

İleri Teknoloji Seramik Tozlarının Üretiminde bir Sentezleme Yöntemi

A Method in Synthesising Advanced Ceramic Powders

Ali Osman Kurt

Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya
Sakarya University, Department of Metallurgy and Materials Engineerin, Sakarya

ÖZET

Doğal minerallerin karbotermal indirgenme ve nitrürleme prosesi ticari olarak kullanılmasa da; esas olarak ileri teknoloji seramik tozlarının sentezlenmesinde yaygın uygulanması olan bir yöntemdir. Bu çalışmada bu tekniğin kullanım potansiyeli, güncel ve önceki çalışmaların ışığı altında vurgulanmaktadır. Bu teknik ile üretilen tozların saflık düzeyleri açısından sorgulanabilir oldukları bilinmektedir. Bu nedenle, bu tozlar düşük sıcaklık uygulamalarında başarı ile kullanılabilirler. Diğer bir ifade ile hammaddeden ve/veya indirgeyici ortamdan gelen bazı küçük miktarlardaki oksit katışıklıkları düşük sıcaklık ötektikleri oluşturabileceğinden bu tozlardan elde edilecek nihai ürünlerin yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımı sorun olabilmektedir. Ancak, reaksiyon bileşimleri ve tepkime şartları titizlikle kontrol edildiğinde yüksek kalitede teknoloji seramik tozlarının üretilmesi mümkündür.

Kilit Sözcükler: Killer; Kılçıklar, Nitrür'ler, Karbotermal, Toz-katı hal tepkimeleri

1. GİRİŞ

1.1. Seramik toz üretimi

Şu anda kullanılabilen birçok seramik toz üretim yöntemi vardır ve halen ticari toz üretiminde bunların sadece bazıları kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerin çoğu laboratuvar ölçeğinde veya düşük üretim hızlarında kullanılmakta olup sanayi uygulamalarında yer bulmamıştır. Bugüne kadar Si_3N_4 tozlarının sentezlenmesi için bir çok teknik araştırılmıştır. Bunlar, saf silisyum tozunun doğrudan nitrürasyonu [1, 2], buhar-fazı tepkimeleri [3], sıvı-fazı tepkimeleri [4], lazer sentezi [5], mikrodalga sentezi [6] ve karbotermal indirgeme-nitrürleme prosesisidir [7-11]. Bunların ilk üçü ticari olarak kullanılırken; diğerleri küçük ölçekli veya laboratuvar üretimlerinden öteye gitmemiştir. Bu teknikler arasında nitrojen tabanlı atmosferde bir indirgeme

ABSTRACT

Carbothermal reduction and nitridation process of natural minerals, if not a commercially performed one but literally, is a well-exercised method of synthesising advanced ceramic powders. In this paper, a potential of using such technique is highlighted in the light of the current and previous works. It was pointed out that powders produced with this technique are questionable in terms of their purity level. However, they could be successfully used in the areas of low temperature applications; because the indigenous oxide impurities, coming from raw materials and/or reducing atmosphere are important when the final product is to be used at elevated temperatures where low melting eutectics could form. With a carefully controlled constituents and reaction conditions, powders of high-grade ceramic materials could be synthesized.

Keywords: Clays; Whiskers; Nitrides; Carbothermal; Powders-solid state reactions

1. INTRODUCTION

1.1. Ceramic powder production

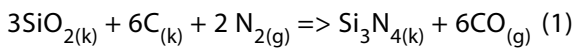
There are many techniques of ceramic powder synthesis available now and currently only some of them are being used for commercial powder production. Most of them however are in a laboratory scale or in low production rate so that they have not been explored widely in industry. Several techniques have been explored in synthesizing Si_3N_4 powders. These are namely direct nitridation of pure silicon powder [1, 2], vapor-phase reactions [3], liquid-phase reactions [4], laser synthesis [5], microwave synthesis [6] and carbothermal reduction-nitridation process [7-11]. First three are commercially used whereas others did not progress further than a small scale or laboratory production. Among these techniques, the carbothermal reduction of SiO_2 (in the form of quartz or clay mineral) in the presence of a reducing agent in a nitrogen based atmosphere deserves much attention due to economic and potential of the mass powder production with readily available and cheap

ajanı varken uygulanan SiO₂'nin (kuvartz veya kil minerali şeklinde) karbotermal indirgenmesi kolayca ve ucuz bulunabilir hammaddeler ile kitle toz üretiminin ekonomisi ve potansiyelinden dolayı özel bir ilgiyi hak etmektedir. Saflık düzeyindeki bazı sınırlamaların dışında bu yöntem toz özellikleri açısından diğerleri ile kıyaslanabilir ve diğer yöntemlere nazaran en ucuz procestir.

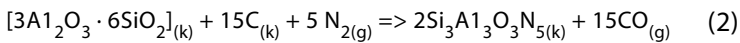
1.2. Karbotermal redüksiyon-nitrüleme metodu

Özellikle ucuz, kolayca bulunabilir toprak mineralleri kullanılarak yüksek teknoloji seramik tozlarının sentezlenmesinde karbotermal indirgeme-nitrüleme (CRN) adı verilen bu toz üretim tekniğinin potansiyel kullanımı olasılığının çok yüksek olduğu gösterilmiştir. CRN tekniği, oksit tabanlı doğal kil mineralleri (esas olarak Al-Mg-silikatları) ve ince kum / kuartz (SiO₂)'ye uygulanmaktadır. On yedinci yüzyıl sonlarında bile CRN prosesi üzerinde bir hayli delil bulunabiliyor idi ise de [10], bu teknik ticari olarak büyük miktarlarda toz üretildiği söylenemez. Literatürde esas olarak nitrür tabanlı seramik tozlarının sentezlenmesi için bir teknik olarak ilgili çalışmalardan bahsediliyor olsa da; bu teknik kullanılarak ticari olarak sentezlenmiş tozların kitle üretimi ve özelliklerini gösteren bilgilere rastlamak pek mümkün değildir. Bunu iki senaryo ile açıklamak mümkün olabilir; birincisi pazarlama kaygıları, ikincisi ise tekniğin sanayide hiç araştırılmamış olması olabilir. Her iki durumda da bu makale, yapısal uygulamalar ve diğer alanlarda istenilen özelliklere sahip ileri teknoloji seramik tozlarının kolayca ve maliyet etkin şekilde üretimi için bu yöntemin kullanım potansiyelini vurgulamayı hedeflemektedir.

