

DİNAMİK KARBOTERMAL YÖNTEM İLE α -Si₃N₄ SERAMİK TOZU ÜRETİMİ

Ali Osman KURT, Yusuf GÜZELVARDAR

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi/Türkiye

ÖZET

Bu çalışmada, yurdumuzda üretilen sentetik silika ve karbon siyahı kullanılarak azot atmosferi altında dinamik bir sistem içerisinde α -silisyum nitrür (Si₃N₄) seramik tozlarının sentezlemesi ve toz özellikleri araştırılmıştır. Bu çalışmada kullanılan yöntem literatürde bir ilk olup benzer sistemlerde statik ortamda 1450 °C veya daha yüksek sıcaklıklarda minimum 4 saatte elde edilen Si₃N₄ seramik tozu, bu çalışma ile dinamik ortamda 1,5 saat gibi çok daha kısa sürede elde edilmiştir. Sisteme yüklenen SiO₂'nin tümü %93–97 oranında α -fazı ve %3–7 oranında ise β -fazında Si₃N₄ tozuna dönüşmüştür. Elde edilen ilk bulguların paylaşıldığı bu çalışma daha çok prosesin genel şeması ve elde edilen tozların nitelikleri ile bunların ticari tozlarla kıyaslanmasını kapsamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Silisyum Nitrür, Dinamik Yöntem, Seramik, Toz Sentezi, İndirgeme.

1. GİRİŞ

Silisyum nitrür (Si₃N₄) günümüz önemli teknolojik seramik malzemelerden olup özellikle yapısal uygulamalarda kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Si₃N₄ ve onun türevi olan SiAlON seramikler yüksek sıcaklıklarda sahip olduğu iyi fiziksel özelliklerini koruyabilmesi birçok alanda bu malzemelerin tercih edilebilirliklerini ve kullanımını arttırmaktadır. Sentetik esaslı Si₃N₄ seramik malzemeleri toz formunda farklı üretim teknolojileri kullanarak elde etmek mümkündür. Ekonomikliği ve/veya çevreye olan etkileri tartışmalı olan, buna mukabil halen yaygın olarak kullanılan üretim yöntemleri silisyumun doğrudan nitrülenmesi [1] ve sıvı veya gaz fazı reaksiyonlarıdır [2,3].

Bu makaleye konu çalışmada, ticari olarak henüz tam anlamı ile hak ettiği boyutta ilgi görmemiş olmakla birlikte endüstriyel olarak uygulanabilir olduğu düşünülen karbotermal indirgeme ve nitrüleme ile yüksek safiyette çok ince SiO₂'ten α -fazında Si₃N₄ tozu üretimi çalışılmıştır. Bu konuda son birkaç on yıllık dönemde çok sayıda bilimsel çalışma yerli [4–10] ve yabancı literatürde yer almıştır [11–15]. Bu çalışmaların birçoğunda prosesin hammadde kaynağı açısından ekonomikliği üzerine vurgu yapılmış ve bu bağlamda doğal hammaddeler ve kil mineralleri kullanılmıştır [5–14]. Bu çalışma da ise söz konusu prosesin üretim sürecinde yapılan bir değişim ile bugüne kadar literatürde rapor edilmemiş düzeyde bir iyileşme sağlanarak çok daha kısa sürede Si₃N₄ seramik tozunun α -fazında ekonomik olarak üretilebileceği gösterilmiştir. Bu yöntemin kullanımı literatürde ilk kez rapor edildiğinden, çalışma ile ortaya konan prosese Dinamik Karbotermal İndirgeme ve Nitrüleme-DKTİN (İngilizce dynamic carbothermal reduction-nitridation, DCRN) adı verilmiştir.

