

Sol-Jel ve Karbotermal İndirgenme-Nitrüleme Kombine Tekniği ile SiALON Sentezi

Derya DÜZENLİ*¹, Meryem SEFERİNOĞLU^{1,2}

¹Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, MAT Dairesi, 06800, Ankara, Türkiye

²Sinop Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Nükleer Enerji Mühendisliği Bölümü, 57000, Sinop

(Alınış / Received: 27.12.2016, Kabul / Accepted: 21.12.2017, Online Yayınlanma / Published Online: 09.02.2018)

Anahtar Kelimeler

Sialon,
Sol-jel,
Karbotermal indirgenme-nitrüleme

Özet: Bu çalışmada sol-jel yöntemi ile birleştirilen karbotermal indirgenme-nitrüleme tekniği ile düşük sıcaklıklarda β -sialon seramiği ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$) üretimi incelenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında istenilen özellikte jelin elde edildiği optimum reaksiyon koşulları farklı reaktif başlangıç oranlarının denenmesiyle belirlenmiştir. Daha sonra uygulanan işlem sıcaklığı gibi reaksiyon parametrelerinin ürün yapısına ve özelliklerine etkisi incelenmiştir. Reaktif başlangıç mol oranları alüminyum iso-propoksit (AIP)/ tetra etilen orto silikat (TEOS): 0.2, hidroklorik asit (HCl)/TEOS: 0.2 ve $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$: 6.0 olan reaksiyon koşullarında istenilen özelliklere sahip jel yapısının elde edilebileceği görülmüştür. Ayrıca elde edilen ürün fazları üzerine sinterleme yardımcı maddelerinin etkisini belirlemek amacıyla farklı mol oranında metal nitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) tuzları sentez basamağında yapıya eklenmiştir. Eklenen magnezyum nitrat, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ tuzu beklendiği gibi azot içeren türlerin artmasını sağlamıştır.

Synthesis of SiALON by Combined Sol-Gel and Carbothermal Reduction-Nitridation Techniques

Keywords

Sialon,
Sol-gel,
Carbothermal reduction-nitridation

Abstract: In this study, the production of β -SiALON ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$) ceramic at low reaction temperature by carbothermal reduction-nitridation (CRN) method combined with sol-gel technique was investigated. The optimum reaction conditions to obtain the desired gel structure were first determined by testing different starting reactive ratios. Then the effect of reaction parameters such as heat treatment temperature on the product structure and properties was investigated. The gel with desired properties was found to be synthesized at the starting ratio is 0.2 mole/mole for AIP/TEOS, 0.2 mole/mole for HCl/TEOS and 6.0 mole/mole for $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$. The effect of the sintering aid materials on the product properties was also investigate by adding metal nitrate salts ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) during synthesis. As expected, an addition of magnesium nitrate salts caused an increase in the nitrogen containing species.

1. Giriş

En gelişmiş yapı seramiklerinden biri olan silisyum nitrür (Si_3N_4) temelli malzemeler oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda mükemmel mekanik özellikler gösterirler [1]. Gelişmiş kırılma dayanımı ve yüksek sertliğin yanı sıra yüksek korozyon, aşınma ve oksitlenme direnci gibi kimyasal özelliklere ve üstün termal kararlılığa sahiptirler [1-2]. Si_3N_4 'ün bu

teknolojik özellikleri, yüksek sıcaklık, basınç ve nem gibi ekstrem koşullarda ve bilinen metal/metal alaşımlarının kullanılmasının mümkün olmadığı sistemlerde ideal malzemeler olmasına neden olmuştur [3-4]. En yaygın kullanılan Si_3N_4 sentezleme yöntemlerinden biri karbotermal indirgeme ve nitrüleme (KTİN) tekniğidir. Ancak, karbotermal indirgeme reaksiyonu sırasında oluşan CO gazı yüksek sıcaklıklarda kararlı olan β - Si_3N_4 fazı yerine

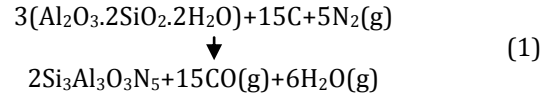
daha kararsız olan α -Si₃N₄ fazının oluşmasına neden olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda reaksiyon ürünü olan CO gazının kısmi basıncının azaltılması ve kontrol edilmesinde karşılaşılan zorluklar Si₃N₄ esaslı yeni seramik malzemelerin geliştirilmesi yönünde araştırmaların artmasına neden olmuştur [5].