CRN tekniği, eşzamanlı olarak oksit(ler)in indirgenmesine ve aşağıdaki basit kimyasal tepkimelerle atmosfer kontrollü bir ortamda termal aktivasyon ile ince tozlar halinde seramik bileşimler oluşturmak üzere nitrojenin sistemdeki kalıntılar ile tepkimeye girmesine dayanmaktadır: Si₃N₄ oluşması için;



ve SiAlON oluşması için;



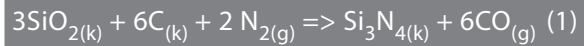
Ancak, bu tepkime, bir atmosfer basınç altında sonuçlanana kadar birkaç ara aşamadan geçmektedir. Denklem 1'de silika quartz formundadır veya sentetik silika olarak procesten geçmiştir. Bunun yerine, CRN prosesinde yararlı olduğu görülen çok yüksek spesifik yüzey alanına sahip sepiolit gibi bazı kil mineralleri de saflaştırma sonrasında SiO₂ kaynağı amaçlı kullanılabilir [7-8]. Yerel ulusal hammadde kaynakları kullanılarak Si₃N₄ ve SiAlON seramik tozlarının üretimi konusunda literatürde bulunan çeşitli ciddi araştırmalar bu ülkede mevcut bilimsel birikim ve kaynaklar açısından düzeyin potansiyelini göstermektedir [12-18].

starting materials. With some limitations in purity level, the technique is comparable to others in terms of powder specifications and least expensive process compared to other techniques.

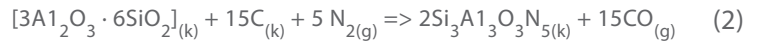
1.2. Carbothermal reduction-nitridation method

In this study, it is demonstrated that the potential use of a powder production technique called carbothermal reduction-nitridation (CRN) in synthesising high-tech ceramic powders especially using cheap, readily available earth minerals is very high. The CRN technique is applied to the oxide based natural clay minerals (mainly Al-Mg-silicates) and fine sand / quartz (SiO₂). Although many data could be found about the CRN process as early as the end of the XVII Century [10], it is hardly found such powders in huge quantities commercially referred being produced by this technique. Although much work was reported in literature on this technique that for synthesising mainly nitride based ceramic powders, there is hardly any source of information found in literature demonstrating mass production and properties of the powders synthesized commercially using such technique. There could be two main scenarios to explain this; it is because of the marketing concerns or the technique is not being explored by the industry at all. In either case, this paper aims to highlight the potential of using such technique to synthesise easily and cost effectively ceramic powders with requisite properties for use in structural and other areas of applications.

The CRN technique is based on the simultaneous reduction of the oxide(s) and the reaction of the nitrogen with remainings in the system to form ceramic compounds in the form of fine powders with the aim of thermal activation in a controlled environment following the simple chemical reactions: for Si₃N₄ formation;



and for the formation of SiAlON



However, these reaction proceeds with several intermediate steps before finalising in an atmospheric pressure. In Equation 1, silica is in the form of as-received quartz or processed like synthetic silica. Alternatively, some of the clay minerals such as sepiolite could also be used after purification as a source for SiO₂, since clay minerals provide very high specific surface area, which was found beneficial in CRN process [7-8]. A number of serious research works, found in literature for the production of Si₃N₄ and SiAlON ceramic powders using local-national resources of raw materials, show the potential of the level in terms of the both scientific knowledge and sources available in this country [12-18].

The commercial method of synthesising Si₃N₄ is called imide decomposition method, which is

Si_3N_4 'ün sentezlenmesinin ticari yöntemleri bir hidrotermal proses olan (sıvı-faz tepkimesi) imid dekompozisyon yöntemi ve silisyumun doğrudan nitrürasyonu [19]. Bu yöntemlerin her ikisi de ekonomik olarak uygun değildir ve yüksek saflıkta ara ürünler gerektirmektedir. Her ikisinde de üretilen tozların sentezlenmesi ve kristalizasyonu için yüksek sıcaklık uygulaması da gerekmektedir. Bu sentezleme yöntemlerinin alternatifleri ancak eğer üretim gereken toz özelliklerinden taviz verilmeden maliyet etkin olabiliyorsa kabul edilebilir. SiO_2 tabanlı hammaddelerin karbotermal indirgenme-nitrürleme, üretim aşamaları ve hammadde kullanımı açısından maliyet etkindir. Toz formundaki son ürünün istenilen özelliklerde elde edilmesi için üretim sürecinin her aşamasında sistem kolayca ayarlanabilir.

Bu çalışmada yukarıda vurgulanan ticari proseslere bir alternatif olarak kullanılabilecek olan CRN tekniğinin kullanım potansiyelini göstermek üzere örnek olarak Si_3N_4 ve türevlerinden olan SiAlON'un sentezi gösterilmiştir. CRN prosesi, düşük maliyeti ve quartz/kil mineralleri gibi hammaddeler ile katı formda indirgeme elemanının kolayca bulunması nedeniyle uygun bir yöntemdir.

1.3. Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerin kullanımı

Silisyum nitrür (Si_3N_4) ve SiAlON (Si_3N_4 ve Al_2O_3 katı eriyiği) seramikler, ileri teknoloji seramik malzemeler olarak kullanımları açısından gelecek vaat etmektedir. Bunun nedeni, bu malzemelerin özellikle yüksek sertlik, iyi termal ve korozyon dayanımı göstermesi ve yüksek sıcaklıklarda mukavemetlerini korumasıdır. Bunlar, türboşarz rotorları ve bujiler dahil (Şekil 1) [22] dökme demir ve süper alaşımların işlenmesi için [21] yüksek hızlı kesici alet uçlarından güneş bataryalarına kadar [20] değişen geniş bir kullanım aralığında uygulamalar için büyük miktarda üretilmektedir. Örneğin silisyum nitrür türboşarz rotorları, 1980'lerin sonlarından beri Japonya'da kullanılmaktadır.

