

Sepiyolitten Si₃N₄'e Dönüşüm Mekanizmaları

Selahattin KADİR

*Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, (MTA),
06520, Ankara-TÜRKİYE*

Halil ARIK

*Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi,
Metal Eğitimi Bölümü,
06500, Ankara-TÜRKİYE*

Geliş Tarihi 15.12.1998

Özet

Toz haldeki Si₃N₄ malzemelerden toz metalurji üretim tekniği ile elde edilen seramik kesici uçlar, türbin kanatları, otomotiv valfleri ve bilyalı rulmanlar çeşitli alanlarda başarıyla kullanılmaktadır. Bu çalışmada bir magnezyum hidrosilikat kil minerali olan sepiyolitten karbo-termal indirgeme ve nitrürleme (KTİN) yoluyla Si₃N₄ tozunun üretiminde meydana gelen dönüşüm mekanizmaları incelenmiştir. KTİN işlemi için C/SiO₂ molar oran 3 olacak şekilde sepiyolit ve karbon karasından karışım numuneler hazırlanmıştır. Bu numuneler grafit kayıklar içinde atmosfer kontrollü tüp fırında 4.5 cm³/dakikalık azot gazı (N₂) akışı altında 1300 ve 1400 °C'de olmak üzere 2 ve 4 saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuşlardır. KTİN esnasında sepiyolit içinde yer alan kristobalit ve tiridimit yapı (SiO₂) karbon karası tarafından öncelikle SiO'e indirgenerek ortamdan geçen azot gazı ile nitrürlenmektedir. Dönüşüm sonrası ortaya çıkan ürün kayıklar iç kenarlarında ve seramik tüpün iç yüzeylerinde beyaz renkte ve elyaf yapılı morfolojide görülmüştür. Bu dönüşüm gaz fazı reaksiyonu olup, XRD ve SEM-EDX analiz sonuçlarına göre ürün saf α-Si₃N₄'dür. İkinci bir dönüşüm mekanizması ise aynı anda grafit kayıklar içindeki katı haldeki sepiyolit ile azot gazı arasında katı ile gazın reaksiyonu şeklinde meydana gelmektedir. Bu yapı ise analiz sonuçlarına göre gri renkli β-Si₃N₄'dür.

Anahtar Sözcükler: Sepiyolit, Karbotermal, İndirgeme, Nitrürleme, Elyaf Si₃N₄

Transformation Mechanism From Sepiolite to Silicon Nitride (Si₃N₄)

Abstract

Powder metallurgy production of Si₃N₄ materials has been used in different fields of production such as ceramic cutting tools, turbine components, automotive valves and ball-bearing components. This study was undertaken to determine the transformation mechanisms of sepiolite type magnesium hydrosilicate clay mineral to Si₃N₄ by carbothermal reduction and nitridation (CTRN). A sepiolite and carbon black powders mixture with a C/SiO₂ molar ratio of 3 was used for the CTRN process. The CTRN process was conducted in a graphite sample holder in an atmosphere-controlled tube furnace under nitrogen flow of 4.5 cm³/min, and 1300, 1400°C for 2 and 4 hours exposure. Cristobalite and tridimite structures inside sepiolite were reduced to SiO by carbon black and nitridated by environmental nitrogen gas flow. As a result of the transformation, white fibre-like micromorphologies were formed at the edges inside the sample holder and ceramic tube. This product was identified as pure α-Si₃N₄ by XRD and SEM-EDX analysis and occurred during the gas phase reaction. The second transformation mechanism occurred between the solid sepiolite and nitrogen gas in the sample holder. Analysis showed that this product was β-Si₃N₄.

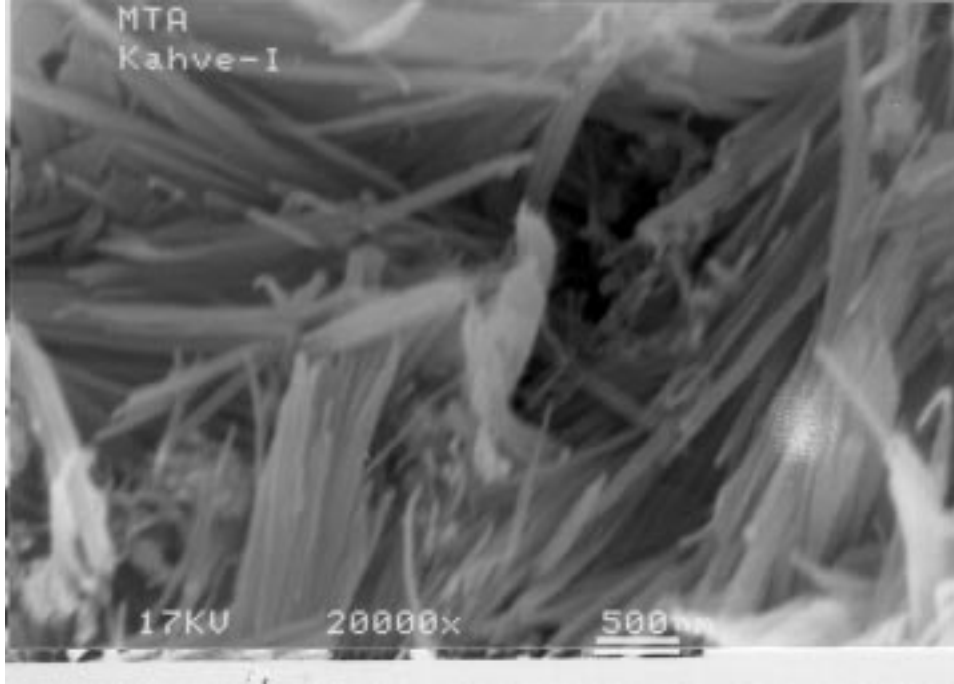
Key Words: Sepiolite, Carbothermal, Reduction, Nitridation, Fibre Si₃N₄

Giriş

Si_3N_4 üstün mekanik ve termomekanik özelliklerinden dolayı teknolojik seramik malzemeler içerisinde önemli bir yere sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı son yıllarda yüksek performans gerektiren uygulamalar için aranan bir malzeme durumuna gelmiştir. [Ziegler ve ark.(1987), Herrman ve ark. (1993), Hayashi ve Munakata (1986)]. Bu malzeme elde etmek için şimdiye kadar pek çok üretim tekniği kullanılmıştır [Zhang ve Cannon (1984)]. Bu çalışmalarda ya silisyumun doğrudan nitrürlenmesi yada silikanın (SiO_2) karbonla indirgenip aynı anda azotla nitrürlenmesi en fazla uygulanan üretim teknikleri olarak görülmektedir [Segal (1986), Perera (1987), Jennings ve ark. (1988), Jong ve ark. (1992), Ramesh ve Rao (1994)].