Si₃N₄ esaslı malzemeler arasında önemli bir yeri olan Si-Al-O-N (sialon), Si₃N₄ ve alüminyum oksidin (Al₂O₃) sinterlenmesi sırasında Al₂O₃'ün Si₃N₄ içinde katı bir çözelti oluşturmasıyla elde edilmektedir. Sialon seramikleri, Si₃N₄'ün teknik özelliklerinin yanı sıra refrakter ve yüksek oksidasyon direncine sahip Al₂O₃'ün özelliklerini de yapısında barındırır. Bununla birlikte, düşük yoğunluğa sahip, aşınma direnci, termal şoklara dayanma direnci, mekanik yorulma ve sürtünme direnci yüksek olan malzemelerdir. Sahip olduğu özelliklerden dolayı SiAlON seramikleri yüksek sıcaklık endüstrisinde, otomotiv, uzun ömürlü ve yüksek performanslı kesici uç, aşındırma elemanı ve tüm metal/metal alaşımlarının şekillendirilmesi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [6-8]. Farklı türlerde SiAlON seramikleri bulunmakla birlikte en iyi bilinen türleri α - ve β -Si₃N₄ kristal yapılarına karşılık gelen sırasıyla α - ve β -SiAlON seramikleridir. Genel olarak, α -SiAlON seramikleri sert, eş eksenli tanelerden oluşurken, β -SiAlON fibersi yapıda tanelerden oluşmaktadır. α -SiAlON seramiklerinin aşınma direnci yüksek olmasına rağmen kırılma dayanımı düşüktür. β -SiAlON seramikleri ise yüksek kırılma dayanımı göstermektedir. (α + β)-SiAlON kompozit seramikler ise her iki fazın avantajlarına sahiptir. Çift fazlı seramiklerin kesme performansı ve yüksek basınç koşullarında aşınma direnci tek fazlılara oranla daha iyidir [7]. Literatürde fiziksel olarak karakterize edilmiş O'-SiAlON (Si₂N₂O esaslı, Si_{2-z}Al_zN_{2-z}O_{1+z}, z<0.4), β -SiAlON (β -Si₃N₄ esaslı, Si_{6-z}Al_zO₂N_{8-z}, 0<z<4.2) ve X-SiAlON (Si₁₂Al₁₈O₃₉N₈ bileşiğine paralel) gibi SiAlON fazları rapor edilmiştir [9-11].

Geleneksel olarak β -SiAlON seramikleri Si₃N₄, Al₂O₃, AlN ve çok az miktarda sinterleme katkısı (Mg, Ca, Y v.b.) içeren toz karışımının yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi ile sentezlenmektedir. Ancak bu yöntemde yüksek saflıkta Si₃N₄ ve çeşitli katkı maddeleri gerekmektedir. Katkı maddelerinin varlığı yöntemin endüstriyel boyuta uygulanmasını engellerken, kullanılan reaktiflerin pahalı olması proses maliyetini artırmaktadır. Dolayısıyla, alternatif sentez yöntemleri ve düşük maliyetli yeni reaktif malzemelerin araştırılmasına yönelik çalışmalar hala devam etmektedir

Son yirmi yılda KTİN tekniğinde ulaşılan ilerlemeler, düşük maliyetli hammaddeler ile 1400 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda β -SiAlON sentezini mümkün kılmıştır. Bu yöntemde kaolin, halloysit, montmorillonit, bentonit gibi doğal mineraller ve Si ve Al içeren endüstriyel atıklar toz haline getirilerek azot atmosferi altında sinterleme işlemine tabi

tutulmaktadır [2,12]. Genel β -SiAlON sentez reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



Doğal maddelerin kullanılması, başlangıç maddesi maliyetinin düşürülmesine olanak vermektedir. Ancak hammaddenin barındırdığı safsızlıklar ve mikro yapıların varlığı istenmeyen reaksiyonların dolayısıyla yan ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu yöntemin düşük hammadde maliyeti, geniş üretim olanağı ve tane boyutu kontrolü gibi avantajlarının yanında homojenliğin sağlanmasındaki zorluklar, yüksek işlem sıcaklığı ve donanım maliyeti gibi dezavantajları vardır [3,12-14].