Ancak, bu çalışmada tanımlanan yöntem kullanılarak sentezlenen tozlar; rulmanlar (Şekil 2), kesim maksatları, tekstil ipliklerinin kesilmesi, bıçaklar, ekleyiciler, sarma makineleri için emme boruları ve kalıntı makasları ve iplik kılavuzları ve ipliklerin oluşturulması ve düzeltilmesi gibi düşük sıcaklıktaki uygulamalar için parçaların yapılmasında da kullanılabilir. Sıhhi tesisat için sızdırmazlık ve regülatör diskleri ve saptırıcılar, CRN ile sentezlenen Si_3N_4 tozlarının kullanılabileceği diğer olası uygulama alanlarıdır. Sentetik SiO_2 ile başladığında ortaya çıkan Si_3N_4 tozları ile elde edilen ürünlerin saflık düzeyi çok yüksektir ve dolayısıyla iyi termal şok dayanımının ve dayanıklılığın temel istenilen özellikler olduğu termokupl kılıfları, koruma boruları, izolasyon boruları ve seramik küreler ve hadde astarlarında kullanılabilir. (Bkz. Bu çalışmada Bölüm 3.2)

a hydrothermal process (liquid-phase reaction), and direct nitridation of silicon [19]. Both of which are economically unfavourable and they require high purity intermediate products. In both cases, high temperature application is also required for synthesising and crystallisation of the powders produced. Alternative to such synthesising methods should only be welcomed if the production is cost-effective without sacrificing from the required powder specifications. Carbothermal reduction-nitridation of SiO_2 based raw materials is cost-effective in terms of the production steps and the use of raw materials. Final powder properties could easily be adjusted in each stage of the processing so that required powder specifications to be achieved.

In this paper, the synthesis of Si_3N_4 and its derivatives, i.e., SiAlONs, were given as an example to show the potential of the using such CRN technique which, could be an alternative to the commercial processes as highlighted above. CRN process is beneficial due to the low cost and readily available starting materials, i.e., quartz/clay minerals and reducing agent in discrete form.

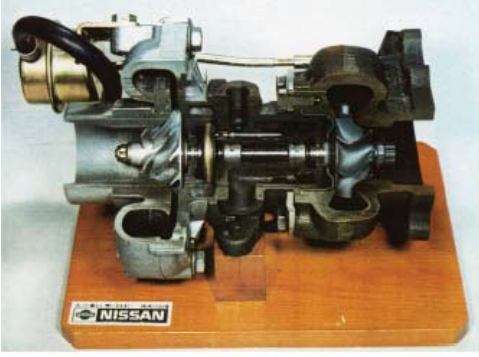
1.3. The use of Si_3N_4 and SiAlON ceramics

Silicon nitride (Si_3N_4) and SiAlON (solid solution of Si_3N_4 and Al_2O_3) ceramics are promisingly being used as advanced ceramic materials. This is because these materials characteristically exhibit high hardness, good thermal and corrosion resistance, and retention of strength at elevated temperatures. They have been produced in high volumes for applications in a wide range of areas ranging from solar cells [20] and for high-speed cutting tool inserts for machining cast iron and super-alloys [21] including turbocharger rotors and glow plugs (Fig. 1) [22]. Silicon nitride turbocharger rotors, for example, have been used in Japan since the late 1980s.

However, the powders synthesised using the method described in this paper could be used to make parts for those areas of low temperature applications such as, bearing balls (Fig. 2) and cutting purposes; cutting textile threads, cutting blades, splicer, suction tube and residual tread shears for winding machines and as well as for thread-guiding, forming and modifying yarns. Seal and regulator discs for sanitary fittings and diverters are other areas of possible applications where Si_3N_4 powders synthesised by CRN could be used. When it is started with synthetic SiO_2 , the resulting products of Si_3N_4 powders are very high in purity level and therefore they can be used in thermocouple tubes, protection tubes, insulating tubes as well as ceramic balls and mill linings, where good thermo-shock resistance and toughness are main properties to concern (See Section 3.2 in this paper).

2. MATERIALS AND METHOD

Processing parameters and conditions referred in the work for CRN process are given in Table 1. Due to



Şekil 1. Si_3N_4 seramik türboşarj rotorlar (a) ve dizel motor tapet'leri (sübab iticileri) (b) [22].

Fig. 1. Si_3N_4 ceramic turbocharger rotors (a), and tappets for diesel engines (cam followers) (b) [22].

Şekil 2. Si_3N_4 bilyeli rulmanlar. Fig.2. Si_3N_4 bearing balls.

2. MATERYAL ve METOD

CRN prosesi çalışmaları için kullanılan proses parametreleri ve koşulları Tablo 1'de verilmiştir. Bu yazı kapsamı dolayısıyla burada sadece en iyi uygulamalardan örnekler verilmiştir. Her bir proses parametresi ve kullanılan ham maddeler ile bunların üretilen toz ürünler üzerindeki etkileri konusunda daha fazla ayrıntı almak isteyenler, literatürdeki ilgili eserlere veya bu çalışmanın ilgili bölümüne başvurmalıdır [8, 9, 23-24].

Parametreler	Değerler
Sıcaklık (°C)	1300, 1325, 1350, 1400, 1425, 1475, 1500
N_2 -akış hızı (ml/dak.)	400, 600, 1000, 1400, 1800, 2000
Isınma hızı (°C/saat)	150, 300
Temel tepkenin ortalama büyüklüğü	-45 μm , -63 μm , -150+75 μm , -100 μm
İndirgeme ajanı parçacık ortalama büyüklüğü ve spesifik yüzey alanı (değerler braket'lerde verilmiştir, m^2/g)	5 μm (110), 30 μm (777), 70 μm (60)
Temel tepkenler	Kuartz 100, Kil 220 ve Kaolinit 63, Kale Maden A.Ş. (Çanakkale-TÜRKİYE). Sepiolite, Eskişehir'den (TÜRKİYE).
Çekirdekleyici	Ağ.%1-3 α - Si_3N_4 (NU10, TENMAT Ltd.)

Parameters	Values
Temperature (°C)	1300, 1325, 1350, 1400, 1425, 1475, 1500
N_2 -flow rate (ml/min)	400, 600, 1000, 1400, 1800, 2000
Heating rate (°C/h)	150, 300
Main reactant's mean size	-45 μm , -63 μm , -150+75 μm , -100 μm
Reducing agent particle mean size & specific surface area (values are given in brackets, m^2/g)	5 μm (110), 30 μm (777), 70 μm (60)
Main reactants	Quartz 100, Clay 220 and Kaolinite 63, from Kale Maden A.Ş. (Çanakkale-TURKIYE). Sepiolite from Eskişehir (TURKIYE).
Seeding material	1-3wt.% α - Si_3N_4 (NU10, TENMAT Ltd.)

