

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SEYDİŞEHİR ALÜMİNYUM HİDROKSİTİNDEN
ALÜMİNYUM NİTRÜR TOZ ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Metalurji Müh. Selin ERÇAYHAN**

Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÜRETİM METALURJİSİ

MAYIS 2003

**SEYDİŞEHİR ALÜMİNYUM HİDROKSİTİNDEN
ALÜMİNYUM NİTRÜR TOZ ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Metalurji Müh. Selin ERÇAYHAN
506011180**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Mayıs 2003**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Onuralp YÜCEL
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ercan AÇMA (İ.T.Ü.)
Yrd.Doç.Dr. Nilgün KUŞKONMAZ (Y.T.Ü.)**

MAYIS 2003

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarında her zaman gerek bilgi gerekse maddi açıdan büyük destek veren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Gerek kendi çalışmaları, gerekse gösterdikleri kaynaklarla bana yardımcı olan hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Laboratuvar ve literatür safhasında bana yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Met.Y. Müh. Bora DERİN'e teşekkür ederim.

Kimyasal analizleri büyük titizlikle yapan Sayın Kim. Müh. İnci KOL'a, elektron mikroskobu ve BET analizlerini yapan Sayın Hüseyin SEZER'e ve sedigraf analizlerini yapan Sayın Met.Y.Müh. Cengiz HAMZAÇEBİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında bana maddi ve manevi destek veren sevgili arkadaşlarım Derya TOYKAN ve Tokay YAZICI'ya teşekkür ederim.

Bilimsel alanda çalışmamı her zaman destekleyen, ilgilerini hep hissettiren sevgili anne ve babama teşekkür ederim.

Mayıs 2003

Selin ERÇAYHAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	ix
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. ALÜMİNYUM NİTRÜR MALZEMELER VE ÖZELLİKLERİ	3
2.1. Alüminyum Nitrürün Fiziksel Özellikleri	3
2.2. Termal İletkenlik Mekanizması	6
3. ALÜMİNYUM NİTRÜR TOZ ÜRETİM YÖNTEMLERİ	9
3.1.Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme ile Alüminyum Nitrür Toz Üretimi	9
3.2 Doğrudan Nitrürleme ile Alüminyum Nitrür Toz Üretimi	16
3.3 Laboratuvar Çaplı AlN Üretim Yöntemleri	19
3.3.1 Yüzdürmeli Nitrürleme	19
3.3.2 Kimyasal Buhar Kaplama (CVD)	21
3.3.3 Buhar Fazı Sentezi	21
3.3.4 Organik Bileşiklerle AlN Üretimi	22
4. TERMODİNAMİK İNCELEME	24
4.1. Alüminyum Nitrür Eldesinde Serbest Enerji	27
5. ALÜMİNYUM HİDROKSİTTEN ALÜMİNYUM NİTRÜR ÜRETİMİ	29
6. SEYDİŞEHİR ALÜMİNYUM HİDROKSİTİ	32
7. ALÜMİNYUM NİTRÜR MALZEMELERİN SİNTERLENMESİ	35
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
8.1 Kullanılan Hammaddeler	37
8.2 Kullanılan Alet Ve Cihazlar	38
8.3 Dehidratasyon	38
8.4 Deneylerin Yapılışı	39

9. DENEY SONUÇLARI	42
9.1 Farklı Sıcaklık, Süre ve Karbon Katkısının Etkisi	42
9.2 Toz Boyutu ve Morfolojisi İncelemeleri	47
9.3 Safsızlık Analizleri	52
10. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	54
10.1 Sıcaklık ve Sürenin Alüminyum Nitrür Oluşumuna Etkisi	54
10.2 Toz Boyutu ve Morfolojisi İrdelemesi	57
10.3 Safsızlık İrdelemesi	58
11. GENEL SONUÇLAR	60
KAYNAKLAR	62
EKLER	65
ÖZGEÇMİŞ	67