Geleneksel metotlarla kıyaslandığında sol-jel yönteminin tane boyutu ve tane şekli kontrolü gibi konularda avantaj sağlaması yöntemin araştırma konusu olmasına neden olmuştur. Genel olarak sol-jel yöntemi sıvı "kolloit" fazından katı "jel" fazına geçişi içeren, hidroliz, yoğunlaşma ve polimerizasyon basamaklarından oluşmaktadır. Yamamoto ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada sol-jel yöntemi kullanılarak alüminyum iso-propoksit (AIP), tetra etilen orto silikat (TEOS) ve Mg²⁺ iyonu içeren karışımdan Al-O-Si bağları içeren homojen jel elde edilebileceği gösterilmiştir [15]. Bununla birlikte sol jel yöntemi ile hazırlanan Al-O-Si bağları içeren homojen jel üretimi ve üretilen jellerden SiAlON sentezine yönelik literatürde çok fazla çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmanın amacı sol-jel ve KTİN yöntemlerinin birlikte kullanıldığı alternatif β -SiAlON sentezleme tekniği geliştirmektir. Bu amaca yönelik olarak öncelikle farklı reaktif oranlarının jel homojenliğine etkisi incelenmiştir. Optimum koşullarda elde edilen homojen jelden KTİN tekniği ile β -SiAlON üretimi ve sentez sıcaklığı Mg²⁺ gibi sinterleme katkı maddelerinin ürün fazına etkisi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, sialon seramiklerinin sentezlenmesinde sol-jel yönteminin kullanıldığı yeni bir üretim metot geliştirilmesi amaçlanmıştır. Yöntemde silisyum kaynağı olarak tetra etil orto silikat (Si(OC₂H₅)₄, TEOS, 99 % saflıkta Fluka), alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit (Al(OC₃H₇)₃, AIP, > 98 % saflıkta Aldrich), çözücü olarak su ve etil alkol (EtOH) ve hidroliz reaksiyon hızını artırmak amacıyla katalizör olarak hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır. Geliştirilen sentez tekniğinde kullanılan reaktiflerin molar oranları 2 g SiO₂ temel alınarak hesaplanmıştır. SiO₂ temel alınarak sentez sırasında kullanılan molar oranlar: AIP/TEOS = 0.1 - 0.2, EtOH/TEOS = 6.0, HCl/TEOS = 0.05 - 0.75 ve H₂O/TEOS (R) = 2.0 - 8.0 arasında değişmektedir.

Çalışmanın ilk aşamasında bir cam tüp içinde belirlenen oranlarda TEOS ve EtOH karıştırılmış ve hidroliz reaksiyonunu başlatmak için gerekli su miktarının yarısı eklenmiştir. Bu karışıma katalizör olarak kullanılan HCl eklendikten sonra, geri soğutucu altında 200 rpm karıştırma hızında ve 85-90 °C'de 30 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra karışıma kalan su ile toz AIP eklenmiş ve jel oluşumu başlayınca kadar aynı sıcaklıkta karıştırma işlemine devam edilmiştir. Deneysel çalışmalar aynı anda sentez yapma olanağı sağlayan ve 24 hücresi bulunan H+P marka Variomag Reaction Blocks kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 1a). Reaksiyon bloğunun her hücresinde birbirinden bağımsız manyetik karıştırıcı ve soğuk su giriş/çıkışının bulunması tüm deney setlerinde aynı reaksiyon koşullarının ayarlanmasına imkan vermektedir. Elde edilen jeller 120 °C'de bir gün süreyle kurutulduktan sonra jel yapısında bulunan ve hidroliz reaksiyonları sırasında açığa çıkan organik maddelerin ve safsızlıkların uzaklaştırılması için 550 °C'de 3 saat süreyle kalsine edilmiştir. Kalsine edilen numune havanda öğütülerek, jel/karbon mol oranı 1.4 olacak şekilde karbon siyahı ile karıştırılmış ve 300 ml/dk azot akış hızında, 1400 °C'de 2 saat ısıtılma tabi tutulmuştur.