Hammaddelerin yüksek saflık düzeyi ve yüksek spesifik yüzey alanı önemli olduğundan, başlangıç malzemeleri dikkatle seçilmeli ve CRN sonrasında ürün tozlarının seramiğin yapısal uygulamalarda veya diğer kullanımlardaki gereksinimleri ile tutarlı olmalıdır. Bileşenlerin iyi karışması için, sulu çamur kullanan ıslak yöntem uygundur; örneğin Si_3N_4 veya SiAlON tozlarının sentezi için kuartz (SiO_2 tepken olarak) veya kaolinitin (Al-Si-O tepken olarak) karbonla karışımı. Daha sonra ıslak karışım süzülür, kurutulur ve hafifçe öğütülerek bir sonraki aşamaya geçilir. Orada yüksek sıcaklıkta karbotermik tepkime, sürekli nitrojen gazı akışı altında gerçekleşir.

CRN prosesi için temel düzen Şekil 3'te gösterilmiştir. Şekil 4, tüm prosesin aşamalarını

the scope of this paper, only the best practices are given here for an example. Any parties interested in more details of each processing parameters and raw materials used and their effects on the products should refer to the relevant works reported in literature or on the appropriate part of this paper [8, 9, 23-24].

Since high purity level and high specific surface area of the raw materials are important, the starting materials should be selected carefully so that product

powders after CRN process may be consistent with the requirements of structural or other use of ceramic applications. For the intimate mixture of the components, i.e. quartz (as the SiO_2 reagent) or kaolinite (as the Al-Si-O reagent) with carbon for example for the synthesising of Si_3N_4 or SiAlON powders, respectively, the wet method using aqueous slurry fits well. The wet mixture then is filtered, dried and lightly grinded before taking it to the next stage where high temperature carbothermic reaction takes place under continuous flow of nitrogen gas.

The main setup is shown in Figure 3 for the CRN process. Figure 4 shows the stages for the whole process. Properties and quality of the final

product in the form of fine powders depend on which processing route taken in this flowchat (Fig. 2). For the sake of simplicity, the degree of conversion values were given for Si_3N_4 synthesis as; the amount of Si_3N_4 formed divided by the amount of SiO_2 present in the charged material and for the SiAlON synthesis as; the amount of SiAlON formed by the amount of sum of the SiO_2 plus Al_2O_3 present in the charged.

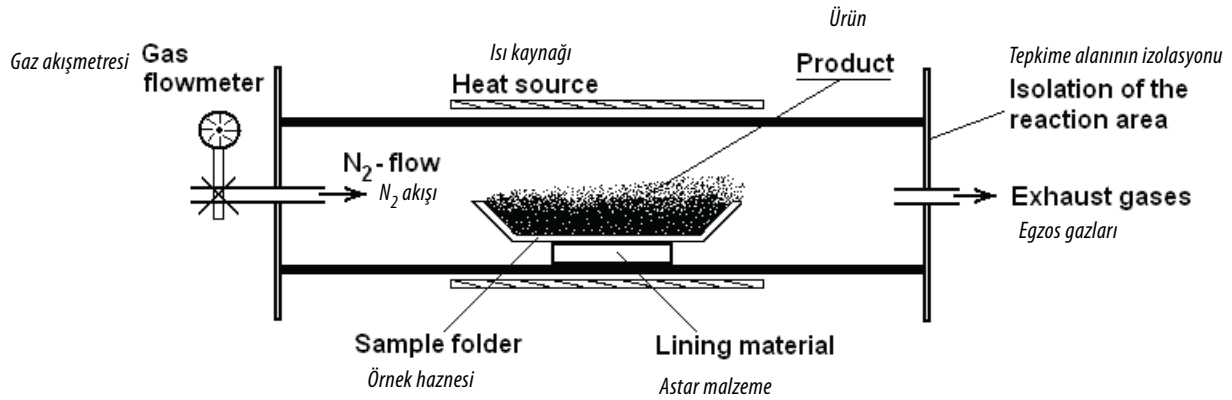
3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Carbothermal reduction and nitridation of natural minerals

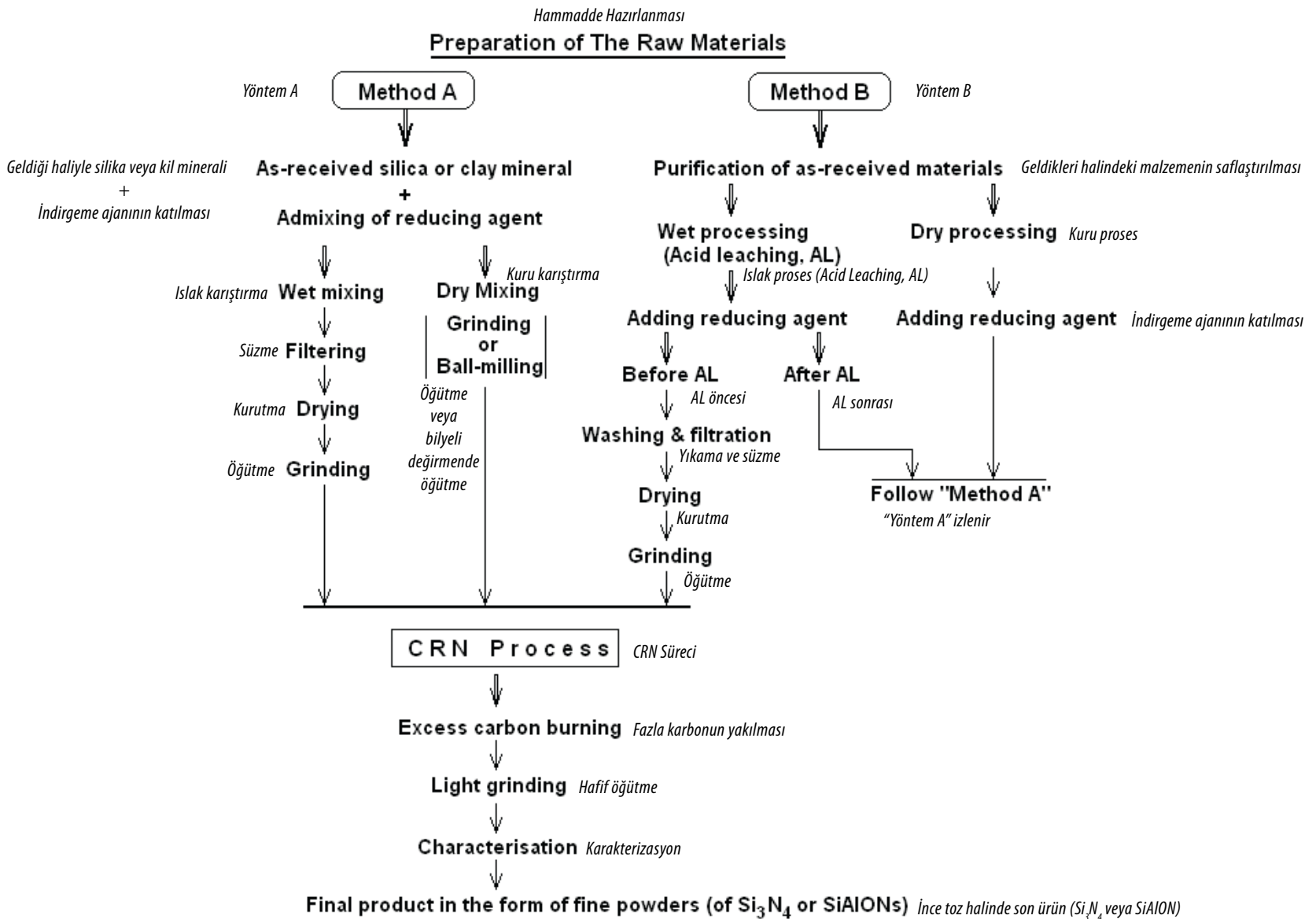
Each parameter given in Table 1 has had its own effect on the formation of final ceramic powders. Such as, increasing in temperature had strong

