

Magnezyum-Yitriyum-Florür Katkı Sistemiyle Silisyum Nitrür Tozlarının Sinterlenmesi

*¹Fatih Çalışkan ve ¹Zafer Tatlı

¹Sakarya Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya, TÜRKİYE

Özet

Son yıllarda yoğun olarak çalışılan ileri teknoloji seramiklerinden birisi olan silisyum nitrür, yüksek mekanik ve termal özellikleri sebebiyle gittikçe artan bir ilgi çekmektedir. Kırılma tokluğu ve termal şok özellikleri ise öne çıkan yönleridir. Bu çalışmada yitriyum ve florür katkıları oksit sisteme birleştirilerek oluşturulan katkı sistemiyle Si_3N_4 tozları yoğunlaştırılması başarılmıştır. Üretilen numuneler XRD, SEM ve yoğunluk ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Geleneksel oksit sisteminin kısmi modifikasyonu ile sıvı faz sinterleme sisteminde önemli iyileşmeler tespit edilmiştir. Sıvı faz oluşumu yaklaşık $100^{\circ}C$ daha düşük sıcaklıklara çekilmiştir. Y_2O_3 - MgF_2 sıvı faz sistemiyle daha yüksek $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü oranı ve daha yüksek yoğunlaşma verimliliği ($1700^{\circ}C$ 'de 60dk, $3.14 g.cm^{-3}$) elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Basıncısız sinterleme, silisyum nitrür, yitriya, florür

1. Giriş

Silisyum ve azotlu bir bileşik olan Si_3N_4 güçlü kovalent bağları sebebiyle geniş bir kullanım alanına hitap etmektedir. Refrakterlik özellikleri, sertlik, kırılma tokluğu, termal şok dayanımı, kimyasal dayanımı öne çıkan bazı özellikleridir. Kullanım potansiyeli gün geçtikçe genişleyen Si_3N_4 seramikleri kesici takımdan rulman sistemlerine kadar geniş bir yelpazede teknolojik ürün olarak kullanım imkânı bulmaktadır [1-4].

Si_3N_4 üretim yöntemleri temelde sıvı faz sinterleme üzerine kuruludur. Sinterlenen bir parçanın yoğunluk değeri ise beklenen mekanik özellikleri ne denli ulaşılabildiğinin de bir göstergesidir. Genelde Si_3N_4 tozlarının sinterlenmesinde SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 gibi oksitler ayrıca birçok nadir toprak elementi tek olarak veya bir arada kullanılarak yüksek yoğunluklu parçalar üretilmeye çalışılmaktadır [4-6].

Silisyum nitrür seramikleri konvensiyonel olarak alfa silisyum nitrür tozlarının önceden dizayn edilen sinterlemeyi kolaylaştırıcı oksit karışımıyla mekanik yöntemle karıştırılarak hazırlanmaktadır. En çok kullanılan bazı katkı sistemlerinden bazıları SiO_2 - Al_2O_3 , SiO_2 - MgO , SiO_2 - Y_2O_3 sistemleridir [1,7,8].

Bu çalışmada, silisyum nitrürün yoğunlaştırılması için Y_2O_3 ve Florür katkılarının sıvı faz sisteminde bir araya getirilerek yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen üretim şartları önemli ölçüde

iyileştirilmesini hedeflemektedir. Y_2O_3 , SiO_2 , MgF_2 ve MgO katkıları faz diyagramlarına göre çeşitli oranlarda bir araya getirilerek oksit katkı oranları belirlenmiştir.