Farklı oranlarda Al₂O₃ içeren alümina silikat (Al-Si) yapısını incelemek amacıyla SiO₂ ve Al₂O₃ ayrı ayrı sentezlenmiştir. SiO₂ sentezinde uygulanan yöntem Al-Si için uygulanan yöntemle aynıdır. Al₂O₃ sentezinde ise 85-90 °C'ye ısıtılan saf su içine gerekli miktarda AIP eklenerek tamamen çözününceye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiye HCl eklenerek jel oluşması sağlanmıştır. Elde edilen jeller 120 °C'de kurutulmuş aynı sıcaklıkta kalsine edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise kalsiyum nitrat (Ca(NO₃)₂) ve magnezyum nitrat (Mg(NO₃)₂) gibi sinterleme katkı maddelerinin elde edilen ürün yapısında oluşan fazlara etkisi incelenmiştir. Bu metaller sisteme çözelti aşamasında, (Ca,Mg)(NO₃)₂/(AIP + TEOS) = 0.5 - 0.75 mol oranında eklenerek yukarıda anlatılan üretim metodu uygulanmıştır. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu XRD (Panalytical marka X'Pert Powder Miniflex model, CuKα, 30 kV/15 mA, λ=1.54051 Å) ve FTIR (Shimadzu marka FTIR-ATR IRPrestige-21 model) spektrometresi kullanılarak yapılmıştır.

3. Bulgular

Sialon sentezinin ilk basamağı olan jel sentezinde, istenilen özellikte jel yapısına ulaşabilmek amacıyla farklı reaktif oranları kullanılmıştır. Tablo 1'de kullanılan reaktif oranları verilmiştir. Elde edilen jeller incelendiğinde, başlangıç oranları 0.2 mol/mol AIP/TEOS, 0.1 mol/mol HCl/TEOS ve 6.0 mol/mol H₂O/TEOS olan reaksiyon koşullarında berrak ve kırılmaların olmadığı jel oluştuğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, sialon üretim prosesinin ilk basamağı olan jel

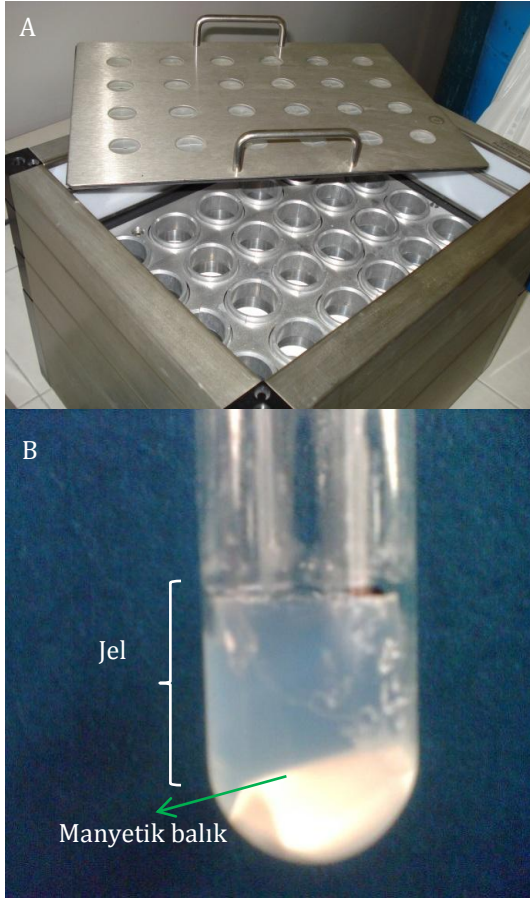
basamağında SiHCl-7 ile gösterilen deney setinin optimum reaksiyon koşulları olduğu belirlenmiştir. Optimum reaksiyon koşullarında elde edilen jelin görüntüsü Şekil 1b'de verilmiştir. Diğer reaktif oranlarında elde edilen jellerin berrak olmadığı, AIP'nin çözünmeden kaldığı ve jel yapısında kırılmalar olduğu gözlenmiştir.