Si_3N_4 seramik malzeme üretimine yönelik olarak volkanik kül, zeolit, kaolin, montmorillonit, illite ve silimanit gibi pek çok kil veya kil dışı mineraller üzerine araştırmalar yapılmıştır [Umebayashi ve Kobayashi (1975), Sugahara ve ark. (1988), Higgins ve Hendry (1986), Sugahara ve ark. (1984)]. Bu çalışmada ise silisyum kaynağı olarak sepiyolit kullanılmıştır. Sepiyolit Magnezyum hidro silikat-

tan ibaret bir kil minerali olup, yarım birim hücre için ideal formülü $\text{Mg}_8 \text{Si}_{12} \text{O}_{30} (\text{OH})_4 (\text{OH}_2)_4 8\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir [Kiyohiro ve Otsuka (1988)]. Tabiatta saf olarak veya kil yada kil dışı minerallerle (özellikle dolomit) karışık halde bulunabilir. Ortorombik yapıda kristallenen sepiyolit α ve β olmak üzere iki değişik polimorfik yapıda çökelmektedir. Sepiyolit in içi ve dış yüzey alanları toplamı yaklaşık $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir [Ünal ve Erdoğan (1998)]. Yüzey alanının bu derece fazla olması sepiyolit in indirgenme ve nitrürlenme hızını önemli ölçüde artırmaktadır. Görünüm olarak bej, beyaz ve kahverengi olarak isimlendirilen sepiyolitler içerisinde endüstriyel önemi en fazla olan kahverengi sepiyolittir. Kahverengi sepiyolit silisyumu en fazla dolomiti en az olan sepiyolittir. Bu çalışmada kullanılan kahverengi sepiyolit elyaf yapıda bir morfolojiye sahiptir (Şekil 1). Dünya rezervlerinin yaklaşık % 70'i Türkiye'de bulunan sepiyolit başta Eskişehir, Ankara-Polatlı olmak üzere yurdun pek çok bölgesinde önemli miktarda mevcuttur [Arık ve ark. (1996)].



Şekil 1. Kahverengi Sepiyolit in Elyaf Yapıdaki Karakteristik SEM Fotoğrafi.

Deneysel Çalışmalar

Analitik Yöntemler ve Malzeme

XRD analizleri MTA Genel Müdürlüğü, Mineraloji Araştırmaları Koordinatörlüğünde Rigaku-Geigerflex X-Ray Difraktometre cihazında yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji Dispersif X-ray (EDX) çalışmaları T.P.A.O.

Genel Müdürlüğü, Araştırma Grubu Başkanlığındaki TOPCON ABT-60 SEM ve Jeol JSM 84A-EDX model cihazında ve O.D.T.Ü. Metalurji Mühendisliği Bölümündeki Jeol JSM 6400-Noran Instruments Series II'de yapılmıştır. Deneylerde kullanılan kahverengi sepiyolit Ankara'nın Polatlı ilçesinin güneyindeki Türktaciri bölgesinden alınmış olup kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Kahverengi Sepiyolitin Kimyasal Analiz Değerleri (% ağırlık olarak).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Ateş kaybı
55.90	1.19	1.73	24.00	0.66	0.25	0.04	0.39	15.52

Karbo-termal indirgeme ve nitrürleme işlemi için karbon kaynağı olarak kullanılan % 99 saflıktaki karbon karası YARPET'ten (Yarımcı Petrokimya San.

ve Tic. A.Ş.) temin edilmiş ve özellikleri tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Karbon Karasının Özellikleri.

Optik geçirgenlik (% toluen ile)		325 Meş ElekÜstü (%)		Nem (%)		Yoğunluk (gr/lt)		Kükürt (%)	
Min.	Maks.	Min.	Maks.	Min.	Maks.	Min.	Maks.	Min.	Maks.
80	-	-	0.1	-	2.5	320	380	-	1

Karışım Numunelerin Hazırlanması

Karışım numunelerin hazırlanmasında kırma ve öğütme işleminden sonra 100 Meş (150 μ m) elek altı kahverengi sepiyolit ve Tablo 2'de özellikleri verilen karbon karası kullanılmıştır. Sepiyolit ve karbon karası birbiri içine C/SiO₂ molar oran 3 olacak şekilde katılmış daha sonra numune 5 saat süreyle içinde seramik bilyalar bulunan döner tamburda öğütme ve karıştırma işlemine tabi tutulmuştur.

Karbo-Termal İndirgeme ve Nitrürleme (KTİN)

Hazırlanan karışımlar 4'er gramlık numuneler halinde grafit kayıklar içerisinde atmosfer kontrolü tüp fırında 4.5 cm³/dakikalık azot gazı akışı altında 1300 °C'ta 2 saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuştur. Deney sıcaklığına kadar ısıtılan numune bu sıcaklıkta deney süresi kadar bekletilmiş daha sonra kontrollü olarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Yapılan bu deney aynı şartlarda 4 saat süreyle ve 1400 °C'de yine 2 ve 4 saat ol-

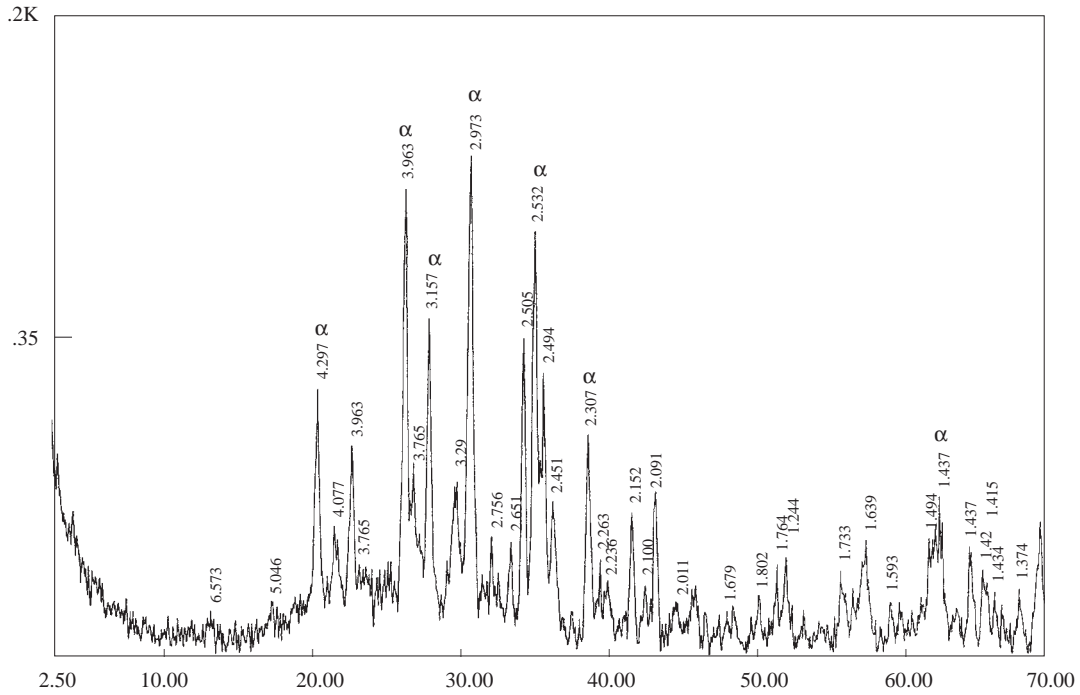
mak üzere tekrarlanmıştır. Bütün deneylerde deney tamamlandıktan sonra fırın 500 °C'a soğuyuncaya kadar fırındaki numunenin üzerinden azot gazı geçişi devam etmiştir.

Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

2 ve 4 saat süreyle 1300 °C'ta yapılan deneyler sonunda numuneler fırından alındığında numune kenar kayıkların kenarlarında ve tüp fırının iç yüzeylerinde elyaf yapıda ve beyaz renkte dönüşüm malzemeler görülmüştür. Aynı deneyler 1400 °C'ta tekrarlandığında 2 saat süreli deneyde kayıkların kenarlarında halen önemli ölçüde elyaf yapılı malzeme gözlenirken (Şekil 2) 4 saat süreli deneyde daha önceki elyaf yapının bir miktar kaybolduğu bunun yerine kayık kenarlarında gri renkli toz halde bir tabakanın oluştuğu görülmüştür. 1400°C'ta yapılan deneyler sonunda 1300 °C'ta yapılan deneylere göre kayıklar içerisindeki toz halde bulunan karışım numunelerin renk ve görünüm olarak önemli değişimlere uğradığı gözlenmiştir.



Şekil 2. 1400 °C'ta 2 Saat Süreli KTİN'de Görülen Elyaf Yapı



Şekil 3. Elyaf yapılı Malzemenin XRD Analiz Sonuçları. α : α - Si_3N_4

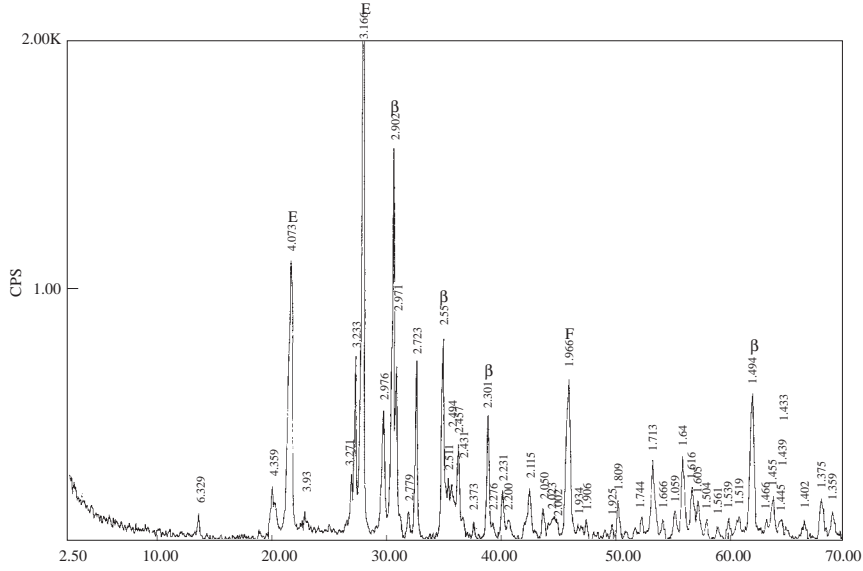
XRD Analizi

XRD analizi için öncelikle kayıkların etrafında ve seramik tüpün iç yüzeylerinde görülen elyaf görünümündeki malzeme toplam bir agat havan içerisinde dövülerek gerekli numune hazırlanmış ve bu numunenin analizi yapılmıştır. XRD grafiğinde elde edilen piklerin (4.29, 3.34, 2.87 ve 2.53) α - Si_3N_4 'e ait oldukları bulunmuştur (Şekil 3). Daha sonra 2 saat süreyle 1300 °C ve 1400 °C'ta KTİN işlemi gören numunelerin kayık içerisinde kalan dönüşüm ürünlerinin XRD analizleri yapılmıştır.

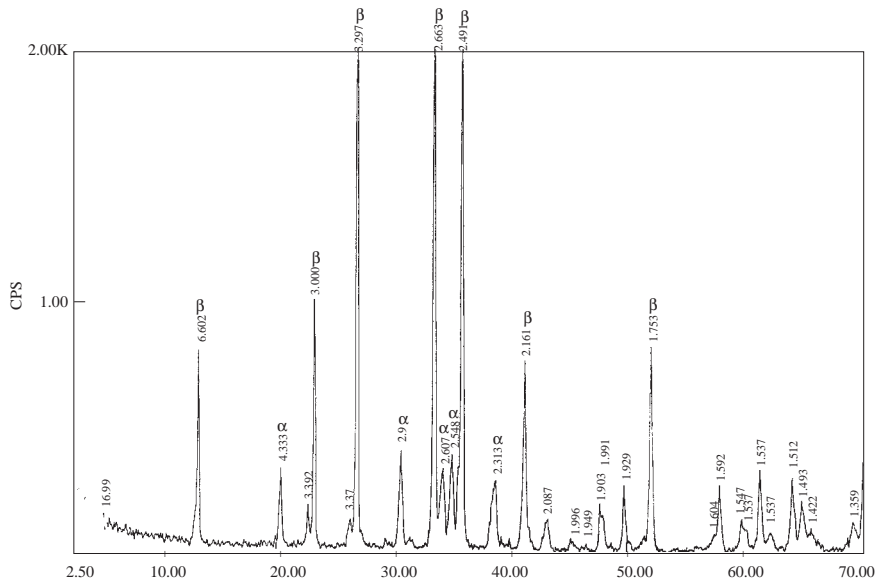
Analiz sonuçları 1300 °C'ta kısmen bir dönüşüm olurken malzemenin bir miktar enstatit ve fosterit içerdiğini meydana gelen dönüşüm ürününün ise büyük oranda β - Si_3N_4 yapıda olduğunu göstermiştir (Şekil 4). 1400 °C'de ise bu dönüşümün çok daha geniş kapsamlı ve güçlü olduğu gözlenmektedir (Şekil 5). 4 saat süreli deneylerde ise 1300 °C'ta deney süresinin artmasına karşılık kayık içerisindeki numunelerde Si_3N_4 dönüşümünde önemli bir değişim görülmemiştir. Bunun nedeni Si_3N_4 dönüşümü ve enstatit yapının indirgenmesi için 1300 °C sıcaklığın

yeterli olmadığı şeklinde yorumlanmıştır. Ancak 1400 °C'de 4 saat süreli deney sonunda 2 saat süreli deneylerde gözlenen elyaf yapılı malzeme bir miktar kaybolurken kayık içerisindeki dönüşümün daha da

