

## Su Bazlı Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Süspansiyonlarda Dispersan Miktarının Optimizasyonu

Hakan ÜNSAL<sup>\*1</sup>, Ayşen KILIÇ<sup>1</sup>, Şeyda POLAT<sup>2</sup>, Yasemin TABAK<sup>1</sup>,  
Bayise K. VATANSEVER<sup>1</sup>

<sup>1</sup>TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü, Kocaeli

<sup>2</sup>Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,  
Kocaeli

Geliş tarihi: 01.08.2016

Kabul tarihi: 22.09.2016

### Öz

Bu çalışmada, şerit döküm yöntemi ile şekillendirilmek ve biyomalzeme uygulamalarında kullanılmak üzere, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> esaslı su bazlı süspansiyon hazırlanması ve dispersiyon özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Süspansiyonun reolojik davranışı, pH değeri, dispersan oranı, dağıtıcı ortam ve diğer reolojik parametreler kullanılarak optimize edilmiştir. Kullanılan Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tozlarında yapılan zeta potansiyel ölçümleri ve sedimentasyon testleri sonucunda homojen dağılım için gerekli olan pH değeri 12 olarak belirlenmiştir. Belirlenen pH değeri sabit tutulup farklı oranlarda dispersan ilave edilerek viskozite ölçümleri yapılmış ve en düşük viskozite değerini sağlayan dispersan miktarı ağırlıkça % 1,0 olarak tespit edilmiştir. Karıştırma süresinin optimizasyonu kapsamında yapılan deneyler sonucunda uygun süre 20 saat olarak bulunmuştur. Belirlenen bu koşullarda su bazlı Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> esaslı süspansiyon hazırlanması durumunda şerit döküm uygulaması için uygun akış özelliklerinde karışım elde edildiği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Şerit döküm, Reoloji, Sedimentasyon, Dispersan

## Optimization of the Dispersant Amount in Water Based Silicon Nitride Suspension

### Abstract

In this study, it was aimed to prepare water based silicon nitride suspension for bio-applications by tape casting method and to evaluate its dispersion characteristics. Rheological behaviour of the suspension was optimized by concentration of the dispersant, pH value of dispersing medium and other process parameters. The pH value for homogeneous distribution was determined as 12 based on the zeta potential measurements and sedimentation tests on the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders used. The determined pH value was kept constant and viscosity was measured by adding dispersant at different ratios and the amount of dispersant which gave the lowest viscosity value was determined as 1.0 wt%. As a result of experiments carried out for the optimization of mixing time, the appropriate time was found to be 20 hours. The mixture with the appropriate flow properties was obtained for the tape casting application using these specified conditions.

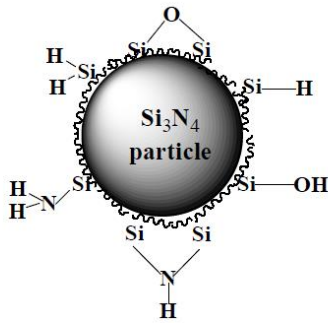
**Keywords:** Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Tape casting, Rheology, Sedimentation, Dispersant

\* Corresponding author (Sorumlu yazar): Hakan ÜNSAL, [unsal@outlook.com](mailto:unsal@outlook.com)

## 1. GİRİŞ

Silisyum nitrür ( $Si_3N_4$ ) seramikler yüksek sertlik, mukavemet ve kırılma tokluğu gibi özellikleri nedeniyle uzay, otomotiv, kimya endüstrisi ve biyomalzeme alanlarında geniş kullanım alanına sahiptir [1,2].  $Si_3N_4$  seramikler günümüzde yüksek yük, aşınma ve korozyon içeren zorlu mekanik uygulamalarda kullanılmaktadır [3].