2. Deneysel Çalışmalar

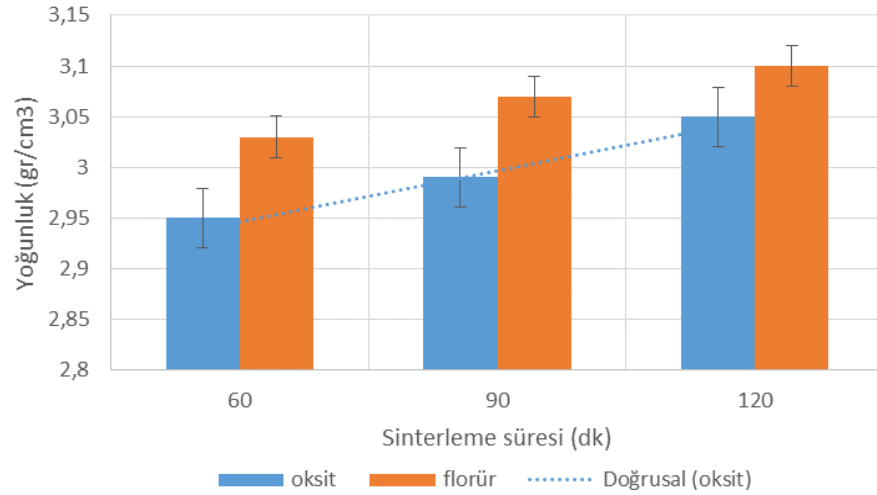
Yapılan çalışmada, yüksek safiyetli α - Si_3N_4 tozu (99.9% SN E10, UBE Endüstri, Japonya), magnezyum oksit (BDH Kimyasalları), yitrium oksit (H. C. Starck-Berlin) ve Magnezyum florür (Sigma Aldrich) hammaddeleri kullanılmıştır. Karşılaştırma yapmak için sadece oksit katkı kullanılan sistem ve florür ile modifiye edilmiş oksit katkı sistemleri olmak üzere iki farklı toz karışım sistemi kullanılmıştır. %5 Y_2O_3 + %5 MgF_2 ve %5 Y_2O_3 + %5 MgO şeklinde iki kompozisyon üzerinde çalışılmıştır. Tozlar öncelikle seramik bilyalar yardımıyla bilyalı değirmende bir gün süreyle alkol içerisinde karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Daha sonra bilyalar karışımdan süzülerek ayrıştırılmıştır. Karışımın içerdiği alkol ise ratory evaporator cihazında 1 saat süreyle çalışılması sonucu uzaklaştırılmıştır. Etüv fırınında kurutulan tozlar 12mm çaplı çelik kalıplarda preslenmiş, elde ham numuneler CIP cihazıyla yoğunluk arttırma işlemi yapılmıştır. Ham numuneler 1650°C ve 1700°C'lerde basınçsız yüksek sıcaklık grafit fırınında yüksek safiyetli azot gazı akışı altında sinterlenerek yoğunlaştırılmıştır. Arşimet prensibine göre sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri ölçülmüştür. XRD analiz metoduyla sinterlenmiş ürünler faz içerikleri açısından karakterize edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ile ürünlerin mikroyapıları, yoğunlaşma durumları, porozite şekil ve dağılımları incelenmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

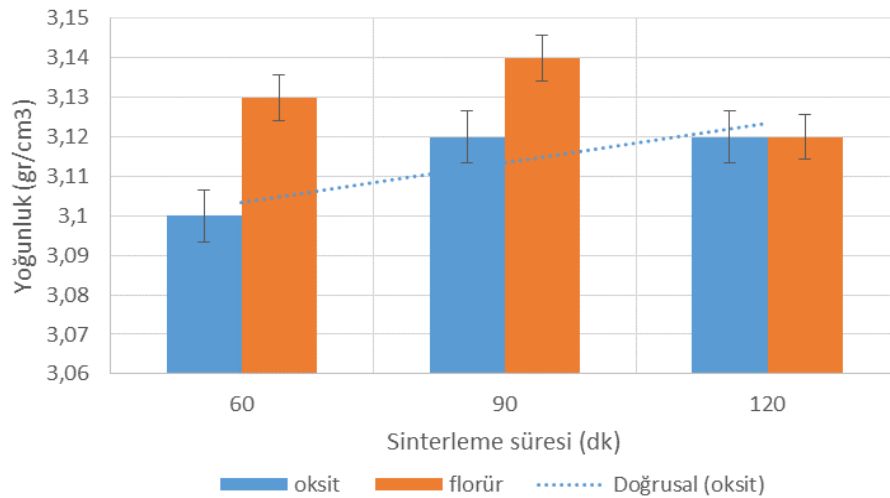
3.1. Yoğunluk Sonuçları

%5 Y_2O_3 + %5 MgF_2 ve %5 Y_2O_3 + %5 MgO içeren silisyum nitrür karışımları 1650°C ve 1700°C'de 60-90-120dk sürelerde sinterlenerek elde edilen yoğunluk sonuçları Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmiştir. Yoğunluk sonuçları incelendiğinde genel olarak sıcaklık ve zaman artışıyla yoğunluklarda artış görülmüştür. Ancak yüksek sıcaklık ve uzayan sinterleme sürelerinde ise yoğunluklarda az miktarda düşüş eğilimi görülmüştür. Bu düşüş sıvı faz içerisindeki bazı gaz fazındaki bileşikler ve elementlerin uzaklaşmaları sebebiyledir (SiO ve Mg). En yüksek yoğunluk değerleri 3.14 g/cm³ (1700°C 60dk) olarak Y_2O_3 - SiO_2 - MgF_2 ile oluşan sıvı faz mekanizmasının daha verimli çalışması sonucu elde edilmiştir. En düşük yoğunluk değeri Y_2O_3 - SiO_2 - MgO (1650°C 60dk) katkı sistemi ile 2.95 g/cm³ olarak elde edilmiştir. Florür katkısının yoğunlaşma verimliliğinin arttırılmasındaki en büyük etkisi, sıvı faz oluşum sıcaklığını aşağı çekmesi ve sıvı fazın viskozitesini düşürerek ve hacmini arttırarak daha fazla sinterleme katkısının yaptığı etkiyi yapması olarak değerlendirilmiştir. Daha fazla alanı ıslatma imkanı bulan sıvı faz, yoğunlaşmayı