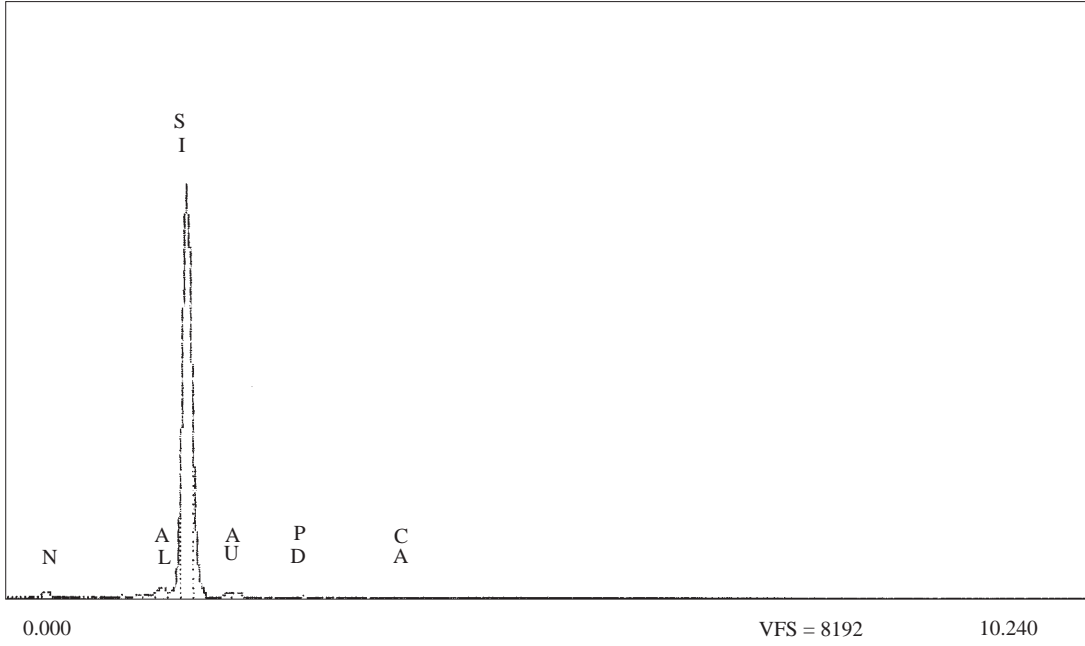
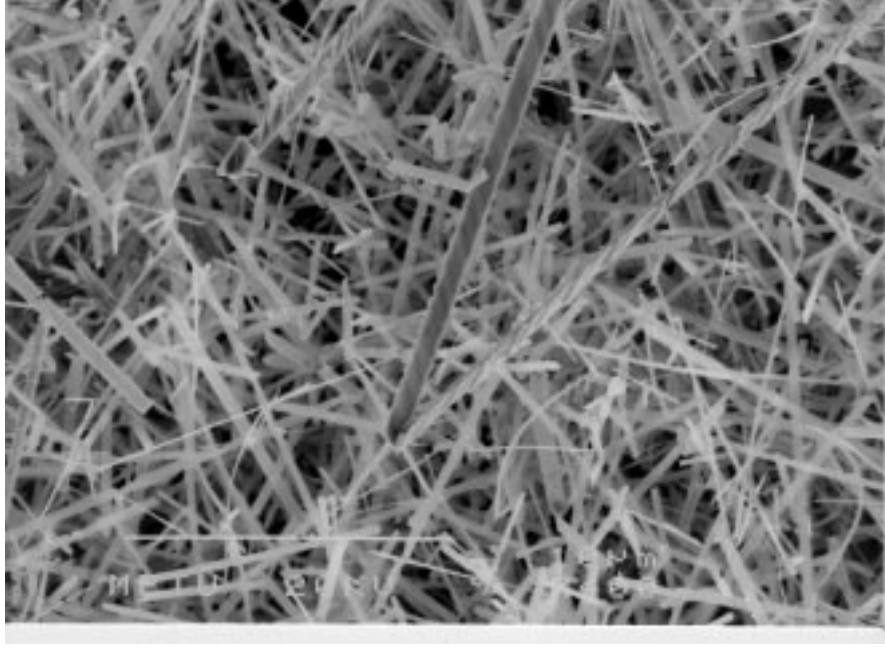
artmış olduğu tespit edilmiştir. Bu numuneler için sıcaklık ve deney süresi yeterli gelirken daha önce kayık kenarlarında oluşan elyaf yapılı malzeme ise bir miktar α 'dan β -Si₃N₄'e dönüşmüş görünmektedir.



Şekil 4. 1300 °C'ta 2 Saat Süreyle KTİN İşlemi Gören Kayık İçerisindeki Numunenin XRD Analiz Sonucu. (E: Enstatite, F: Fosterit, β : β -Si₃N₄)