$Si_3N_4$  seramikler oksit seramiklerle karşılaştırıldığında su bazlı süspansiyonunun hazırlanması oldukça zor ve karmaşıktır.  $Si_3N_4$  tozunun yüzeyindeki ( $Si_2NH$  ve  $SiNH_2$ ) amin yapıları gibi hidrofobik grupların varlığı  $Si_3N_4$  sulu süspansiyonlarının reolojik özelliklerini kötüleştirir.  $Si_3N_4$  partiküllerinin yüzey grupları Şekil 1'de verilmiştir. Buna ek olarak farklı firmalar tarafından üretilen silisyum nitrür tozları partikül şekli, boyut dağılımı, çözülebilir iyon miktarı ve tipi gibi farklı özellikleri nedeniyle süspansiyonlardaki reolojik özelliklerde farklılık gösterir. Bu nedenle mükemmel reolojik özellikteki silisyum nitrür süspansiyonlarını hazırlamak oldukça zordur [4].



Şekil 1.  $Si_3N_4$  partiküllerinin yüzeydeki kimyasal grupları [4]

$Si_3N_4$  seramiklerin üretiminde homojenliğin artırılması ve geliştirilmesi için kolloidal proses tekniklerinin iyi bilinmesi çok önemlidir. Kolloidal proses tekniklerinin yaygın olarak kullanıldığı seramik üretim yöntemlerinden birisi de şerit döküm yöntemidir [2,5].

Şerit döküm düz, geniş yüzey alanına sahip, katmanlı ve yüksek kalitede malzemeler üretmek

için kullanılan yaygın ve düşük maliyetli bir üretim yöntemidir. Şerit döküm ayrıca doktor bıçağı olarak da bilinir [1,6]. Şerit döküm süspansiyonu ana bileşen olarak toz, solvent, dispersan, bağlayıcı ve plastikleştirici karışımından oluşur. Süspansiyona ek olarak az miktarda ıslatıcı ajan, köpük giderici ve homojenleştirici eklenebilir [7]. Şerit döküm formülasyonunda iki ana solvent sistemi bulunur. Bunlar; organik bazlı ve su bazlı sistemlerdir. Su bazlı sistem düşük maliyetli, toksik olmayan ve çevre dostu bir sistem olduğu için daha çok tercih edilir [1]. Şerit döküm prosesinde süspansiyon hazırlarken solvent miktarı, homojenleştirmek ve kolay kuruma sağlanması için minimum olmalıdır. Dispersan miktarı ise süspansiyonun stabilitesini sağlayacak yeteri miktarda olmalıdır [7].

Süspansiyon hazırlama işleminde ilk olarak toz, dispersan ve solvent ile karıştırılarak çok iyi bir şekilde disperse olması sağlanır. İkinci aşamada ise plastikleştirici ve bağlayıcı eklenmesiyle süspansiyon son halini alır. Hazırlanan süspansiyon daha sonra 100-300  $\mu m$  aralığında şerit elde etmek için sabit ya da hareketli bir yüzeye doktor bıçağı kullanılarak dökülür. Kurutma işleminden sonra elde edilen şeritler farklı uygulamalarda arzu edilen nihai ürünü elde etmek için kesilir, ardından bağlayıcı giderme ve sinterleme işlemleri uygulanır [6].

Şerit döküm kompleks bir sistemdir ve kullanılan her bileşen süspansiyon özelliklerini etkilemektedir. Örneğin,  $Si_3N_4$  yüzey kompozisyonu iki farklı gruba sahiptir bunlar; silanol ve silamin (ikincil ve/veya birincil) gruplarıdır. Silanol grupları asidik davranış sergilemekte ve düşük  $pH_{iep}$  (iep: izoelektrik nokta) noktası vermektedir. Amin grupları ise yüksek  $pH_{iep}$  noktası ile sonuçlanmaktadır. Silamin grupları olarak ikincil olanlar daha baskın bir yapıya sahiptir.  $pH$ 'a bağlı çözülme davranışı ve yüzey gruplarının fraksiyonuna bağlı olarak  $pH$  dağılımı genelde 3-9 arasında görülmektedir [4,6-7].