göstermektedir. İnce toz şeklinde son ürünün özellikleri ve kalitesi, bu akış şemasında hangi proses yönteminin kullanıldığına bağlıdır (Şekil 2). Basitleştirme amacıyla söylenebilir ki; Si_3N_4 sentezi için verilen dönüştürüm derecesi değerleri şöyledir: Oluşan Si_3N_4 tutarı bölü yüklenen malzemede SiO_2 tutarı. SiAlON sentezi için ise: Oluşan SiAlON tutarı bölü yüklenende mevcut SiO_2 artı Al_2O_3 toplamının tutarı.

influence on the product yield phase up to a certain limit, after which other phases rather than nitrides formed, such as silicon carbide. Increase in N_2 flow rate is favourable in increased formation of the product phases. Gas flow rate however should be kept at optimum level, above which sweeping of the intermediate phases in gaseous form may occur. When other variables were kept constant, specific surface area of the reducing agent was found to have



Şekil 3. CRN düzeninin şematik gösterimi / Figure 3. Schematic Presentation of the CRN setup.



Şekil 4. CRN tekniği için seramik toz hazırlığı proses akış şemaları / Figure 4. The process flow diagrams of the ceramic powder preparation for the CRN technique

3. SONUÇLAR VE İRDELEME

3.1. Doğal minerallerin karbotermal indirgenmesi ve nitrürleşmesi

Tablo 1'deki her bir parametrenin son ürün seramik tozların oluşmasında kendisine özel etkileri olmuştur. Örneğin, sıcaklığın belli bir sınıra kadar artırılması seramik toz üretim miktarına etkileri olmuş ancak daha yüksek değerlere çıkıldıkça silisyum karbür gibi nitrür dışındaki fazlar ortaya çıkmıştır. N_2 akış hızındaki artış ise son ürün seramik toz içerisinde arzu edilen fazlarının artışı lehine yarar sağlamaktadır. Ancak, gaz akış hızı optimum düzeyde tutulmalıdır aksi halde daha çok yüksek gaz akışı sistemde mevcut ara fazların süpürülerek atılmasına neden olacaktır. Diğer değişkenler sabit tutulduğunda, indirgeme ajanının spesifik yüzey alanının CRN prosesinde seramik toz faz formasyonu ve oluşması üzerinde önemli bir etki yaptığı görülmüştür.

3.2. CRN tekniğinin sınırları ve avantajları

Si (veya Si ve Al) ve karbonun (indirgeme ajan kaynağı olarak) hammadde olarak kullanımında Si_3N_4 ve SiAlON türü yapısal seramik uygulamaları için gerekli tozlarının sentezlenmesi için yüksek spesifik yüzey alanı ve saflık düzeyi gereklidir [25]. Kurt ve Davies [7,8], çalışmalarında Si_3N_4 hammadde kaynağı olarak Türkiye menşeli sepiolit kil mineralinin kullanımını ayrıntılı olarak incelemiştir. Geldiği halindeki mineralin hidrometalurjik saflaştırılması sonrasında Si_3N_4 tozlarının sentezlenmesi için çok yüksek spesifik yüzeyli sepiolitin (hidrate magnezyum silikat türü ince parçacıklı kil minerali) iyi bir başlama malzemesi olduğunu göstermişlerdir.

Teknolojik seramik hammaddesi kaynağı olarak doğal minerallerin kullanımının temel ve tek sınırlaması saflık düzeyleridir. Bu yöntemle elde edilen seramikler içerisinde mevcut safsızlıklar üretim sürecinden değil başlama ajanlarından ortaya çıkar. Bunlar esas olarak kalıntı karbon (ve karbon yüksek CRN sıcaklıklarında oluşan SiC'den gelir) göreceli olarak yüksek oksijen düzeyi ve bazı Al ve Mg atomlarıdır. Diğer katışıklıklar ppm düzeyinde olup, ticari kategori tozlarla kıyaslanabilir düzeydedir. Si_3N_4 üretimi için Al ve Mg yanında biraz oksijen gibi minör bileşenler sonraki sinterleme aşamasında kullanıldıklarından yararlıdır. Hammaddeden gelen Fe gibi minör veya çok küçük miktardaki elemanlar yapısal seramik uygulamalarında Si_3N_4 seramiklerinin kullanımında açısından bir sorun yaratmazlar. Çünkü bunlar herhangi bir kusura yol açmaksızın ürün içinde eşit şekilde dağılmış gözükmektedir. Ucuz hammaddelerden CRN prosesi kullanılarak sentezlenen tozların tipik morfolojileri Şekil 5'te gösterilmiştir. Sırasıyla Şekil 5 b ve d'de görüldüğü gibi, çeşitli morfolojili mikron altı büyüklükte tozlar eş eksenli yapıdan ince lifsi forma kadar üretilebilirler. CRN Tekniği ile üretilen tozların türünü proses parametreleri etkilemektedir. Toz morfolojisi, bunların büyüklükleri ve spesifik yüzey alanları

a substantial effect on the phase formation and the yield of the ceramic powder in the CRN process.