2. DENEYSEL METOT VE YÖNTEM

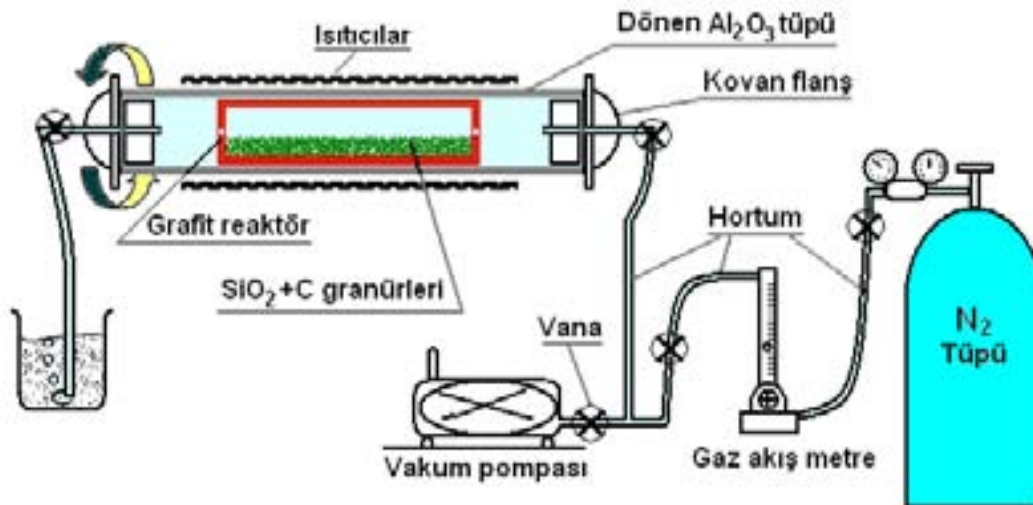
Silisyum nitrür tozu üretimi amaçlı yapılan bu çalışmada Si hammadde kaynağı olarak EGE Kimya A.Ş.'den temin edilen ve içerisinde % 1 oranında Na₂SO₄ olan yüksek saflıktaki (%99) kolloidal SiO₂ kullanılmıştır. Karbon kaynağı olarak MERCK'den temin edilen ve %98,4 safiyete sahip mangal kömürü karasından yararlanılmıştır. Karbon SiO₂ içerisinde mevcut oksijenin sistemden uzaklaştırılması amaçlı stoikiyometrik oranın biraz üzerinde ilave edilerek kuru olarak karıştırılmıştır.

Uçuculuğu çok yüksek olan bu karışımla kolay çalışabilmek amaçlı kontrollü granürlenme işlemi yapılmıştır. Granürlenme işlemi, Ünal Mühendislik ve Makine Sanayi'den temin edilen Manyetik Titreşimli Otomatik Besleme Ünitesi $\text{Ø}400 \times 100 \times 1,5\text{mm}$ ebadında alüminyum levhadan mamul paslanmaz peletleme diskine sahip Peletleme Cihazı'nı da gerçekleştirilmiştir. Seramik toz üretimi ile ilgili tüm sürece ait iş akış diyagramı Şekil 1'de verilmiştir.

Belirli boyut (0,5 – 2mm) aralığındaki $\text{SiO}_2 + \text{C}$ granüller dinamik karbotermal indirgeme ve nitrürleme (DKTİN) işlemi amaçlı özel tasarlanmış $\sim 5\text{g}$ yüklem kapasiteli silindirik formda grafit esaslı bir reaktöre konularak Al_2O_3 esaslı tüp fırına yerleştirilmiştir. Bir DC-Servo motor yardımı ile kontrollü atmosfer koşullarını sağlayacak şekilde silindirik seramik tüpe bir yöne doğru sürekli ve ayarlanabilen hızlarda dönme hareketi verilmiştir. $\text{SiO}_2 + \text{C}$ karışımı granülleri içerisinde barındıran ancak N_2 akışına izin veren grafit reaktör de Al_2O_3 ile birlikte aynı yön ve hızda dönmektedir. Si_3N_4 seramik toz sentezleme işlemi 1450°C sıcaklıkta N_2 gazı akışı altında farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. Fırının ısıtma ve soğutma hızı sabit olup $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ seçilmiştir. N_2 akış hızı da sabit seçilmiş olup reaksiyon süresince $0,9 \text{ lt}/\text{dk}$ olarak belirlenmiştir. DKTİN düzeneğine ait şematik çizim Şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 1. Si_3N_4 toz üretimi için iş akış aşamaları.



Şekil 2. DKTİN işleminin şematik gösterimi.