Seramik partiküllerinin su içerisinde dağıtılması için amonyum poliakrilat (Darvan C), poliakrilik asit ve polietilenimin (PEI) gibi polimerler

dispersan olarak kullanılmaktadır. Dispersanlar aynı zamanda deflokant, ıslatıcı ajan veya surfaktan olarak da adlandırılır ve seramik partiküllerini sterik ve elektrostatik itme kuvvetleri nedeniyle birbirinden ayırarak kararlı süspansiyon meydana getirirler. Süspansiyonun kararlılığı genellikle sedimentasyon testi, zeta potansiyel ölçümü ve sabit kayma hızlarında ölçülen viskozite ile karakterize edilmektedir [6]. Seramik tozlarının su ortamında disperse olmasını sağlamak için süspansiyonun pH'ı ve seramik tozlarının yüzey özellikleri oldukça önemlidir. Seramik tozlarında yüzey yüklerinin anlaşılması ve uygun pH değerinin bulunması için zeta potansiyel ölçümleri yapılmaktadır. Zeta potansiyel ölçümünde toz yüzeylerinin aynı yükler ile yüklenmesi seramik tozları arasında oluşan itme kuvvetleri ile kolay bir şekilde disperse edilebilirliği arttırmaktadır. Toz yüzeylerinin farklı yükler ile yüklendiği durumda ise taneler birbirlerini çekme kuvveti uygulayarak aglomerasyona sebep olmaktadır [8]. Şerit döküm için süspansiyon içindeki su ve organik katkı miktarı mümkün olduğunca düşük olmalıdır. Böylece ham şerit homojenliği artmakta ve hata oluşma riski en aza indirilmektedir. Bu nedenle düşük viskoziteli yüksek katı miktarına sahip süspansiyonlar tercih edilmektedir. Diğer bir taraftan şerit döküm uygulaması esnasında süspansiyonun bıçak altından rahat akabilmesi için viskozite yeterince düşük olmalıdır [6].

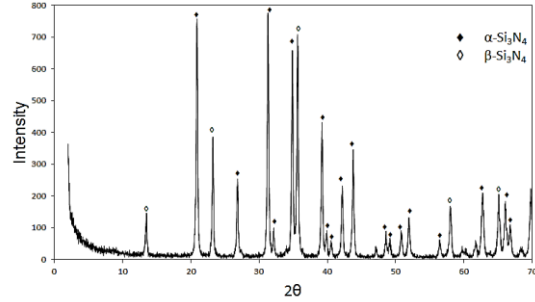
Bu çalışmada  $\text{Si}_3\text{N}_4$  süspansiyonlarının reolojik davranışlarının optimizasyonu üzerine odaklanılmıştır. Amaç, optimum parametrelerle yüksek performanslı ham şerit elde etmek için uygun özellikte süspansiyonlar üretmektir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Materyal

Şerit döküm yöntemi ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  esaslı seramiklerin üretimi için su bazlı süspansiyon hazırlanması ve dispersiyon özelliklerinin incelenmesi için yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (UBE-E10 Tokyo, Japan) tozunun ortalama partikül boyutu 231,3 nm ve yüzey alanı 11,12  $\text{m}^2/\text{g}$  olup kullanılan tozun XRD analizi Şekil 2'de,

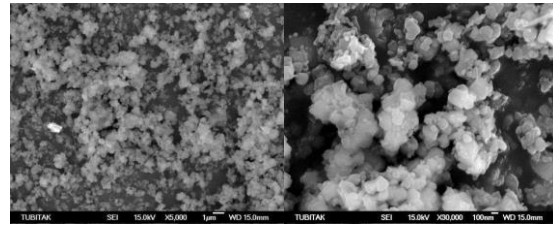
XRF analizi Çizelge 1'de, SEM görüntüleri Şekil 3'de verilmiştir. Dispersan olarak Darvan C (Vanderbilt Minerals, LLC) kullanılmıştır.



Şekil 2. UBE-E10  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozunun XRD analizi

Çizelge 1. UBE-E10  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozunun XRF sonuçları

UBE-E10 $\text{Si}_3\text{N}_4$						
Element	N	O	Mg	Si	S	Mo
% ağı.	39,93	<<	<<	<<	60,07	<<



Şekil 3. UBE-E10  $\text{Si}_3\text{N}_4$  toza ait SEM görüntüleri

$\text{Si}_3\text{N}_4$  tozu, distile su ve Darvan C kullanılarak zeta potansiyel ölçümü, sedimentasyon testi ve viskozite ölçümü için süspansiyon hazırlama ve test yöntemleri aşağıda verilmiştir.