3.2. Limitation and advantages of CRN technique

In using of the raw materials as a source of Si (or Si and Al) with carbon (as a source of reducing agent), high specific surface area and purity level are essential in order to synthesise Si_3N_4 and SiAlON type ceramic powders for structural ceramic applications [25]. Kurt and Davies [7,8] explored in detail the use of Turkish origin sepiolite clay mineral for the source of Si_3N_4 raw material in their works. They showed that sepiolite (hydrated magnesium silicate type of fine-grained clay mineral) with very high specific surface area are provided good starting material for the synthesising Si_3N_4 powders after hydrometallurgical purification of the as-received mineral.

The main and only limitation of using natural minerals as a source of technological ceramic raw material is their purity level. The minor elements found in this method originate from the starting agents not from the process. These are mainly residual carbon (and carbon comes from SiC form at high CRN temperatures), relatively high oxygen level, some Al and Mg atoms. Other impurities are in ppm level and comparable with commercial grade powders. For producing Si_3N_4 , the minor constituents like that of Al and Mg along with some oxygen are beneficial since they are used in later stage of sintering. Minor or very small quantities of elements like Fe comes from the raw material (that causes risk in using Si_3N_4 ceramics in structural applications) had no trouble since they appear to be evenly distributed in the product causing no flaw effects. Typical morphologies of the powders synthesised using CRN process from cheap raw materials were shown in Figure 5. Submicron sized powders with various morphologies could be produced from equiaxed morphology to whiskers as seen in the Figure 5 b and d, respectively. Process parameters affect the type of the powders produced in CRN technique. Powder morphology, their size and specific surface area maybe adjusted so that the required powder properties are obtained by carefully controlling the process. It was observed and reported elsewhere in detail [7] that the type of reducing agent affects the yield, phase content and morphology of the powders in CRN process. An increase in specific surface area of the precursor resulted in increased reaction rate in CRN. Fine grain size, high specific surface area (up to $11.5 \text{ m}^2/\text{g}$) powders of mainly β - Si_3N_4 were obtained using polyacrylonitrile (PAN) as a carbon source. Silicon nitride whiskers of sub-micron thickness and hundreds micron in length were synthesised when PAN was replaced with discrete charcoal particles. Those whiskers in α - Si_3N_4 form were produced in very short time than reported earlier elsewhere [11]. The quantity of α -phase Si_3N_4 and B'-SiAlON increased by using carbon black with high specific surface area or using ball-milled fine charcoal powders as well as by carefully adjusting

prosesin titizlikle kontrolü sayesinde istenilen toz özelliklerinin elde edilmesi için ayarlanabilir. Literatürde ayrıntılı olarak [7] indirgeme ajanının türünün CRN prosesindeki tozların getirisi, faz içeriği ve morfolojisini etkilediği gözlemlenmiş ve rapor edilmiştir. Prekürsörün spesifik yüzey alanındaki artış, CRN'de tepkime hızının artmasına yol açmıştır. Bir karbon kaynağı olarak poliakronitril (PAN) kullanıldığında esas olarak β - Si_3N_4 tozları şeklinde ince parçacık büyüklüklü yüksek spesifik yüzey alanlı ($11.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ye kadar) tozları elde edilmiştir. Mikron altı kalınlıkta ve yüzlerce mikron uzunluğunda silisyum nitrür kılçıkları PAN'ın yerine odun kömürü tozu kullanıldığında sentezlenmiştir. Bu α - Si_3N_4 şeklindeki kılçıklar, literatürde belirtildiğinden çok daha kısa bir süre içinde oluşmuştur [11]. Yüksek spesifik yüzey alanlı karbon siyahı veya değirmen öğütmeli odun kömürü tozu kullanıldığında ve mineralin saflaştırılması ve prekürsörün karbotermal indirgenme-nitrülenmesi esnasında deney değişkenleri dikkatle ayarlandığında α -fazlı Si_3N_4 ve B'-SiAlON miktarı artmıştır.

Bu şekilde üretilen tozlar, başlangıç hammaddeleri içerisinde bulunan ve homojen olarak dağılmış kalıntı metal (Mg, Al) oksit fazlarından dolayı kolayca sinterlenebilir. Daha önce yüksek kalitede yapısal parçalar üretmek amacıyla CRN prosesi ile sentezlenen tozların ya basınçsız olarak [9] veya basınç altında yüksek yoğunluklara [25, 26] kolayca sinterlenebileceği bildirilmiştir. Natansohn [25], CRN prosesi ile üretilen Si_3N_4 'ün kolayca teorik yoğunluklara kadar sinterlenebileceğini (ağırlık olarak % 6 Y_2O_3 eklenerek) ve sinterlenen örneklerin yüksek mekanik mukavemet gösterdiğini göstermiştir. Kalıntı karbon, oksijen veya SiC veya ara $\text{M}_x\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{M}_x\text{O}_y\text{N}$ veya $\text{M}_x\text{O}_x\text{N}$ türü fazlar gibi diğer fazlar dolayısıyla CRN ile üretilen tozlara özel sinterleme prosedürü uygulamak gerekebilir. Bu ikincil fazlar herhangi bir sorun yaratmaz. Çünkü bunlar homojen olarak dağılmış in situ halde bulunur ve miktarları azdır. Kaldı ki aynı veya benzer sinterleme katkıları, Si_3N_4 ve SiC sistemleri için kullanılmaktadır. Az miktardaki oksijen içeriği, genellikle CRN prosesi sonrasında karbon fazlasının yandığında Si_3N_4 parçacıklarının yüzeyinde mevcut oksit fazı olarak ortaya çıkar. Bu, aynı zamanda, literatürde [27] bildirildiği gibi, Si_3N_4 parçacıklarının homojen sinterlemesinde de yararlıdır. Kurt ve Davies [9] herhangi bir katkı maddesi kullanmaksızın, saflaştırılmış sepiolit kil mineralinden CRN ile üretilen Si_3N_4 tozlarının yüksek sinterlenebilme derecesini göstermiştir.

İndirgeme ajanının türü ve parçacık büyüklüğü gibi onun birçok fiziko-kimyasal özellikleri ve kil/kuartz ile karışım koşulları CRN prosesi ile teknolojik seramik tozu üretimde önemli faktörlerdir. Örneğin parçacık morfolojisi, aynı proses koşulları altında değişik indirgeme ajanları kullanıldığında fark gösterir. Ayraçların karıştırılma yönteminin, seramik parçacıklarının oluşması ve getirisi üzerinde önemli bir etkisinin olduğu da görülmüştür [23].

the experimental variables during purification of the mineral and in carbothermal reduction-nitridation of the precursor.