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Alüminyum Nitrürün Özellikleri.....	4
Tablo 2.2. Termal İletkenliği Yüksek Bazı Malzemeler.....	7
Tablo 3.1. Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile üretilmiş AlN tozların tipik karakteristikleri.....	12
Tablo 3.2. Doğrudan nitrürlenmiş AlN tozların tipik karakteristikleri.....	19
Tablo 3.3. Farklı yöntemlerle üretilmiş AlN tozların tipik özellikleri.....	22
Tablo 3.4. AlN Toz Sentez Metodları.....	23
Tablo 8.1. Kullanılan alüminyum hidroksitin kimyasal bileşimi.....	37
Tablo 8.2. Kullanılan karbon karasının özellikleri.....	37
Tablo 8.3. Ödeney sonuçları.....	39
Tablo 9.1. 1600°C’de stokiometrik oranın 2.83 katı karbon karası kullanılarak 2 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile elde edilen numunenin yüzey alanı sonucu.....	48
Tablo 9.2. Elde edilmiş olan bazı alüminyum nitrür tozlarda karbon giderme işlemleri sonucunda yapılmış olan yaş kimyasal analiz sonuçları...	53
Tablo10.1. AlN ve Al ₂ O ₃ ’ün referans pikleri, d _r değerleri, relativ şiddetleri (I _{FN} / I _{ON}) ve düzeltme faktörleri	54
Tablo A.1. Yapılmış olan karbotermal redüksiyon ve nitrürleme deneylerinin sonuçları.....	65

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1.	Alüminyum nitrürün kristal yapısı..... 4
Şekil 2.2.	α -alümina ve alüminyumun kafes yapısı (a) ve (b) alümina; (c) alüminyum..... 5
Şekil 3.1.	Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme için işlem akış şeması..... 10
Şekil 3.2.	1500 ve 1700 °C’de Al_2O_3 -C- N_2 sisteminin faz kararlılık diyagramı..... 13
Şekil 3.3.	Çeşitli katkıların (ağırlıkça % 3 bulunması durumunda) alüminanın alüminyum nitrüre dönüşümüne ($C/Al_2O_3 = 109/10$; ağırlıkça)..... 14
Şekil 3.4.	0,7 l/dak N_2 akışı altında nitrürleme oranı ile reaksiyon sıcaklığının arasındaki ilişki: ($\blacktriangle$) 1350 °C, % 3 (ağ.) CaF_2 ; ($\blacksquare$) 1400 °C, % 3 (ağ.) CaF_2 ; ($\blacklozenge$) 1450 °C, % 3 (ağ.) CaF_2 ; ($\bullet$) 1400 °C, katkısız..... 15
Şekil 3.5.	AlN sentezi için sıcaklığın reaksiyon seviyesine etkisi..... 16
Şekil 3.6.	Doğrudan nitrürleme işlem akış şeması..... 18
Şekil 3.7.	Sıvı alüminyumun atomizasyonu ve nitrürlenmesinde kullanılan bir reaktör şeması..... 19
Şekil 3.8.	Yüzdürmeli nitrürleme işlem akış şeması..... 20
Şekil 4.1.	Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol Al_2O_3 , 3 mol C ve 1 mol N_2 için denge koşulları..... 25
Şekil 4.2.	Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol Al_2O_3 , 3 mol C ve 10 mol N_2 için denge koşulları..... 25
Şekil 4.3.	Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol Al_2O_3 , 3 mol C ve 100 mol N_2 için denge koşulları..... 25
Şekil 4.4.	Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol Al_2O_3 , 9 mol C ve 1 mol N_2 için denge koşulları..... 26
Şekil 4.5.	Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol $Al(OH)_3$, 6 mol C ve 2 mol N_2 için denge koşulları..... 27
Şekil 4.6.	Alüminadan karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemi ile AlN üretimi için, $P^3_{CO}/PN_2 = 1$ olması durumunda, oluşum serbest enerjisi değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi..... 28
Şekil 4.7.	Alüminadan karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemi ile AlN üretimi için $PN_2 = 1$ atm olması durumunda oluşum serbest enerjisi değerinin CO kısmi basıncına bağlı olarak değişimi..... 28
Şekil 5.1.	Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol $Al(OH)_3$, 6 mol C ve 2 mol N_2 için denge koşulları..... 31
Şekil 6.1.	Seydişehir Alüminyum Tesisleri Alümina Üretimi..... 33
Şekil 8.1.	Kullanılan alüminyum hidroksitin kümülatif toz boyut dağılımı..... 37
Şekil 8.2.	Kullanılan alüminyum hidroksitin XRD analizi..... 38