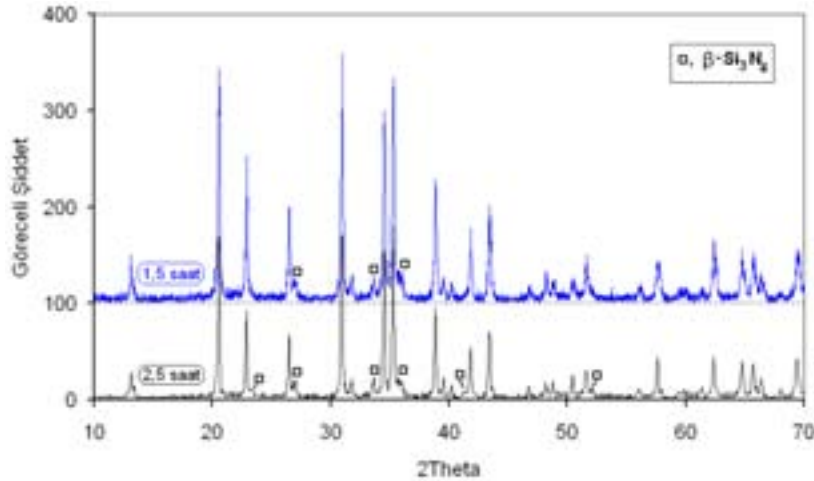
İlk olarak düşey sistemde sabit olarak tasarlanmış bir seramik tüp fırın sürekli N₂ gaz akışına izin verecek şekilde döner fırın olarak yeniden düzenlenmiştir (Şekil 2). Burada silindirik Al₂O₃ seramik tüp farklı devir hızlarında dönmeye ayarlanabilen 3 voltluk bir DC-Servo motor vasıtasıyla döndürülmüştür. Bu çalışmada dönme hızı sabit tutulmuştur (1,38 dev/dk). Bu bölümde uygulamada N₂ gaz akışının Al₂O₃ tüp içerisinden dışarıya ve dışarıdan havasında Al₂O₃ tüp içerisine sızdırmazlığı önemli bir faktördür. Sisteme gaz girişi olan bölüme (sabit gaz hortumu ile hareketli tüp arasına) paslanmaz çelik ve pirinçten mamul konik kovan tip flanşlar dizayn edilerek monte edilmiştir (Şekil 2).

DKTİN sonrası elde edilen ürünler Al₂O₃ tüp içerisindeki grafit esaslı silindirik reaktörden alınarak Al₂O₃ kayıkçıklar içerisine yerleştirilmiş ve daha sonra atmosfere açık bir kül fırın içerisinde 900 °C'de 60 dk bekletilerek reaksiyona girmemiş serbest karbonun sistemden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Karbon giderme işlemi için kullanılan fırının ısıtma ve soğutma hızı 10 °C/dk olarak seçilmiştir. Karbon yakma sonrası numuneler Agat havan içerisinde hafif öğütme işlemine tabi tutularak XRD ve SEM analizlerine hazır hale getirilmiştir. DKTİN sonrası granül yapıdaki hammaddenin rengi dışında çok fazla bir değişime uğramadan granül olarak kaldığı görülmüştür. Bu granüllerin çok düşük mukavemete sahip olduğu ve serbest el ile Agat havan içerisinde kolayca öğütülebilir olduğu gözlenmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

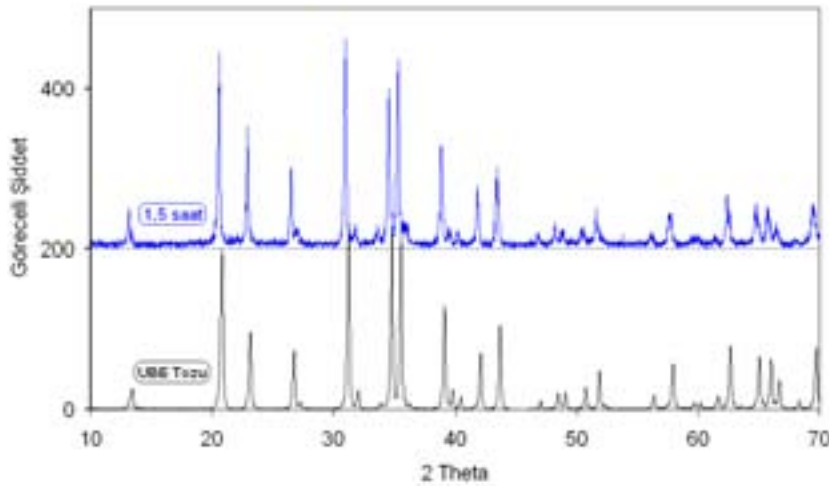
Literatürde rapor edilmiş olan her bir sistem kendine özgü çeşitli farklılıklar ve özellikler taşımakla birlikte bu güne kadar yapılan çalışmalardan çıkan ortak sonuç KTİN prosesi ile Si₃N₄ üretiminde proses parametrelerini etkileyen en önemli özelliğin hammaddenin spesifik yüzey alanı büyüklüğü veya diğer bir deyişle tane boyutudur. Diğer tüm parametreler sabit tutularak yapılan deneysel çalışmalarda daha yüksek spesifik yüzey alanı veya diğer bir deyişle daha düşük tane boyutu ile çok daha düşük sıcaklık ve/veya sürelerde Si₃N₄ üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla özellikle Si hammaddesi olarak kullanılan doğal kil mineralleri yüksek spesifik yüzey alanı ile kolayca reaksiyona girebilme özelliğinden dolayı özel bir ilgi görmüştür [4,6,7,9,11]. Doğal kil minerallerinin bu avantajlı özelliğinin yanı sıra yapı içerisinde mevcut safsızlıklar (örn. demir vb elementler) taşınması nedeniyle KTİN sonrası elde edilen son ürünün niteliği açısından bir sorun oluşturmaktadır.