Powders produced in this way are readily sinterable due to the homogeneously distributed residual metal (Mg, Al) oxide phases present in the starting reagents. It is previously reported that the powders synthesised by CRN process could be readily sintered either pressureless [9] or under pressures to high densities [25, 26] in order to produce high quality structural parts. Natansohn [25] demonstrated that Si_3N_4 produced by the CRN process could be sintered up to theoretical densities (with addition of 6 wt% Y_2O_3) and sintered samples exhibited high mechanical strength. Sintering procedure may be needed to adapt to the powder produced by CRN because of residual carbon, oxygen or some other phases, such as SiC or intermediate $\text{M}_x\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{M}_x\text{O}_y\text{N}$ or $\text{M}_x\text{O}_x\text{N}$ type phases. However, this does not exhibit any problem because they are homogeneously distributed, present in-situ form and they are minor in quantities. Subsequently, same or similar sintering additives are being used for Si_3N_4 and SiC systems. Small amount of oxygen content comes usually when the excess carbon is burned after CRN process as a surface oxide of Si_3N_4 particles. This is also beneficial in a homogenous sintering of the Si_3N_4 particles as reported in literature [27]. Kurt and Davies [9] demonstrated high sinterability of Si_3N_4 powders produced by the CRN of purified sepiolite clay mineral without using any additives.

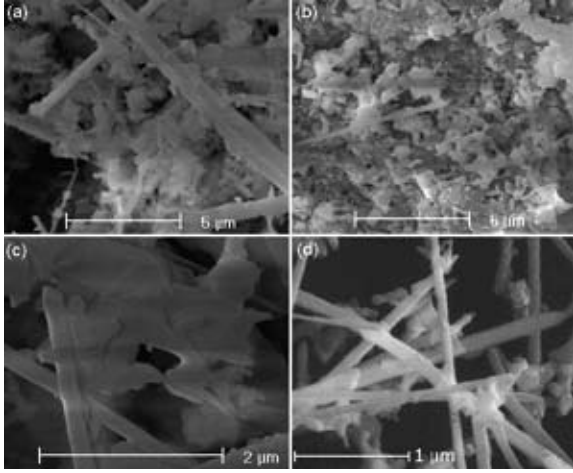
The type of reducing agent and its physicochemical properties, such as particle size along with its mixing conditions with clay/quartz are important factors in producing ceramic powders via CRN process. For example, particle morphology differs when using different reducing agents under the identical processing conditions. It was found that the way of mixing reactants also had profound effect on the formation and yield of ceramic particles [23].

The main expense of the CRN process is the high temperature input. Although in the current and previous works [7] the temperature was acceptably lowered up to 1400°C , these can be improved further. Currently, Si_3N_4 and SiAlON based advanced ceramics could be synthesised in fine powder form in high quality at 1400°C during 4 h reaction under $1000 \text{ ml}/\text{min}$ N_2 -flow rate by this technique. One of the important points where the research is now concentrating on is the making of the system further economic.

4. CONCLUSIONS

It can be concluded that advanced ceramics mainly Si_3N_4 and its derivatives such as SiAlON powders comparable in quality and economically feasible could be produced easily from widely available raw materials such as quartz and clay minerals by the carbothermal reduction and nitridation (CRN) process

CRN prosesinin en büyük maliyet unsuru, yüksek sıcaklık girdisidir. Mevcut ve önceki çalışmalarda [7] sıcaklık kabul edilebilir bir şekilde 1400°C'ye indirilmiş olsa da; bu, daha da geriye çekilebilir. Halen Si₃N₄ ve SiAlON tabanlı ileri teknoloji seramikleri, bu teknikle 1000ml/dak N₂-akış hızında 4 saatlik bir tepkime esnasında 1400°C'de yüksek kalitede ince toz halinde sentezlenebilir. Şu andaki araştırmaların odaklandığı önemli noktalardan biri, sistemin daha ekonomik hale getirilmesidir.



Şekil. 5. Kaolinit'in (a - 1475°C, 4 saat), kil (b - 1425°C, 4h), kuartz (c - 1500°C, 4h) ve sepiolit (d - 1400°C, 4 saat)'ten CRN prosesi ile sentezlenen β'-SiAlON (a & b) ve Si₃N₄ (c & d) seramik tozlarının parçacık büyüklükleri ve morfolojileri

Fig. 5. Particle size and morphologies of β'-SiAlON (a & b) and Si₃N₄ (c & d) ceramic powders synthesised by CRN process from kaolinite (a - 1475°C, 4h), clay (b - 1425°C, 4h), quartz (c - 1500°C, 4h) and sepiolite (d - 1400°C, 4h).

4. SONUÇLAR

İleri teknoloji seramiklerin esas olarak, Si₃N₄ ve türevlerinin kalite ve ekonomik olarak rantabl şekilde burada tanımlanan yöntem kullanılarak karbotermal indirgeme ve nitrüleme (CRN) prosesi ile kuartz ve kil mineralleri gibi bol miktarda bulunabilen hammaddelerden kolaylıkla üretilebileceği sonucuna varılabilir. Bu teknik basit ve kolaylıkla sanayide kesikli veya sürekli üretim sistemine adapte edilebilir. Ticari seramik tozu üretiminde CRN prosesinin kullanılmasındaki temel sorunlar, bunların başlangıç malzemelerinin yüksek saflık düzeyine erişmedeki zorlukları ve tepkimenin gerçekleştiği göreceli yüksek sıcaklıklardır. En iyi sonuçlar 1400°C ve 1500°C sıcaklık aralığında elde edilir. Seçici saflaştırma ile ve daha düşük tepkime sıcaklığı ve süresi kullanılarak ikincil fazın etkilerini minimize etmek için çalışmalar yapılmaktadır. Bunlardan ikincisi, CRN prosesinin yerine dinamik karbotermal indirgeme ve nitrüleme (DCRN) prosesi adı verilen ve halen geliştirilmekte olan bir proses kullanılması ile elde edilebilir.

Teşekkürler

Yazar, projeye sağladıkları mali destek için DPT'ye (TÜRKİYE Devlet Planlama Teşkilatı) teşekkürlerini bildirir (Kod. No. DPT-2003K120970). Hammadde sağlamadaki cömert destekleri için Kale Maden A.Ş. 'ye ayrıca; konu hakkındaki değerli görüşlerinden dolayı meslektaşları R. Yılmaz, A. Demir ve Z. Tatlı'ya teşekkür eder.

following the method described here. The technique is simple and easy to adapt in bunch and continuous production by the industry.