Şekil 8.3.	Alümiyum hidroksitin DTA analizi.....	40
Şekil 8.4.	Deney düzeneği.....	40
Şekil 8.5.	İşlem akış şeması.....	41
Şekil 9.1.	Stokiyometrinin 2 katı karbon karası kullanılarak 1400 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen nitrürleme deneylerinin XRD sonuçları; Al ₂ O ₃ (●) ve AlN (▲).....	42
Şekil 9.2.	Stokiyometrinin 2 katı karbon karası kullanılarak 1500 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen nitrürleme deneylerinin XRD sonuçları; Al ₂ O ₃ (●) ve AlN (▲).....	43
Şekil 9.3.	Stokiyometrinin 2 katı karbon karası kullanılarak 1600 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen nitrürleme deneylerinin XRD sonuçları; Al ₂ O ₃ (●) ve AlN (▲).....	43
Şekil 9.4.	Stokiyometrinin 2.83 katı karbon karası kullanılarak 1400 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen nitrürleme deneylerinin XRD sonuçları; Al ₂ O ₃ (●) ve AlN (▲).....	44
Şekil 9.5.	Stokiyometrinin 2.83 katı karbon karası kullanılarak 1500 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen nitrürleme deneylerinin XRD sonuçları; Al ₂ O ₃ (●) ve AlN (▲).....	44
Şekil 9.6.	Stokiyometrinin 2.83 katı karbon karası kullanılarak 1600 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen nitrürleme deneylerinin XRD sonuçları; Al ₂ O ₃ (●) ve AlN (▲).....	45
Şekil 9.7.	Stokiyometrinin 2.83 katı karbon karası kullanılarak 4 saat süreyle farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen nitrürleme deneylerinin XRD sonuçları; Al ₂ O ₃ (●) ve AlN (▲).....	46
Şekil 9.8.	Stokiyometrinin 3.5 katı karbon karası kullanılarak 1600 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen nitrürleme deneylerinin XRD sonuçları; Al ₂ O ₃ (●) ve AlN (▲).....	46
Şekil 9.9.	1600 °C’de stokiyometrik oranın 3.5 katı karbon karası kullanılarak 1 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile elde numune ve bu numuneye 60 dakika karbon giderme uygulanarak üretilen tozların ticari AlN ile karşılaştırılması; AlN (▲).....	47
Şekil 9.10.	6 saat yaş karıştırma sonrası karbonu yakılan numunenin kümülatif toz boyut dağılımı.....	48
Şekil 9.11.	1600 °C’de stokiyometrik oranın 2.83 katı karbon karası kullanılarak 1 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile elde edilen numunenin kümülatif toz boyut dağılımı.....	48
Şekil 9.12.	1600 °C’de stokiyometrik oranın 2.83 katı karbon karası kullanılarak 2 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile elde edilen numunenin kümülatif toz boyut dağılımı.....	49
Şekil 9.13.	1600 °C’de stokiyometrik oranın 2.83 katı karbon karası kullanılarak 3 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile elde edilen numunenin kümülatif toz boyut dağılımı.....	49
Şekil 9.14.	1600 °C’de stokiyometrik oranın 2.83 katı karbon karası kullanılarak 4 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile elde edilen numunenin kümülatif toz boyut dağılımı.....	50
Şekil 9.15.	H.C. Starck AlN tozunun kümülatif toz boyut dağılımı.....	50

Şekil 9.16.	1600 °C’de stokiyometrik oranın 2.83 katı karbon karası kullanılarak 3 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile elde edilen numunenin SEM görüntüleri. a) 15000 büyütme b) 45000 büyütme.....	51
Şekil 9.17.	1600 °C’de stokiyometrik oranın 2.83 katı karbon karası kullanılarak 4 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile elde edilen numunenin SEM görüntüleri. a) 15000 büyütme b) 45000 büyütme.....	52
Şekil 10.1.	Stokiyometrik oranın 2 katı karbon karası kullanılarak farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelerdeki AlN dönüşüm oranlarının karbotermal redüksiyon ve nitrürleme süresine bağlı değişimi.....	55
Şekil 10.2.	Stokiyometrik oranın 2.83 katı karbon karası kullanılarak farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelerdeki AlN dönüşüm oranlarının karbotermal redüksiyon ve nitrürleme süresine bağlı değişimi.....	55
Şekil 10.3.	Stokiyometrik oranın 2.83 katı karbon karası ile hazırlanmış numunelerde 0, 2 ve 4 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme sonucunda elde edilen AlN yüzdesinin sıcaklığa bağlı değişimi...	56
Şekil 10.4.	Stokiyometrik oranın 3.5 katı karbon karası kullanılarak 1600 °C’de elde edilen numunelerdeki AlN dönüşüm oranlarının karbotermal redüksiyon ve nitrürleme süresine bağlı değişimi.....	57