Buna mukabil, doğal veya sentetik silika (SiO₂) ise çok yüksek safiyette olup safiyeti yüksek Si₃N₄ üretimine imkân vermekle birlikte görece olarak killere oranla çok düşük spesifik yüzey alanı (veya diğer bir deyişle iri taneli yapısı) gereği daha uzun süreli KTİN prosesine gerek duyulmaktadır [5,12,15]. Mevcut sistemlerde yüksek α -fazında Si₃N₄ seramik tozu üretimi için sistem optimizasyonu sonrası bugün gelinen en iyi nokta 1400 °C sıcaklıkta minimum 5 saatlik süreli reaksiyonlardır [12]. Özet olarak reaksiyona girecek olan hammaddelerin spesifik yüzey alanı mümkün olduğunca yüksek olması (veya düşük tane boyutuna sahip olması) reaksiyon süresini olumlu yönde azaltmaktadır. Reaksiyonun gerçekleşebilme sıcaklık ve süresi açısından bugün statik olarak adlandırılan bu geleneksel KTİN proseslerinde gelinebilecek en iyi nokta sağlanmıştır. Mevcut çalışmada sistemin çalışma prensibi üzerinden bir değişim ile daha kısa sürede Si₃N₄ üretimi gerçekleştirilebilmiştir. Dinamik karbotermal indirgeme ve nitrürleme (DKTİN) adı verilen söz konusu işlemde 1450°C sıcaklıkta ilk olarak 2,5 saat ve sonrasında 1,5 saat bekletilen ve karbon yakma işlemine tabi tutulan ürünlerin x-ray kırınımı analizi (XRD) Şekil 3'de verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere yapının büyük oranda α -Si₃N₄'e dönüştüğü ve ayrıca çok küçük miktarlarda sistemde β -Si₃N₄ olduğu görülmektedir. Reaksiyon sonrası elde edilen ürünlerin kütle ölçüm değerlerinden ve XRD verilerinden daha uzun bekleme süresinin oluşan fazlarda veya miktarında her hangi bir değişim yapmamış olduğu sadece ürünün kristalitesini arttırdığı sonucuna varılmıştır. Grafikte işaretlenmemiş piklerin tümü α -Si₃N₄ fazına aittir. 1,5 saatten daha kısa süreli DKTİN testlerinde ise yapıda mevcut bir miktar dönüşmemiş SiO₂ fazına rastlanmıştır. Bu nedenle 1450°C için optimum süre 1,5 saat olarak belirlenmiştir.



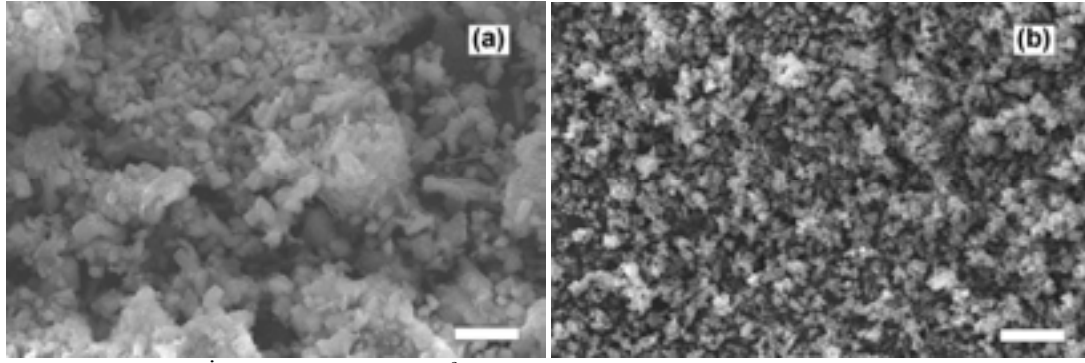
Şekil 3. DKTİN işlemine sonrası elde edilen ürünler (1450°C , 1,5 ve 2,5 saat süre ile). İşretsiz piklerin tümü α - Si_3N_4 'e aittir.