daha fazla alanda başlatmış olacaktır. Bilindiği gibi silisyum nitrür güçlü kovalent bağlı yapısı sebebiyle $<1800^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda sinterleyici katkı olmaksızın kendiliğinden yoğunlaşması mümkün olmamaktadır. Böylece sadece mix oksit katkı sistemiyle sinterlenen numunelerle karşılaştırıldığında florür ile modifiye edilen sıvı faz sistemiyle sinterlenen numunelerden daha hızlı ve daha kısa sürede daha etkin bir yoğunlaşma başarılabilmiştir.



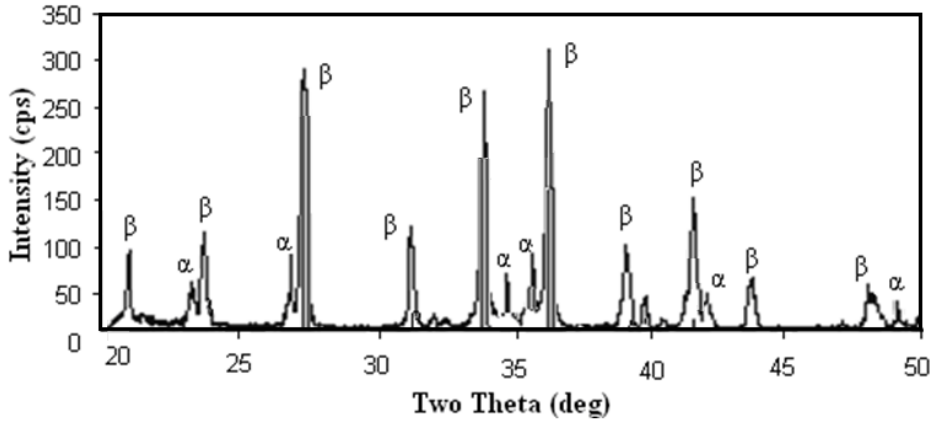
Şekil 1. Sinterlenen numunelerin sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olarak 1650°C 'deki yoğunluk sonuçlarının



Şekil 2. Sinterlenen numunelerin sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olarak 1700°C 'deki yoğunluk sonuçlarının

3.2. XRD Analizi

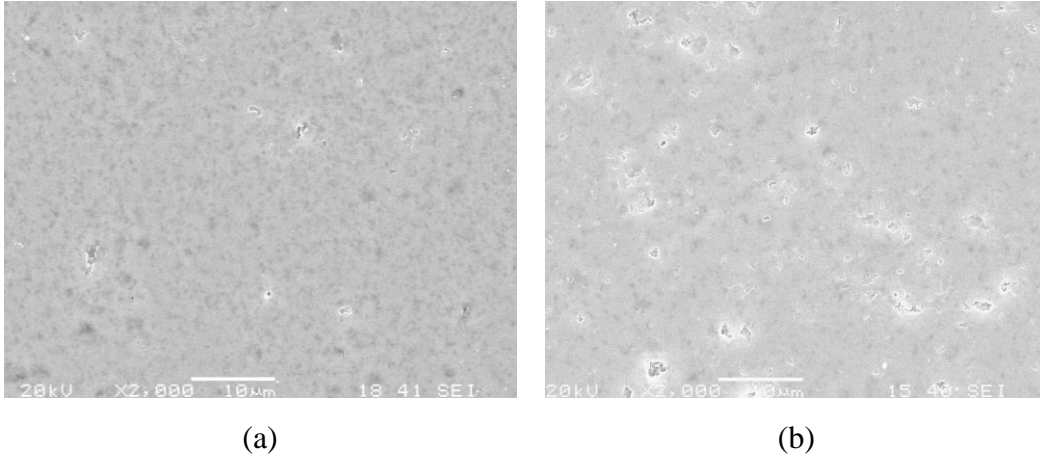
Silisyum nitrür sinterlendikten sonra oluşan fazların ve faz dönüşümlerin tespit edilmesi için X-Ray kırınım analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir. Analiz sonuçlarından da görüleceği üzere önemli ölçüde alfa fazından beta fazına dönüşüm tamamlanmış durumda olup az miktarda kalıntı alfa fazı mevcuttur. Basıncsız sinterleme ile yoğunlaşma ve dönüşüm için 1800C'nin üzerindeki sıcaklıklar gerekirken modifiye edilmiş yeni katkı sistemiyle 1700°C'de neredeyse 100% $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü tamamlanmış bir ürün elde edilmesi mümkün olduğu görülmektedir.