### 2.2. Zeta Potansiyel Ölçümleri

Zeta potansiyel ölçümleri Malvern (Zetasizer Nano ZS) marka cihazda gerçekleştirilmiştir. Zeta potansiyel ölçümleri için ağırlıkça %1,0 katı kullanılarak distile su içinde 15 dakika manyetik karıştırıcı ve 5 dakika ultrasonik proba karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Karışımın pH değerlerini ayarlamak için NaOH ve HCl kullanılmıştır. Gözlemlenen zeta potansiyel değerine göre ağırlıkça %0,25 Darvan C eklenerek

dispersanın zeta potansiyel değeri üzerindeki etkisi ölçülmüştür.

### 2.3. Sedimentasyon Testi

Sedimentasyon testi için hacimce %5  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozu içeren 25 ml'lik 8 farklı pH değerindeki karışım ultrasonic karıştırıcıda 30 dakika boyunca disperse edilip sedimentasyon tüplerine yerleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında sediment hacim yükseklikleri ölçülmüştür.

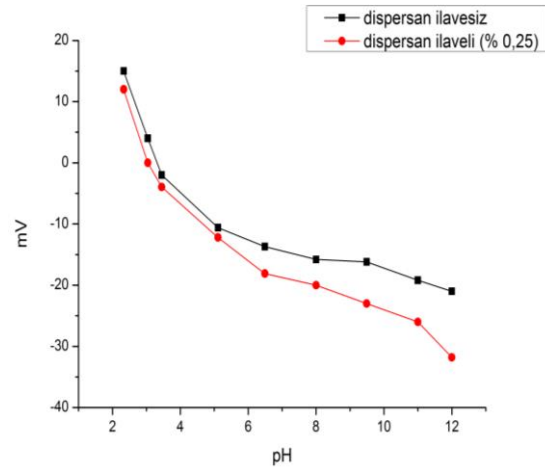
### 2.4. Viskozite Ölçümleri

Reolojik ölçümler için hacimce %40  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozu, distile su ve ağırlıkça %0-2,0 aralığında farklı oranlarda dispersan kullanılarak süspansiyonlar hazırlanmıştır. Hazırlanan süspansiyonlar değirmende 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyonların reolojik davranışlarını karakterize etmek için Brookfield DVIII ULTRA reometre cihazı kullanılmıştır. Optimum karıştırma zamanının belirlenmesi için hacimce %40  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve ağırlıkça %1,0 dispersan kullanılarak 2-24 saat aralıklarında karıştırma işlemi yapılmış, her 2 saatlik periyotlar halinde süspansiyonun viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

## 3. SONUÇLAR

Zeta potansiyel analizleri koloidal sistemler için süspansiyonun disperse olmasını sağlamak amacıyla güçlü bir etkiye sahiptir. Zeta potansiyel sonuçlarında gözlemlenen izoelektrik nokta partiküllerin çevresinde bulunan artı ve eksi yüklerin eşit olduğu noktayı göstermektedir. Bu noktada süspansiyondaki partiküller yüksüz olacağından flokülasyonla beraber çökme meydana gelecektir. Dispersan ilavesi içermeyen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozuna yapılan zeta potansiyel ölçüm sonuçlarına göre izoelektrik noktası 3,04 pH olarak belirlenmiştir. İzoelektrik noktanın asidik bölgede ve düşük olması durumunda yüzeyde silanol gruplarının çok olduğu Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada gözlemlenmiştir [6]. Süspansiyonda pH 11-12 değerlerinde ise en yüksek zeta potansiyel değerine ulaşılmıştır.