Tablo 1. Reaksiyonda kullanılan reaktiflerin molar oranları
Reaktif Başlangıç Oranları

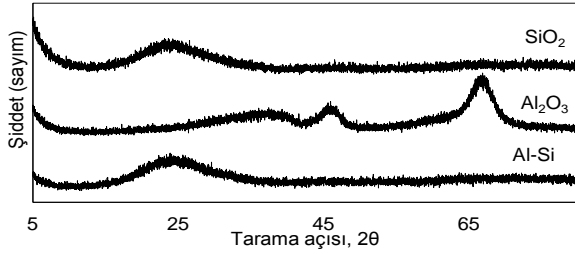
Deney seti	AIP/TEOS, (mol/mol)	HCl/TEOS, (mol/mol)	H ₂ O/TEOS, (mol/mol)
SiAl-1	0.1	0.05	2
SiAl-2	0.1	0.05	4
SiAl-3	0.1	0.05	6
SiAl-4	0.1	0.05	8
SiAl-5	0.2	0.05	2
SiAl-6	0.2	0.05	4
SiAl-7	0.2	0.05	6
SiAl-8	0.2	0.05	8
SiHCl-1	0.1	0.1	2
SiHCl-2	0.1	0.1	4
SiHCl-3	0.1	0.1	6
SiHCl-4	0.1	0.1	8
SiHCl-5	0.2	0.1	2
SiHCl-6	0.2	0.1	4
SiHCl-7	0.2	0.1	6
SiHCl-8	0.2	0.1	8
SiHCl-9	0.2	0.75	8

Optimum oranlarda elde edilen jeller bir sonraki basamak olan kalsinasyon basamağında 550 °C'de kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonunda elde edilen ürünlerin yapısal karakterizasyonu XRD ve FTIR spektrometresi ile yapılmış ve ürün yapısında Si-O-Al bağ oluşumları incelenmiştir. Şekil 2'de 550 °C'de kalsine edilen ve yine sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf SiO₂, Al₂O₃ ve %20 oranında Al₂O₃ içeren Al-Si fazlarının X-ışınları difraktogramları karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. SiO₂ ve Al-Si yapısının benzer difraktogramlar verdiği görülmüş ve her iki yapıda 2θ = 22°'de görülen ve amorf SiO₂ fazına ait olan geniş pik tespit edilmiştir. Al₂O₃ fazının XRD difraktogramında 46° ve 66°'de γ-Al₂O₃ yapısına ait pikler gözlenirken Al-Si difraktogramında bu piklere rastlanmamıştır. XRD sonuçları Al₂O₃ fazının homojen olarak silika içerisine dağıldığını göstermektedir.

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen, %20 Al₂O₃ içeren ve 550 °C'de kalsine edilen Al-Si yapısına ait FTIR spektrumu Şekil 3'de verilmiştir. Bu spektrumunda tepe noktası yaklaşık 1072 cm⁻¹ dalga boyuna karşılık gelen yayvan bant, Si-O-Si asimetric gerilim bandını göstermektedir [16]. Ürün spektrumunda 470 cm⁻¹ de O-Si-O bükülme titreşimine ait tekli bandın yanı sıra 406-462 cm⁻¹ dalga boyu aralığında görülen bantlar Si-O veya Al-O bağlarının varlığını göstermektedir [17-18]. Tepe noktası 800 cm⁻¹ dalga boyuna karşılık gelen yayvan bant Si-O-Si simetric gerilim titreşimini göstermektedir [17].

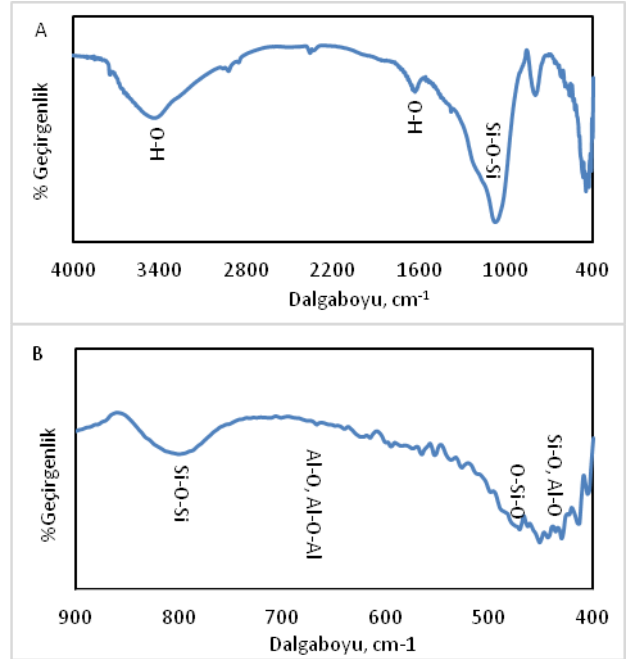


Şekil 1. a) Sentez reaksiyonlarında kullanılan reaktör bloğu ve b) optimum koşullarda elde edilen jel görüntüsü