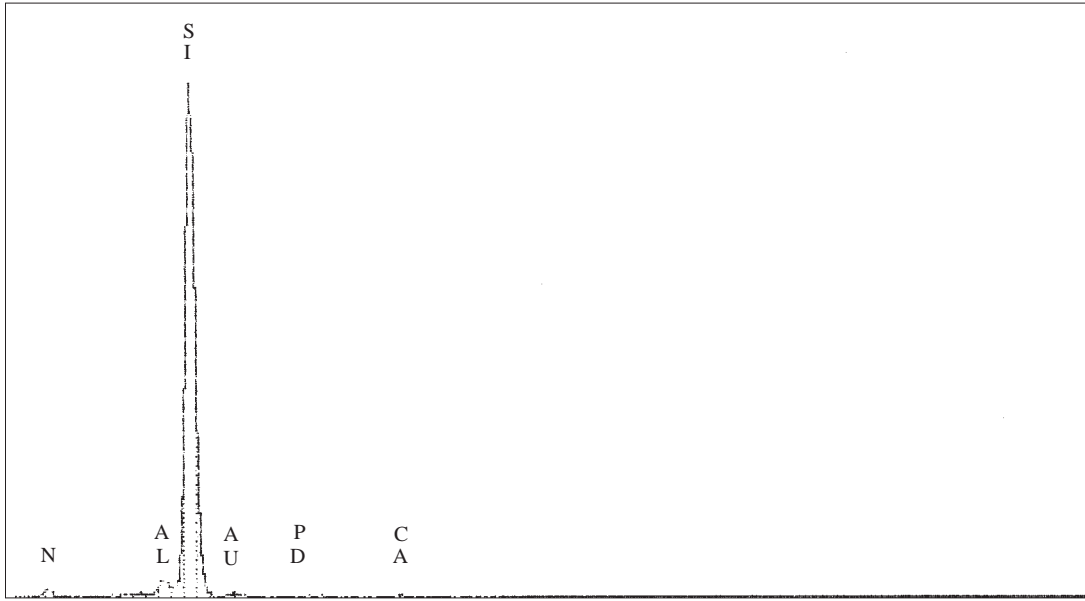
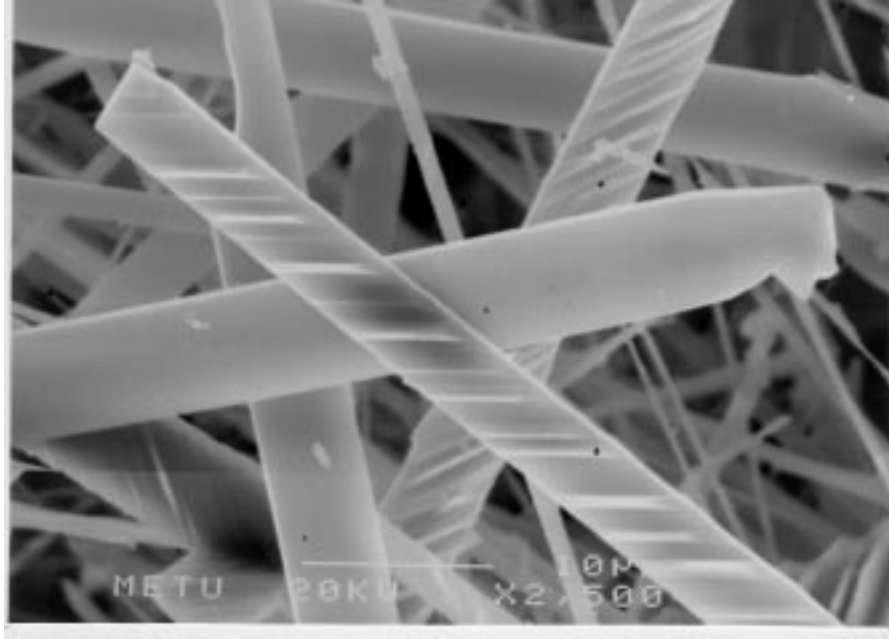
Şekil 5. 1400 °C'ta 2 Saat Süreyle KTİN İşlemi Gören Kayık İçerisindeki Numunenin XRD Analiz Sonucu.



Element	K-Oranı	Z	A	F	ZAF	% Atom	% Ağırlık
Si-K	0.961	0.999	1.022	1.000	1.021	98.21	98.15
Al-K	0.014	1.024	1.058	0.929	1.006	1.51	1.45
Ca-K	0.003	1.045	1.211	1.000	1.266	0.28	0.40

Toplam=% 100.00

Şekil 6. 1400 °C'ta 2 Saat Süreyle KTİN İşlemi Gören Kayık İçerisindeki Numunenin XRD Analiz Sonucu.



0.000

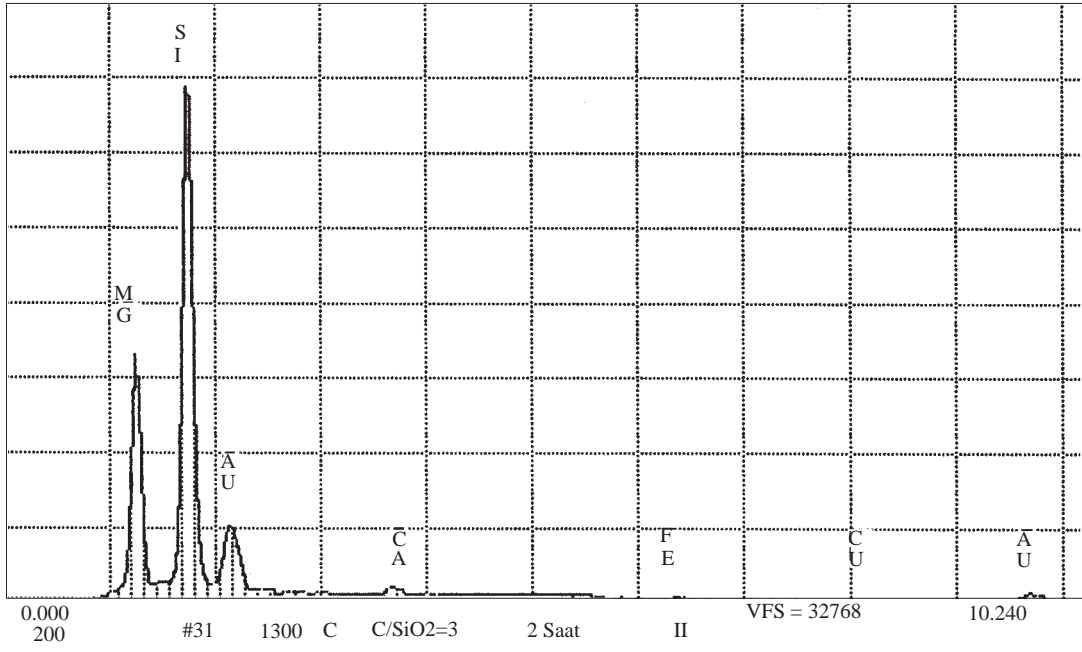
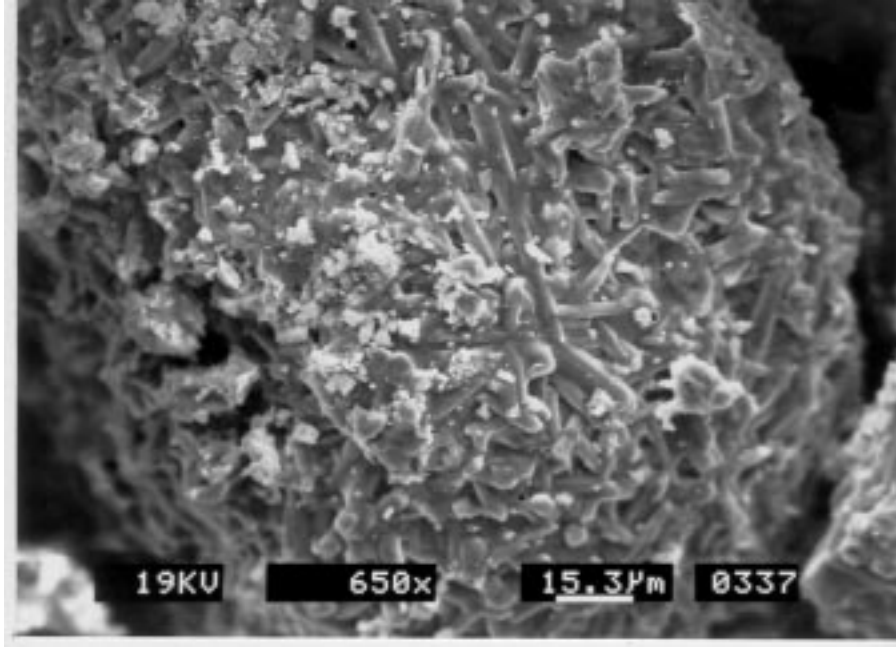
VFS = 4096