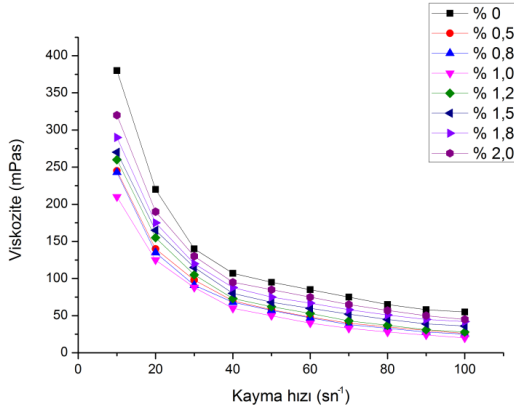
Ancak kararlılığı sağlamak için zeta potansiyel değerinin +30 ve -30 mV aralığının dışında olması gerekmektedir. Bu nedenle zeta potansiyel değerini kararlı bölgeye çekmek amacıyla dispersan olarak anyonik bir dispersan olan Darvan C seçilmiştir. Süspansiyona ağırlıkça %0,25 Darvan C eklenerek zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Dispersanın eklenmesiyle zeta potansiyel Şekil 4'de görüldüğü gibi pH 12 değerinde -30 mV'un dışına çekilmiştir ve partiküllerin dispersiyonu için yeterli değere ulaşılmıştır. Ancak kullanılan bu dispersan miktarı göreceli bir değer olup optimum değildir.



Şekil 4.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozunun dispersan ilaveli ve ilavesiz zeta potansiyel ölçüm sonuçları

Süspansiyon sisteminde kullanılan dispersan miktarının az olması durumunda partiküllerin yüzeyine yeterli miktarda adsorbe olamayan dispersandan dolayı yeterli elektriksel yük sağlanamayacak ve Van der Waals kuvvetlerinden dolayı flokülasyon meydana gelerek çökme oluşacaktır. Bundan dolayı farklı dispersan oranlarında hacimce %40  $\text{Si}_3\text{N}_4$  süspansiyonları hazırlanıp viskozite ölçümleri yapılmıştır (Şekil 5). Yapılan viskozite ölçümleri sonucu dispersansız süspansiyonun viskozite değeri dispersanlı süspansiyonlarla karşılaştırıldığında yüksek çıkmıştır. Dispersan miktarının artmasıyla viskozite değerleri azalmaya başlamış ve belirli bir dispersan oranından sonra tekrar yükselmeye başlamıştır. Viskozitenin tekrar yükselmesi şöyle açıklanabilir; dispersan miktarının fazla olmasından dolayı yüzeye adsorbe olamayan

dispersan solvent içinde serbest olarak dolaşmaktadır ve partiküllerin birbiri ile etkileşime girmesine neden olarak flokülasyon meydana getirmiştir, böylece floküle olan partiküller nedeniyle viskozitede artış gözlemlenmiştir.