SEYDİŞEHİR ALÜMİNYUM HİDROKSİTİNDEN ALÜMİNYUM NİTRÜR TOZ ÜRETİMİ

ÖZET

Alüminyum nitrür (AlN) önemli bir ileri teknoloji seramiğidir ve altlık malzemesi olarak elektronik uygulamalarda gün geçtikçe önemi artmaktadır. Alüminyum nitrür wurtzite kristal yapısı ve hafif elementlerden oluşmuş olması sebebiyle yüksek termal iletkenliğe sahiptir. Ayrıca yüksek elektriksel direnci, yüksek dielektrik mukavemeti, düşük dielektrik katsayısı ve silisyuma yakın termal genleşme katsayısı nedeniyle de elektronik uygulamalarda tercih edilmektedir.

Alüminyum nitrürün elektronik uygulamalar dışındaki önemli kullanım alanlarından biri de zırh yapımıdır. Nispeten düşük maliyetiyle AlN zırh yapımında alternatif bir malzemedir. Ayrıca alüminyum nitrür sıvı alüminyuma ve birçok ferroalaşıma karşı dayanıklı olduğundan ideal bir pota malzemesidir.

Endüstriyel boyutta alüminyum nitrür üretimi iki yöntemle gerçekleştirilmektedir. Bunlar karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile doğrudan nitrürleme yöntemleridir. Laboratuvar çalışmalarında ise kimyasal buhar kaplama (CVD) ve ark plazma yöntemleriyle de alüminyum nitrür üretilebilmiştir. Dünyada alüminyum nitrür toz üretiminde Japonya lider durumdadır. Japonya'daki Tokuyama Soda Firması yılda yaklaşık 130 ton ile Amerika firmalarının toplamının %75-80'i düzeylerinde üretim gerçekleştirmektedir. Diğer toz üreten önemli firmalar arasında Toshiba Corporation, Denka, ART, C-Axis Technology ve Starck sayılabilir.

Bu çalışmada Seydişehir alüminyum hidroksiti hammadde olarak kullanılarak, karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemi ile alüminyum nitrür toz üretim parametreleri araştırılmıştır. Böylece hammadde Bayer Yöntemine göre alüminyum üretim prosesinde bir önceki kademeden alınarak elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmada önce alüminyum hidroksit ve karbon karışımı argon atmosferinde 600 °C'de 30 dakika bekletilerek $Al(OH)_3$ - Al_2O_3 dönüşümü sağlanmış, daha sonra fırına azot gazı verilerek 1400 °C, 1500 °C ve 1600 °C sıcaklıklarda ve 0-4 saat sürelerde karbotermal redüksiyon ve nitrürleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde stokiometrik oranın 2, 2.83 ve 3.5 katı karbon karası kullanılmıştır. Elde edilen tozların içerdikleri fazların oranları X-ışınları difraktometresi ile belirlenmiştir. Ayrıca toz boyutu ve morfolojisini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskopisi, toz boyut dağılımını belirlemek amacıyla sedigraf analizleri ve yüzey alanının belirlenmesi için de BET analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar H.C.Starck firmasının ürettiği ticari alüminyum nitrür tozları ile karşılaştırılmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda Seydişehir alüminyum hidroksitinin alüminyum nitrüre dönüşümü karbon karası ilavesinin stokiometrik oranının 2 ve 2.83 katı olması

halinde tam dönüşüm sağlanamamıştır. Stokiyometrik oranın 3.5 katı karbon karası kullanımında ise reaksiyon 1600 °C’de 1 saatte tamamlanabilmiştir. Alüminyum nitrüre tam olarak dönüşümün tamamlandığı şartlarda yapıdaki kalıntı karbonun giderilmesi ile elde edilen numunelerin X-ışınları analizleri ticari numunelerle farklılık göstermemiştir.