10.240

Element	K-Oranı	Z	A	F	ZAF	% Atom	% Ağırlık
Si-K	0.980	1.000	1.009	1.000	1.009	99.04	98.86
Al-K	0.005	1.024	1.060	0.926	1.005	0.51	0.49
Ca-K	0.005	1.045	1.211	1.000	1.266	0.45	0.65

Toplam=% 100.00

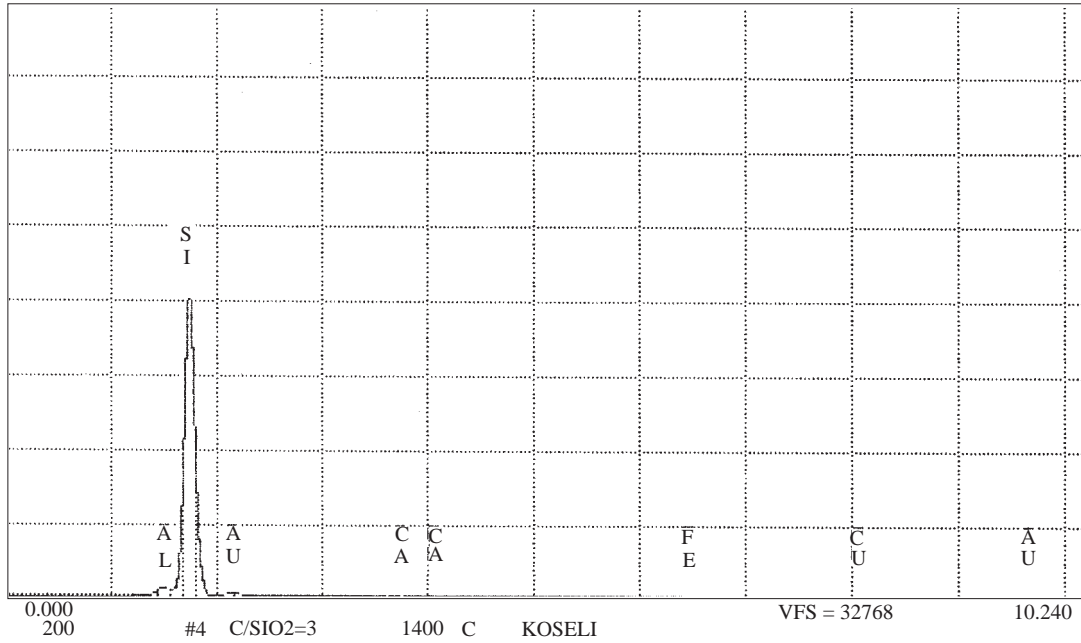
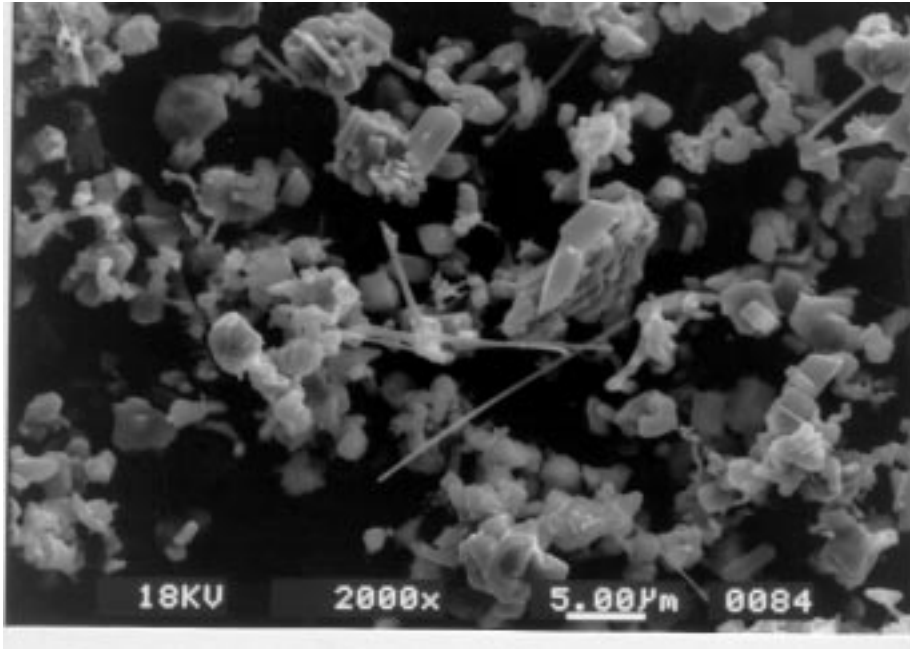
Şekil 7. 1400 °C'ta 2 Saat Süreli KTİN İşleminde Tek Bir Elyafın Nokta Analiz Sonuçları (2500X).



Element	K-Oranı	Z	A	F	ZAF	% Atom	% Ağırlık
Mg-K	0.276	0.999	1.129	0.985	1.111	34.02	30.64
Si-K	0.494	1.000	1.364	1.000	1.364	64.75	67.37
Al-K	0.012	1.023	1.171	1.000	1.198	0.99	1.46
Fe-N	0.005	1.124	1.019	1.000	1.145	0.25	0.52

Toplam=% 100.00

Şekil 8. 1300 °C'ta 2 Saat Süreli KTİN İşlemi Gören Kayık İçerisindeki Numunenin SEM-EDX Analiz Sonuçları.