Pikler dikkatli bir şekilde incelendiğinde 1,5 saatte üretilen Si_3N_4 tozlarına ait XRD piklerinin ticari UBE-E10 kodlu numuneden alınan piklere oranla 2 theta açısında yaklaşık $0,24^\circ$ lik bir kayma (düşüş) görülmektedir. Buradan silisyumdan daha büyük çaplı yer alan atomunun Si_3N_4 kafes sistemi içerisine bir miktar girmiş olabileceği düşünülmüştür. Söz konusu safsızlığın SiO_2 'ten değil karbon kaynağından olma olasılığı yüksektir. Zira kullanılan karbon kaynağı % 98,4 safiyettedir. Bu nedenle karbon 900°C 'de 2 saat süre ile hava ortamında bekletilerek elde edilen külün EDS analizleri yapılmış ve sonuçta ağırlıklı olarak yapıda Ca ve Mg elementlerine rastlanmıştır. Bu ise yukarıdaki varsayımı doğrular niteliktedir.



Şekil 4. DKTİN işlemi sonrası 1450°C 'de 1,5 saatte elde edilen ürünün ticari UBE-E10 kodlu α - Si_3N_4 tozu ile karşılaştırılması.

Ancak yüksek birim yüzey alanına sahip (diğer bir deyişle çok küçük tane boyutlu) hammaddeler dinamik sistemde gaz akışının da etkisi ile kolayca uçuculuk kazanmakta ve sistemden uzaklaşabilmektedir. Bu nedenle bu hammaddelerin sisteme yüklenmesi toz formu dışında granül edilerek yaklaşık 2mm çaplı daha stabil peletlere dönüştürülmüş ve sisteme yüklenmiştir.



Şekil 5. DKTİN işlemi sonrası 1450°C'de 1,5 saatte elde edilen ürünün (a) ticari UBE-E10 kodlu α -Si₃N₄ tozu ile karşılaştırılması (b). Ölçü çizgileri 5 μ m'dir.

Şekil 5'de görüleceği üzere UBE'den temin edilen α -Si₃N₄ tozları DKTİN yöntemi ile üretilenlere kıyasla çok daha küçük görünmektedir. DKTİN ile 1450 °C'de 1,5 saatte elde edilen Si₃N₄ tozları mikron boyuttadır. Ayrıca yapıda birkaç yüz nanometre kesitinde çok az miktarda çubuksu oluşumlar da gözlenmiştir. Bu tür çubuksu oluşumların yukarıda sözü edilen karbon kaynağında mevcut empürütelerce tetiklenmiş olabileceği düşünülmektedir.

Bu makalede çalışmanın bilimsel yönünden çok teknolojik ve ticari boyutuna dikkat çekilmek istenmiş ve bu nedenle araştırma sonuçları kapsamlı olarak yayınlanmamıştır. Sistem hali hazırda dinamik tasarlanmış olmakla birlikte yüklemeli tip şeklinde çalışmaktadır. Çalışmanın devamında sistem sürekli beslemeli (kontinü) olarak kesintisiz toz üretimi gerçekleştirilecek şekilde geliştirilecektir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmaya ile silisyum nitrür seramik tozunun SiO₂ hammaddesinden 1450 °C sıcaklıkta ve ilk kez 1,5 saat gibi çok kısa bir sürede elde edilebileceği rapor edilmiştir. Çalışmada Si kaynağı olarak EGE Kimya A.Ş.'den temin edilen yüksek safiyetteki sentetik esaslı SiO₂ kullanılmış ve testler özel tasarımla geliştirilmiş düşey ekseninde sürekli dönebilen atmosfer kontrollü refrakter esaslı tüp fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir. Üretilen Si₃N₄ tozu yüksek α -fazında olup içerisinde sinterleme için ideal oranda bir miktar β -fazı içermektedir. Geliştirilen sistem dinamik karbotermal indirgeme ve nitrüleme (DKTİN) olarak isimlendirilmiş olup mevcut ulaşılabilen literatür içerisinde benzer bir çalışma veya belirtilen sürelerde SiO₂'den Si₃N₄ tozu üretimine rastlanmamıştır. Hali hazırda çalışmalar mevcut sistemin kesikli olan hammadde besleme ve ürün alma işlemlerinin sürekli beslemeli ve kesintisiz çalışabilecek şekilde geliştirilmesi ve daha küçük tane boyutunda ve yüksek saflıkta α -Si₃N₄ üretimi üzerine yoğunlaşmıştır.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı destekli DPT-2003K120970 kodlu proje kapsamında edinilen mali yardım çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Yazarlar bu çalışmanın planlama ve deneysel süreçlerinde yardımları olan Adem Demir ve Genger Genç'e teşekkür eder.