Şekil 2. 550 °C'de kalsine edilen SiO₂, Al₂O₃ ve Al-Si'ye ait XRD difraktogramları

610-636 cm⁻¹ dalga boyu aralığında görülen bant ise Al-O veya Al-O-Al gerilim bandına aittir [19]. O-H gerilme titreşimine ait 3000-3600 cm⁻¹ dalga boyunda görülen yayvan bant ve 1640 cm⁻¹'deki O-H grubuna ait eğilme bandı reaksiyonun hidroliz basamağında açığa çıkan suyun varlığını kanıtlamaktadır. Ürün spektrumunda Si-O ve Al-O bağlarına ait piklerde görülen kayma ürün yapısında oluşan Si-O-Al bağlarından kaynaklanmaktadır. Özellikle Si-O-Si bağ titreşimine ait 803 cm⁻¹'de görülen pik, 550 °C'de kalsine edildikten sonra 800 cm⁻¹'ye kaymaktadır ve pikte görülen bu kaymanın yapıda oluşmaya başlayan Al-Si bağından kaynaklandığı belirtilmektedir [20]. Bu da uygulanan yöntemle istenilen Si-O-Al içeren yapının sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca XRD analizinden alüminanın sialon yapısında homojen bir dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır.



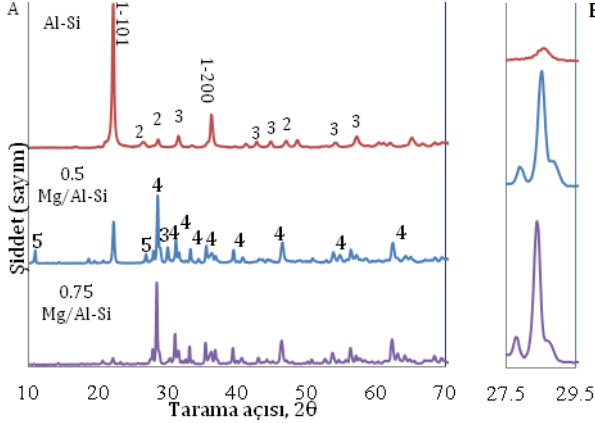
Şekil 3. 550 °C'de kalsine edilen Al-Si yapısına ait FT-IR spektrumu: a) 400-4000 cm⁻¹ dalgaboyu b) 400-900 cm⁻¹ dalgaboyu

Kalsinasyon işleminden sonra azot atmosferinde (300 ml/dk) 1400 °C'de ısıl işleme tabi tutularak elde edilen ürünün yapısal karakterizasyonu XRD yöntemi ile incelenmiştir. Farklı oranlarda magnezyum nitrat içeren ve içermeyen numunelere ait XRD difraktogramları karşılaştırmalı olarak Şekil 4'de verilmiştir. Azot atmosferinde 1400 °C'de ısıl işleme tabi tutulan ve Mg içermeyen numunenin XRD difraktogramında 2θ = 22.06°'de görülen en yüksek pik şiddetine sahip fazın kristobalitin (101) yüzeyine ait olduğu, bununla birlikte, β-SiAlON, β-Si₃N₄ ve α-Si₃N₄ fazlarının da oluştuğu gözlenmiştir.

Numuneye eklenen Mg mol oranı arttıkça kristobalit fazına ait 2θ = 22° pik şiddetinin belirgin bir şekilde azaldığı ve 0.75 Mg oranında ise neredeyse tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte yapıda bulunan silisyumun azot ile reaksiyona girerek β-Si₃N₄ fazı oluşturduğu ve sinterleme yardımcı maddesinin eklenmesiyle benzer yapıda ve morfolojide olan β-SiAlON fazının da oluşmaya başladığı görülmektedir. Si₃N₄ yapısına Al₂O₃'ün diffüzyonu ile oluşan β-SiAlON fazı, Şekil 4b'de görüldüğü gibi XRD piklerinin düşük tarama açısına kaymasına neden olmaktadır [21]. Ayrıca eklenen Mg oranının artmasıyla pik açılarının düşük tarama açılara kaymaya devam etmesi z değerindeki artışı göstermektedir [22]. Yamamoto ve çalışmaları (2001) tarafından yapılan çalışmada β-SiAlON formülünde yer alan z değerinin jel yapısına eklenen Mg konsantrasyonu ile arttığı ifade edilmiştir [15]. 0.5 Mg oranında oluşan X-SiAlON fazı ise yapıda β-SiAlON fazının artmasıyla kaybolmaktadır [15].