Element	K-Oranı	Z	A	F	ZAF	% Atom	% Ağırlık
Si-K	0.887	0.997	1.062	1.000	1.059	95.23	93.89
Ca-K	0.013	1.020	1.195	1.000	1.218	1.10	1.55
Al-K	0.024	1.026	1.098	0.940	1.060	2.74	2.59
Fe-N	0.007	1.120	1.024	0.997	1.143	0.41	0.81

Toplam=% 100.00

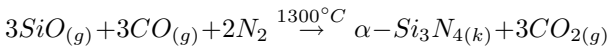
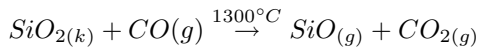
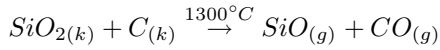
Şekil 9. 1400 °C'ta 2 Saat Süreli KTİN İşlemi Gören Kayık İçerisindeki Numunede Altıgen Yapının Nokta Analizi.

SEM-EDX Analizleri

Öncelikle elyaf yapı malzemenin SEM-EDX analizleri yapılmıştır. SEM görüntülerinde elyaf kalınlıklarının 0.5-10 μm arasında değişerek uzunluklarının 2-3 mm'ye kadar ulaştığı görülmüştür. Numunelerin her yerinde aynı morfolojik yapı gözlenirken oluşan numunenin kimyasal kompozisyonunu ortaya koymak için belli bir alandan (Şekil 6) ve tek bir elyaf çubuk üzerinden (Şekil 7) EDX analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar XRD analiz sonuçlarına paralel olarak elyaf yapı dönüşüm numunenin saf $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ olduğunu göstermiştir. 1300 ve 1400 $^\circ\text{C}$ 'ta 2 saat süreyle KTİN işlemi gören kayık içerisindeki numunelerin SEM-EDX analizleri yapıldığında, 1300 $^\circ\text{C}$ 'deki numunelerde sıcaklığın düşük olmasından dolayı yeterince Si_3N_4 dönüşümü olmadığı görülmüştür. Bu numunelerde magnezyum içeren enstatit yapı (MgSiO_3) büyük oranda mevcudiyetini sürdürmektedir (Şekil 8). 1400 $^\circ\text{C}$ 'ta ise numunenin tamamının Si_3N_4 dönüşümü görülürken XRD sonuçları ile uyumlu olarak ortamda enstatit bileşiği gözlenmemiştir (Şekil 9).

Sonuç ve Tartışma

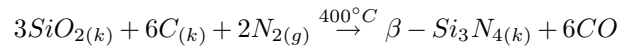
Bu çalışmada sepiyolitten KTİN yoluyla Si_3N_4 seramik toz üretimi hedeflenirken 1300 ve 1400 $^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, 2 ve 4 saat süreli, C/SiO_2 'in molar oranı 3 olan bütün numunelerde temel olarak iki farklı Si_3N_4 oluşum mekanizmasının gerçekleştiği gözlenmiştir. İlk olarak 2 saat süreli KTİN işleminde 1300 $^\circ\text{C}$ 'de sepiyolit içindeki tridimit ve kristobalit (SiO_2) tozlar gaz halindeki SiO 'e indirgenerek ortamdaki geçen N_2 gazı ile nitrüleme reaksiyonuna girmektedir. Sepiyolit 1300 ve 1400 $^\circ\text{C}$ 'ta enstatit (MgSiO_3) yapının dışında bir miktar tridimit, ve kristobalit yapı içermektedir [Arik ve ark. (1996), Sarıkaya ve ark. (1987)].



Burada gaz haldeki iki fazın reaksiyonu sonucu oluşan beyaz renkte ve elyaf yapıdaki Si_3N_4 kayıkların kenarlarında ve seramik tüpün iç

yüzeylerinde görülmektedir. XRD analizleri bu yapının saf $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ olduğunu göstermiştir. Bu sonuç sepiyolitten Si_3N_4 üretirken sanki saf silikadan (SiO_2) KTİN ile Si_3N_4 ürettiymişçesine bir dönüşüm mekanizmasının gerçekleştiğini göstermektedir ve literatürdeki benzer çalışmalarla uyumludur [Ramesh ve Rao (1994)]. Kayıklar içerisindeki numunelerin durumuna bakıldığında ise kristobalit ve tridimit yapının dışındaki enstatit yapı malzeme büyük oranda kendini muhafaza etmektedir. 1300 $^\circ\text{C}$ sıcaklık enstatit yapının indirgenmesi ve nitrülenmesi için yeterince yüksek olmadığından kayıklar içerisindeki Si_3N_4 dönüşümünün çok fazla olmadığı görülmüştür. 1300 $^\circ\text{C}$ 'de 4 saat süreli yapılan deneyde de deney süresi artmış olmasına rağmen Si_3N_4 dönüşümünde önemli bir artış görülmemiştir.

1400 $^\circ\text{C}$ 'de yapılan 2 ve 4 saat süreli deneylerde daha önce gözlenen elyaf yapı malzeme elde edilmiştir. 4 saat süreli deneyde daha önce elyaf yapı malzemenin görüldüğü kayık kenarlarında renk ve görüntü olarak kayığın içerisindeki numuneye benzer bir dönüşüm olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebi ilk olarak ortaya çıkan $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ yapıdaki beyaz elyaf malzemenin 1400 $^\circ\text{C}$ 'de daha kararlı haldeki $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ yapıya dönüşmesi olarak yorumlanmıştır. Çünkü $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'den $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e dönüşüm için ideal sıcaklık 1300-1350 $^\circ\text{C}$ aralığıdır [Sarin (1988)]. Kayık içerisindeki numunelerin XRD ve SEM-EDX sonuçlarına bakıldığında ise hiçbir şekilde magnezyuma raslanılmamıştır. Buradan 1400 $^\circ\text{C}$ 'de kayık içerisindeki enstatit yapının tamamen bozunup magnezyumun buharlaşarak ortamdaki geçen azot gazıyla birlikte fırın dışına atıldığı, kalan yapının (SiO_2) ise tamamen nitrülendiği anlaşılmaktadır. Literatürdeki benzer çalışmalarda belirtildiği gibi Si_3N_4 üretiminde en uygun sıcaklık 1400 $^\circ\text{C}$ 'dir [Zang ve Cannon (1984)]. Analiz sonuçlarına göre kayık içinde meydana gelen dönüşümün yaklaşık %85'i $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ yapıdadır ve 1-5 μm taban ve 5-10 μm arası uzunlukta altıgen bloklar halinde bir morfolojiye sahiptir (Şekil 9).



Normal olarak bu şartlarda kayıklar içerisindeki dönüşüm numunenin yaklaşık %90 α , %10 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ şeklinde olması gerekir. Ancak bu uygulamada α yerine $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ dönüşümünün sebebi sepiyolit içinde yer alan CaO , Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O ve MgO gibi oksitlerin aralarında yapmış oldukları ötektik reaksiyon

sonucu oluşan sıvı fazdır. İlk başta α yapıda oluşan Si_3N_4 yapı sıvı fazın etkisi altında kısa sürede β - Si_3N_4 'e dönüşmektedir [Peck ve ark. (1994)].