Şekil 3. 1700°C'de 60dk süreyle basıncsız sinterlemeyle üretilen numunenin X-Ray analizi

3.3. Mikroyapısal Analizler

Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Arşimet prensibiyle ölçülerek yoğunluk sonuçları kısmında verilmiş ve tartışılmıştı. Numunelerin yoğunluk durumları önemli bir kriterdir. Ancak numune içerisindeki ıslanmadan kalan ve yoğunlaşamayan kısımların incelenmesi de önemli bir husustur. Taramalı elektron mikroskobu yardımıyla mikroyapıdaki porozitelerin miktarı, şekli ve dağılımı incelenmiştir. Porozitelerin dağılmış ve küçük olması yuvarlak kesitlerde dağılmış olmasının porozitenin nihai malzemenin mekanik özelliklere etkisini minimize ettiği bilinmektedir. Şekil 4'te ki SEM resimlerinde florür ve oksit katkılı sistemlerle üretilmiş numunelerin mikroyapıları görülmektedir. Florür katkılı numunede poroz bölgelerin daha az olduğu ve sıvı faz tarafından daha fazla bölgenin ıslatıldığı ortaya çıkmıştır. Böylece Arşimet prensibiyle ölçülen yoğunluk sonuçları da desteklenmiştir.



Şekil 4. a) Florür katkılı b) Oksit katkılı sistemde 1700°C’de 60 dak. sinterlenmiş numunelerin SEM resimleri

4. Genel Sonuçlar

Mevcut çalışmada elde edilen sonuçlara göre florür katkısıyla modifiye edilen yitriyalı sıvı fazın, sadece oksit katkılı sıvı faz sistemine göre daha etkili olduğu görülmüştür. Florür katkı sistemiyle tüm sıcaklık ve zaman şartlarında oksit katkı sistemine göre daha yüksek yoğunluk değerleri başarılmıştır. Daha düşük sıcaklıklarda yoğunlaşmak mümkün olmakla birlikte faz dönüşümü de eş zamanlı gerçekleştiği XRD sonucuyla kanıtlanmıştır. Ortamdan basınç olmaması sebebiyle yüksek sıcaklıklarda uzayan sinterleme süreleri yapıdan element ve/veya bileşik (SiO, Mg vb) kayıpları gerçekleşmesine sebep olmuştur. Ancak sinterleme sıcaklığının florür sistemiyle 100°C kadar aşağı çekilmesi ile bu kayıpta minimize edilmiştir. Sonuç olarak silisyum nitrürün basınçsız şartlarda sinterlemesi ve beta faz dönüşümü daha yüksek verimlilikle daha düşük sıcaklıklarda (1700°C’de 60dk, 3.14 g.cm⁻³) başarılabilmektedir.

Kaynaklar

- [1] S. Hampshire, Silicon nitride ceramics—review of structure, processing and properties. J. Achiev. Mater. Man. Eng. 24(1),43–50 (2007)
- [2] Lange, F. F., The sophistication of ceramic science through silicon nitride studies. J. Ceram. Soc. Jpn., 2006, 114, 873–879.
- [3] K.H. Jack, Nitrogen ceramics for engine applications. Mater. Sci.Forum 255, 325–326 (2000)

- [4] N. Kawai, T. Kotani, Y. Kakimoto, E. Sato, Fracture behavior of silicon nitride ceramics under combined compression torsion stresses analyzed by multiaxial fracture statistics. *J. Eur. Ceram.Soc.* 31(9), 1827–1833 (2011)
- [5] Riley, F. L., Silicon nitride and related materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, 83(2), 245–265
- [6] Hampshire, S., Silicon Nitride Ceramics, *Materials Science Forum*, 606 (2009) 27-41
- [7] Nakatania, M., Andob, K., and Houjou, K., Oxidation behaviour of Si₃N₄/Y₂O₃ system ceramics and effect of crack-healing treatment on oxidation, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (6), 2008, 1251-1257
- [8] Huang, Z. K. and Tien, T. Y., Solid–liquid reaction in the Si₃N₄–AlN–Y₂O₃ system. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996) 1717-1719.
- [9] Lange, F.F., Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 3-11.
- [10] Lange, F.F., Relation Between Strength, Fracture Energy and Microstructure of Hot-Pressed Silicon Nitride, *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (1973), 518-522