Sinterleme yardımcı maddesinin ürün yapısına etkisi yanında sıcaklığın oluşan fazlar üzerine etkisini incelemek amacıyla sentez sıcaklığı 1500 °C'ye

yükseltilmiştir. Ancak ürün tamamen ergiyerek krozeeye yapışmıştır. Meydana gelen ergimenin eklenen sinterleme yardımcı maddesi miktarının bu sentez sıcaklığı için fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ eklenen numunelerde ergime $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleşmiştir. Eklenen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, silisyumun ergime noktasını $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altına düşürmüş ve amorf yapının düşük sıcaklıkta oluşmasına neden olmuştur [23].



Şekil 4. $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısı işleme tabi tutulan numunelerin XRD difraktogramları 1) SiO_2 2) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 3) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 4) $\beta\text{-SiAlON}$ 5) X-SiAlON fazlarını göstermektedir a) tüm difraktogram b) bölgesel difraktogram

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada $\beta\text{-sialon}$ seramiklerinin sentezlenmesinde sol-jel metodunun kullanılmasıyla düşük işlem sıcaklığında uygulanabilecek bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. İstenilen özellikte ürün elde edilmesi amacıyla reaktiflerin başlangıç oranları, sinterleme yardımcı maddesi ve sentez sıcaklığı gibi reaksiyon parametrelerinin ürün içinde faz oluşumuna etkisi incelenmiştir.

İstenilen özelliklere sahip jel yapısı 0.2 mol/mol AIP/TEOS, 0.10 mol/mol HCl/TEOS ve 6.0 mol/mol $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ reaktif başlangıç oranlarında elde edilmiştir. $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sentezlenen ürünün yapısında ana faz kristobalit türü SiO_2 olarak belirlenmiş ve sinterleme yardımcı maddesi olarak eklenen Mg miktarına bağlı olarak SiO_2 fazında önemli miktarda azalma olduğu görülmüştür. SiO_2 fazında görülen azalmaya karşın, Mg miktarı arttıkça azot içeren türlerin özellikle $\beta\text{-sialon}$ fazının artış XRD analizi ile tespit edilmiştir.

Kaynakça

- [1] Ortega, A., Alacalá, M.D., Real, C. 2008. Carbothermal Synthesis of Silicon Nitride (Si_3N_4): Kinetics and Diffusion Mechanism. *Journal of Materials Processing Technology*, 195(2008), 224-231.
- [2] Chen, K., Zhaohui, H., Liu, Y., Fang, M., Huang, J., Xu, Y. 2013. Synthesis of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Powder from

Quartz via Carbothermal Reduction Nitridation, *Powder Technology*, 235(2013), 728-734.