Sonuç olarak sepiyolitten KTİN ile Si_3N_4 elde ederken iki farklı dönüşüm mekanizmasının çalıştığı böylece 1400 °C'de yaklaşık olarak kayıkların içinde ve dışında olmak üzere toplam % 25 nispetinde α - Si_3N_4 ve kayıkların içerisindeki % 75 β - Si_3N_4 'den ibaret karışım halde seramik toz üretilebileceği görülmüştür. Eğer ilk başta kullanılan sepiyolit içerisindeki oksitlerin miktarı daha da azaltılabilirse α %'si daha fazla Si_3N_4 seramik toz üretilebilir.

Yapılan pek çok çalışmada seramik parçaların imalinde başlangıçta % 100'e yakın α - Si_3N_4 toz kullanılmakta olup sinterleme anında α - Si_3N_4 β - Si_3N_4 'e dönüşmektedir. Hirosaki ve ark. (1993) seramik parçaların imalinde uygun sinterleme sıcaklığı ve süresi seçildiğinde başlangıçta α - Si_3N_4 yerine β - Si_3N_4 tozu kullanarak teorik yoğunluğun %99.1'i kadar yoğunlukta ve daha yüksek kırılma tokluklarında seramik parçalar elde edilebileceğini

göstermişlerdir. Seramik parçaların imalinde tozun belli oranlarda α ve β şeklinde karışım halde olması seramik parçanın presleme sonrası ve sinterleme öncesi ham mukavemetini artıracaktır. Çünkü iki farklı morfolojideki α ve β - Si_3N_4 mukavemet açısından bir kompozit malzeme davranışı sergileyecektir. Sinterleme öncesinde blok malzemenin belli bir yüzdesinin β - Si_3N_4 olmasından dolayı sinterleme anında bütün yapının α dan β 'ya dönüşümü daha hızlı ve daha kısa sürede olacaktır. Sinterleme süresinin kısa olması yapıdaki istenmeyen tane büyümelerini önleyecektir. Sinterleme sonunda ise seramik parçada başlangıç tozunda mevcut olan β - Si_3N_4 çubuksu morfolojisini büyük oranda korurken kalan yapıyı α - Si_3N_4 den β - Si_3N_4 'e dönüştürerek daha küçük taneli yapı oluşturacaktır. Bu da nihai ürünün kırılma mukavemetini artıracaktır. Bu çalışmanın ikinci aşaması olarak üretilen seramik tozlardan blok halde seramik parçalar elde edilip mekanik özelliklerinden test edilmesi hedeflenmektedir.

Kaynaklar

- Ziegler, G., Heinrich, J., Wötting, G., "Relationship between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride", *Journal of Materials Science*, 22, 3041-3086, 1987.
- Herrmann, M., Boberski, C., Michael, G., Putzky, G., "Redistribution of the liquid phase during sintering of silicon nitride", *Journal of Materials Science Letters*, 12, 1641-1643, 1993.
- Hayashi, T., Munakata, H., Suzuki, H., "Pressureless sintering of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Al_2O_3 ", *Journal of Materials Science*, 21, 3501-3508, 1986.
- Chang Zhang, S., Roger Cannon, W., "Preparation of Silicon Nitride from Silica", *Journal of the American Ceramic Society*, 67, 691-695, 1984.
- Segal, D.L., "A Review of Preparative Routes to Silicon Nitride Powders", *British Ceramic Transaction*, 85, 184-187, 1986.
- Perera, D. S., "Conversion of precipitated silica from geothermal water to silicon nitride", *Journal of Materials Science*, 22, 2411-2415, 1987.
- Jennings, M. H., Dalglish, B. J., Pratt, P. L., "Reactions between silicon and nitrogen", *Journal of Materials Science*, 23, 2573-2583, 1988.
- Jong, B. W., Slavens, G. J., Traut, D. E., "Synthesis of silicon and silicon nitride powders by vapour-phase reaction", *Journal of Materials Science*, 27, 6086-6090, 1992.
- Ramesh, P. D., Rao, K. J., "Carbothermal reduction and nitridation reaction of SiO_x and preoxidized SiO_x : Formation of α - Si_3N_4 fibers", *Materials Research Society*, 9, 330-2340, 1994.
- Umebayashi, S., Kobayashi, K., " β - Si_3N_4 solid solution prepared from volcanic ash and Al powder in N_2 ", *Journal of the American Ceramic Society*, 58, 9-10, 1975.
- Sugahara, Y., Hiraiwa, H., Kuroda, K., "Nitride formation by the carbothermal reduction of zeolite-polyacrylonitrile inclusion compound", 23, 3181-3186, 1988.
- Higgins, I., Hendry, A., "Production of β -Sialon by Carbothermal Reduction of Kaolinite", *British Ceramic Transaction*, 85, 161-166, 1986.
- Sugahara, Y., Kuroda, K., Kato, C., "Synthesis of β -Sialon from a Montmorillonite-Polyacrylonitrile Intercalation Compound by Carbothermal Reduction", *Communications of the American Ceramic Society*, C-247-248, 1984.
- Kiyorhiro, T., Otsuka, R., "Dehydration mechanism of bound water in sepiolite", *Thermochimica Acta*, 147, 127-138, 1989.
- Ünal, H. İ., Erdoğan, B., "The use of sepiolite for decolorization of sugar juice", *Applied Clay Science*, 12, 419-429, 1988.

Arık, H., Kadir, S., Sarıtaş, S., “Kahverengi Sepiyolitinin Sıcaklığa Bağlı Olarak Dönüşümlerinin ve Re-frakterlik Özelliğinin Araştırılması”, Tr. Journal of Engineering and Environmental Sciences, 20, 233-244, 1996.

Sarıkaya, Y., Biçer, N., Biçer, C., “Isıl Aktivasyonun Dolomitli Bir Sepiyolitinin Adsorplama Özellikleri Üzerine Etkisi”, III. Ulusal Kil Sempozyumu, 221-227, 1987, Ankara.

Sarm, V. K., “On the α -to- β Phase Transformation in

Silicon Nitride”, Materials Science and Engineering, A105/106, 151-159, 1988.

Peck, D. H., Kim, J. Y., Choi, S. W., “Effect of impurities on the formations of silicon nitride by carbothermal reduction-nitridation of fine hydrated silica powders”, Key Engineering Materials, 89-91, 15-18, 1994.

Hirosaki, N., Akimune, Y., Mitomo, M., “Effect of Grain Growth of β -Silicon Nitride on Strength, Weibull Modulus, and Fracture Toughness”, Journal of the American Ceramic Society, 76, 1892-1894, 1993.