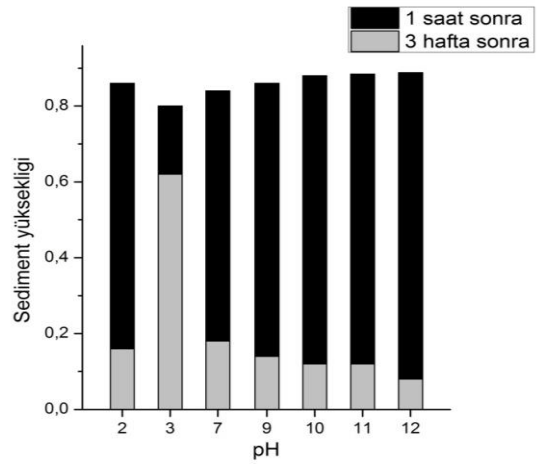


Şekil 5. Farklı dispersan miktarlarında kayma hızına bağlı viskozite ölçümleri

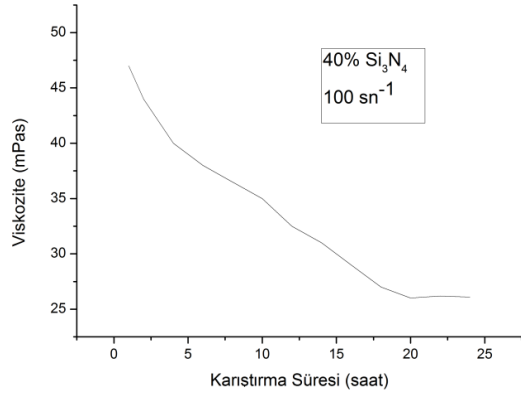
Süspansiyonlarda partiküllerin uygun pH'da optimum dağılımını gözlemlemek için sedimentasyon deneyi yapılmıştır (Şekil 6). Farklı pH'larda hazırlanan sedimentasyon deneylerinde izoelektrik noktaya yakın olan pH'larda dispersiyon için yeterli yük olmadığından hızlı bir şekilde çökme meydana gelmiş ve 1 saat sonraki ölçümlerde en düşük sediment yüksekliği bu noktada gözlemlenmiştir. Uzun bekleme sürelerinde ise partiküllerin düzenli bir şekilde yerleşmesinden dolayı pH 12 değerinde en düşük sediment yüksekliği gözlenmektedir. En düşük sediment yüksekliğinin ölçüldüğü bu nokta yapılan zeta potansiyel sonuçları ile örtüşmektedir ve dispersiyonun en uygun bu pH'da olduğu bulunmuştur.

Optimum süspansiyon şartları için bulunan katı miktarı, pH ve dispersan değerlerine uygun olarak karıştırma zamanı tayini için süspansiyonlar hazırlanmış ve belirli zaman aralıklarında viskoziteleri ölçülmüştür (Şekil 7). Karıştırma süresi tayininde kısa karıştırma sürelerinde Şekil 7'de görüldüğü gibi yüksek viskozite değerleri görülmektedir. Karıştırma süresinin artmasıyla beraber toz partiküllerinin boyutları

küçülüp dispersan ile daha iyi etkileşime girmesi nedeniyle viskozitenin azaldığı gözlenmektedir. Yaklaşık 20 saat sonra ise viskozite değeri sabit kalmakta ve partiküller sürenin artmasıyla birlikte daha fazla küçülmemektedir. Bu nedenle optimum karıştırma süresi 20 saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 6. Farklı pH değerlerinde yapılan sedimentasyon test sonuçları



Şekil 7. Farklı karıştırma sürelerinde viskozite ölçüm grafiği

#### 4. TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK UİDB tarafından desteklenen, TÜBİTAK-SAS (Slovakya) Tematik İkili İş Birliği Programı kapsamında yürütülen 113M580 no'lu proje çalışmalarını ve elde edilen sonuçların bir bölümünü içermektedir.

## **5. KAYNAKLAR**

1. Liu, S., Chen, P., Li, Y., Gao, S., Ye., 2016. Effect of Stacking Pressure on the Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics Fabricated by Aqueous Tape Casting, *Ceramics International*, vol. 42, pp. 16281-16286.
2. Liu, M., Xu, L., Bi, Y., Zhang, H., Fu, Z., 2007. Silicon Nitride Ceramic Prepared by Colloidal Process, *Key Engineering Materials*, vol. 336-338, pp. 2388-2390.
3. McEntire, B.J., Lakshminarayanan, R., Thirugnanasambandam, P., Seitz-Sampson, J., Bock, R., O'Brien, D., 2016. Processing and Characterization of Silicon Nitride Bioceramics, *Bioceramics Development and Applications*, vol. 6:1, pp. 1-9.
4. Cheng, C., Fan, R., Yan, K., Sun, K., Li, Q., Hou, Q., Liu, G., Xie, P., 2015. Effect of Ammonium Polyacrylate and Pre-oxidation on Rheological Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Slurries, *Materials Science Forum*, vol. 816, pp. 102-106.
5. Xuejian, L., Liping, H., Xin, X., Xiren, F., Hongchen, G., 2000. Optimizing the Rheological Behavior of Silicon Nitride Aqueous Suspensions, *Ceramics International*, vol. 26, pp. 337-340.
6. Zhang, J., Feng, Y., Jiang, D., Iwasa, M., 2005. Dispersion of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Powders in Aqueous Media, *Colloids and Surfaces A*, vol. 259, pp. 117-123.
7. Suwannasiri, T., 1997. High Solids Loading for Water-Based Tape Casting, the State University of New Jersey, *Ceramic Science And Engineering*, New Jersey, Ph.D Thesis.
8. Ceylan, A., 2006. Şerit Döküm Yöntemi Kullanarak Fonksiyonel Aşamalı SiAlON Seramiklerinin Üretimi, *Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*.