- [3] Xu, L-H., Lian, F., Zhang, H., Bi, Y-B., Cheng, K., Qian, Y-B. 2006. Optimal Design and Preparation of Beta-SiAlON Multiphase Materials from Natural Clay. *Materials and Design*, 27(2006), 595-600.
- [4] Özmen, Y., Jahanmir, S. 2015. Sulu Ortamda Silisyum Nitrür Üzerindeki Nanoyapılı Yüzeylerin Çok Düşük Sürtünme Özellikleri. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(2015), 337-343.
- [5] Ekelund, M., Forslund, B. 1992. Carbothermal Preparation of Silicon Nitride: Influence of Starting Material and Synthesis Parameters. *Journal of The American Ceramic Society*, 75(1992), 532-539.
- [6] Liu, G., Chen, K., Zhou, H., Ning, X., Pereira, C., Ferreira, J. M. F. 2006. Preparation of Ca $\alpha\text{-SiAlON}$ Powdes with Rod-Like Crystals by Combustion Synthesis. *Ceramic International*, 32(2006), 411-416.
- [7] Xikun, L., Jing, L., Like, Q., Tong, C., Guanming, Q., Yanbin, S. 2007. Composition, Characteristics and Development of Advanced Ceramic Cutting Tools, *Journal of Rare Earths*, 25(2007), 287-294.
- [8] Uludag, A., Turan, D. 2015. SiAlON Ceramics for the High Temperature Applications: High Temperature Creep Behavior. *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing*, 3 (2015), 105-09.
- [9] Çalış, N., Kuşkan, Ş. R., Kara, F. Mandal, H. 2004. Functionally Graded Sialon Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(2004), 3387-3393.
- [10] Pradeilles, N., Record, M.C., Granier, D. Marin-Ayral R.M. 2008. Synthesis of $\beta\text{-SiAlON}$: A Combined Method Using Sol-Gel and SHS Processes. *Ceramics International*, 34(2008), 1189-1194.
- [11] Yi, X., Akiyama, T. 2010. Mechanical-Activated, Combustion Synthesis of $\beta\text{-SiAlON}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 495(2010), 144-148.
- [12] Zhang, C., Komeya, T. J., Meguro, T. Cheng, Y. B. 2010. Synthesis of Mg- $\alpha\text{-SiAlON}$ powders from talc and halloysite clay minerals. *Journal of European Ceramic Society*, 20(2010), 1809-1814.
- [13] Lizer, M. S., Terpstra, R. A., Metselaar, R. 1995. Carbothermal Production of $\beta\text{-Sialons}$ from Alumina, Silica and Carbon Mixture. *Journal of Materials Science*, 30(1995), 6363-6369.
- [14] Mackenzie, K. J. D., Meinhold, R. H., White, G. V., Sheppard, C. M. 1994. Carbothermal Formation of $\beta\text{-Sialon}$ from Kaolinite and Halloysite Studied by ^{29}Si and ^{27}Al Solid State MAS NMR.

- Journal of Materials Science, 29(1994), 2611-2619.
- [15] Yamamoto, O. Ishada, M., Saitoh, Y., Sasamoto, T., Shimada, S. 2001. Influence of Mg^{2+} on the Formation of β -sialon by Carbothermal Reduction-Nitridation of Homogeneous Gel. *Internatiol Journal of Inorganic Materials*, 3(2001), 715-719.
- [16] Antsiferov, V. N., Gilev, V.G., Karmanov V. I. 2003. Infrared Spectra and Structure of Si_3N_4 , Si_2ON_2 , and Sialons. *Refractories and Industrial Ceramics*, 44(2003), 108-113.
- [17] Musić, S., Filipović-Vinceković, N., Sekovanić, L. 2011. Precipitation of Amorphous SiO_2 Particles and Their Properties. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28(2011), 89-94.
- [18] Gilev, G. V. 2001. IR Spectra and Structure of Si-Al-O-N Phases Prepared by Carbothermal Reduction of Kaolin in Nitriding Atmosphere. *Inorganic Materials*, 37(2001), 1041-1045.
- [19] Farahmandjou, M., Golabiyani, N. 2015. New Pore Structure of nano-alumina (Al_2O_3) Prepared by Sol Gel Method. *Journal of Ceramic Processing Research*, 16(2015), 237-240.
- [20] Roy, J., Maitra, S. 2014. Synthesis and Characterization of Sol-Gel-Derived Chemical Mullite. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 5(2014), 57-62.
- [21] Yue, J., Dong, B., He, E., Wang, H. 2011. Porous β -SiAlON Ceramic with Closed Packed Macropore. *Materials and Manufacturing Process*, 26 (2011), 1229-1232.
- [22] Gan, L., Mao, Z.Y., Zeng, X.H., Zhang, Y.Q., Zhao, y., Xu, F.F., Zhu, Y.C., Liu, X.J. 2014. The origin of bimodal luminescence of β -SiAlON:Eu²⁺ phosphors as revealed by fluorescence microscopy and cathodoluminescence analysis, *Materials Research Bulletin* 51 (2014), 205-209.
- [23] Pradeilles, N., Record M. C., Granier D., Marin-Ayral, R. M. 2008. Synthesis of β -SiAlON: A combined method using sol-gel and SHS processes. *Ceramics International* 34 (2008), 1189-1194.