The main issues of CRN process in using commercial ceramic powder production are their inferiority in reaching high purity level of the starting materials and relatively high temperatures where the reaction takes place; the best practices are achieved between 1400°C and 1500°C temperature range (see Fig. 5 a-d). Further work is in progress to minimise the effect of secondary phase by the selective purification and lower the reaction temperature and time. The latter aim can be reached through replacing CRN process with the dynamic one called dynamic carbothermal reduction and nitridation (DCRN) process, which is under development.

Acknowledgments

The author is thankful to the DPT (State Planning Organisation of TÜRKİYE) for their financial support of the project (code DPT-2003K120970). His thank also goes to Kale Maden A. Ş. for their generous support in providing us with raw materials. Thanks to my colleagues, R. Yılmaz, A. Demir and Z. Tatlı for their valuable discussions on the subject.

Referanslar / References

- Jennings, H. M., Review on reactions between silicon and nitrogen. *J. Mater. Sci.*, 1983, 18, 951–967.
- Boyer, S. M. & Moulson, A. J., A mechanism for the nitridation of Fe-contaminated silicon. *J. Mater. Sci.*, 1978, 13, 1637–1646.
- Ziegenbalg, G., Breuela, U., Ebrecht, E., Holldorfa, H. & Brink, R., Synthesis of α-silicon nitride powder by gas-phase ammonolysis of CH₃SiCl₃. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21, (7), 947–958
- Qi, Y.X., Li, M.S., Wang, C.G., Bai, Y.J., Zhu, B. & Wang, Y.X., Low-temperature preparation of silicon nitride via chemical metathesis route. *Materials Letters*, 2004, 58, (26), 3345–3347
- Liang, Y., Zheng, F., Xian, Q. & Zhou, R., High-yield laser-synthesis of Si-based nanopowders. *Powder Technology*, 2003, 137, (1-2), 29–33.
- Schlemm, H., Maia, A., Rotha, S., Rotha, D., Baumgärtner, K. -M. & Muegge, H., Industrial large scale silicon nitride deposition on photovoltaic cells with linear microwave plasma sources. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 174-175, 208–211.
- Kurt, A. O. & Davies, T. J., Synthesis of Si₃N₄ using sepiolite and various sources of carbon. *J. Mater. Sci.* 2001, 36, (24) 5895–5901.
- Kurt, A. O. & Davies, T. J., Sepiolite-PAN intercalation used as Si₃N₄ forming precursor. *J. Mater. Sci.* 2001, 36 (4) 957–962.
- Kurt, A. O. & Davies, T. J., Pressureless sintering of Si₃N₄ powders obtained from carbothermally reduced sepiolite. *J. Mater. Sci. Lett.* 2001, 20, (11) 1067–1070.
- Messier, D. R. & Croft, W. J., Silicon Nitride, In Preparation and Properties of Solid State Materials. Marcel Dekker, Inc., New York. W. R. Wilcox, Ed., 1982, 7, 132.
- Mizuhara, Y., Ono, H., Ishihara, T. & Takita, Y., Preparation of Si₃N₄ whiskers from various natural resources. *J. Ceram. Soc. Japan*. 1994, 102, 489–494.
- Bağcı, C., Ph.D. Thesis: Production of silicon nitride (Si₃N₄) type technological ceramic material from sepiolite and its characterization. Denetleyen Halil Arık, Gazi Üni., Ankara 2007 Türkiye.
- Çalışkan, F., M.Sc. Thesis: Investigation on the transformation potential of Çanakkale origin kaolin mineral to technological ceramics. Denetleyen Zafer Tatlı, Sakarya Üni. Sakarya 2005 Türkiye.
- Kurt, T., M.Sc.Thesis: Production of silicon nitride (Si₃N₄) ceramic powder from diatomite by carbo-thermal reduction and nitridation. Supervised by Halil Arık, Gazi Üni., Ankara 2002 Türkiye.
- Kurt, A.O., Ph.D. Thesis: Effects of precursors on the synthesis of Si₃N₄ powders formed by carbothermal reduction-nitridation of Sepiolite. Supervised by Tom J. Davies, UMIST - Manchester 1999 England.
- Saygıner, A.S., M.Sc. Thesis: Synthesis of SiC-Si₃N₄ composite powder via carbothermal reduction-nitridation of rice husk. Denetleyen Okan Addemir, İstanbul Tek. Üni., İstanbul 1996 Türkiye.
- Arık, H., Ph.D. Thesis: Investigation of parameters relating to silicon nitride (Si₃N₄) powder production from sepiolite by carbo-thermal reduction and nitridation. Denetleyen Süleyman Sarıtaş, Gazi Üni., Ankara 1996 Türkiye.
- Kuşkonmaz, N., Ph.D. Thesis: Synthesis of silicon nitride powder from rice husk. Denetleyen Okan Addemir, İstanbul Tek. Üni., İstanbul 1993 Türkiye.
- Yamada, T., Preparation and evaluation of sinterable silicon nitride powder by imide decomposition process. *Am.Ceram.Soc.Bull.* 1993, 72, (5), 99–106.
- Vogl, B. and et.al., The use of silicon nitride in buried contact solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001, 66, [1-4] 17-25.
- Mandal, H. and et.al., Novel SiAlON ceramics for cutting tool applications, *Key Engineering Materials*, 2003, 237, 193-202.
- Okada, A., Automotive and industrial applications of structural ceramics in Japan, *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28, 1097–1104.
- 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*, 2007, 554, 163-168.
- Karakus, N., Kurt, A.O. & Toplan, O., From Earth Minerals to Nitrides, *Mater. Sci. Forum*, 2007, 554, 151-156.
- Natansohn, S., Properties of ceramics made from carbothermally synthesized silicon nitride. *Ceramic Materials & Components for Engines*. 1989, 27–41.
- Van Dijen, F.K., Kerber, A. & Vogt, U., Special aspects of the sintering of carbothermally synthesized Si₃N₄ powder. *Key Engineering Materials*. 1994, 89–91, 203–212.
- Tatlı, Z., Errington, R. J. & Thompson, D. P., Densification of mixed oxide-coated silicon nitride powder. *Proc. of EuroCeramics V, Puhl. Trans Tech (Zurich)*. 1997, 2, 994–997.