthesis of monodisperse and high-purity α -Si₃N₄ powder by carbothermal reduction and nitridation. *Advanced Powder Technology*, **32**, 3101-3106.
- Weimer, A.W., Eisman, G.A., Susnitzky, D.W., Beaman, D.R. and McCoy, J.W., 1997. Mechanism and kinetics of the carbothermal nitridation synthesis of-silicon nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, **80**, 2853-63.
- Yılmaz, U. ve Evcı C., 2015. Havacılık ve savunma sektöründe kompozit malzemelerin geleceği. *Savunma Bilimleri Dergisi*, **14**, 77-109.