5. KAYNAKLAR

1. Glaeser, W.D. (1978) *Alpha phase silicon nitride production*, in Ceramics for High Performance Applications-II, by Lenoe, E.M. Katz, R.N. and Burke, J.J. (Eds), (Eds), p.549-557, Brook hill Publishing, Chestnut Hill, Mass, 1978.
2. Ziegenbalg, G.; Breuel, U.; Ebrecht, E.; Holldorf, H.; and Brink, R; *Synthesis of α -silicon nitride powder by gas-phase ammonolysis of CH₃SiCl₃*, J. Eur. Ceram. Soc., Vol.21 (7) p. 947-958, 2001.

3. Vongpayabal, P. And Kimura, S. *Kinetics of SiO vapor ammonolysis for nano-sized silicon nitride powder synthesis*, Powder Technology, 156 (2), p.73-82, Aug 2005.
4. Bağcı, C., Doktora Tezi: *Production of silicon nitride (Si_3N_4) type technological ceramic material from sepiolite and its characterization*. Denetleyen Halil Arık, Gazi Üni., Ankara 2007.
5. Demir, A., Tatlı, Z., Caliskan, F. & Kurt, A. O., *Carbothermal Reduction and Nitridation of Quartz Mineral for the Production of Alpha Silicon Nitride Powders*. Mater. Sci. Forum, 554, 163-168, 2007.
6. Karakus, N., Kurt, A.O. & Toplan, O., *From Earth Minerals to Nitrides*, Mater. Sci. Forum, 554, 151-156. 2007
7. Çalışkan, F., Y.Lisans Tezi: *Investigation on the transformation potential of Çanakkale origin kaolin mineral to technological ceramics*. Denetleyen Zafer Tatlı, Sakarya Üni. Sakarya, 2005.
8. Saygıner, A..S., Y.Lisans Tezi: *Synthesis of SiC- Si_3N_4 composite powder via carbothermal reduction-nitridation of rice husk*. Denetleyen Okan Addemir, İstanbul Tek. Üni., İstanbul 1996.
9. Arık, H., Doktora Tezi: *Investigation of parameters relating to silicon nitride (Si_3N_4) powder production from sepiolite by carbothermal reduction and nitridation*. Denetleyen Süleyman Sarıtaş, Gazi Üni., Ankara 1996.
10. Kuşkonmaz, N., Doktora Tezi: *Synthesis of silicon nitride powder from rice husk*. Denetleyen Okan Addemir, İstanbul Tek. Üni., İstanbul 1993.
11. Kurt, A. O. and Davies, T. J., *Synthesis of Si_3N_4 using sepiolite and various sources of carbon*. J. Mater. Sci. 36, (24) 5895–5901. 2001.
12. Koc, R. and Kaza, S., *Synthesis of α - Si_3N_4 from carbon coated silica by carbothermal reduction and nitridation*, J. Euro. Ceram. Soc. 18, p.1471-1477, 1998.
13. Rahman, I.A., *Preparation of Si_3N_4 by carbothermal reduction of digested rice husk*, Ceram. Int. 20, p.195-199, 1994.
14. Sugahara, Y., Hiraiwa, H., and Kuroda, K., *Nitride formation by the carbothermal reduction of a zeolit-polyacrylonitrile inclusion compound*, J. Mater. Sci., 23, p.3181-3186., 1988.
15. Ekelund, M. and Forslund, B., *Study of the conversion of C+ SiO_2 mixtures to Si_3N_4 in pressurized nitrogen*, Proceedings of the 2nd Int. Sym. On Ceram. Mater. And Components for Engines, Lubeck-Travemunde, FRG. 14-17 April 1986.