PRODUCTION OF ALUMINUM NITRIDE POWDER FROM SEYDİŞEHİR ALUMINUM HYDROXIDE

SUMMARY

Aluminum nitride is an important advanced ceramic and is becoming increasingly important as a substrate material for electronic management. Having the wurtzite structure and being made up of relatively light elements, aluminum nitride has a high thermal conductivity. Besides it is also preferred in electronic applications because of its high electrical resistivity, good dielectric properties and a linear thermal expansion that closely matches silicon.

Another application area of aluminum nitride is the production of armour materials. As it has a relatively lower cost, it is an alternative material in the production of armour materials. Besides aluminum nitride is an ideal crucible material as it is resistant to molten aluminum and lots of ferrous alloys.

Industrial scale production of aluminum nitride is carried out by two methods. These are carbothermal reduction and nitridation, and direct nitridation. Laboratory scale production of AlN powder has been made possible using processes such as chemical vapour deposition (CVD) and arc plasma methods. Japan is significantly leader in the powder technology in the world. Tokuyama Soda Company in Japan produces about %75-80 of all American companies with the capacity of 130 tons/year. The other important companies that produce AlN powders are Toshiba Corporation, Denka, ART, C-Axis Technology and Starck.

In this study, the parameters of aluminum nitride production via carbothermal reduction and nitridation by using Seydişehir aluminum hydroxide as the raw material was investigated. So the raw material would be taken one step before in aluminum production according to Bayer Process and the results obtained were evaluated. In the study, first $\text{Al}(\text{OH})_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ transformation was supplied by keeping aluminum hydroxide at 600 °C for 30 minutes under argon atmosphere. Then carbothermal reduction and nitridation processes were carried out at the temperatures of 1400 °C, 1500 °C and 1600 °C and for 0-4 hours by flowing nitrogen through the furnace. In the experiments, 2, 2.83 and 3.5 times of stoichiometric ratio of carbon black were used. In order to determine the ratios of the phases that were formed, X-ray diffractometry method was used. Besides, scanning electron microscopy was used to determine the partial size and the powder morphology, sedigraph analysis were carried out to determine the particle size distribution, and BET analysis were made to determine the surface areas of the powder samples. Results obtained were compared with the commercial aluminum nitride powders produced by the company H.C. Starck.

According to the results of the experiments, the complete transformation of Seydişehir aluminum hydroxide to aluminum nitride was not obtained by using 2 and 2.83 times of stoichiometric ratio of carbon black. By using 3.5 times of stoichiometric ratio of carbon black, reaction was completed at 1600 °C in 1 hour. After the removal of carbon, the samples that were completely transformed to aluminum nitride were compared with the commercial powders and no difference was observed.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Alüminyum nitrür (AlN) önemli bir ileri teknoloji seramiğidir ve altlık malzemesi olarak elektronik uygulamalarda gün geçtikçe önemi artmaktadır. Alüminyum nitrür wurtzite kristal yapısı ve hafif elementlerden oluşmuş olması sebebiyle yüksek termal iletkenliğe sahiptir. Bir Alüminyum nitrür tek kristalinin (320 W/m.K) termal iletkenliği, oda sıcaklığındaki alüminanın iletkenliğinin onaltı katı ve 150°C'deki %99.5 safiyetteki berilyum oksitin iletkenliğine neredeyse eşittir. Tipik bir çok kristalli alüminyum nitrürün termal iletkenliği de 80 ile 200 W/m.K arasında değişmektedir [1].

Ayrıca yüksek elektriksel direnci, yüksek dielektrik mukavemeti, düşük dielektrik katsayısı ve silisyuma yakın termal genleşme katsayısı nedeniyle de elektronik uygulamalarda tercih edilmektedir. Yüksek yoğunlukta sinterlenebilmesi ve istenen elektriksel ve termal özelliklerin elde edilebilmesi için çeşitli nadir toprak alkali bileşikleri gibi sinterleme katkılarıyla birlikte de kullanılmaktadır. Örnek olarak yitriya, kalsiyum oksit ve yitrium florür verilebilir [1,2].

Alüminyum nitrürün elektronik uygulamalar dışındaki önemli kullanım alanlarından biri de zırh yapımıdır. Nispeten düşük maliyetiyle AlN zırh yapımında alternatif bir malzemedir. Ayrıca alüminyum nitrür sıvı alüminyuma ve birçok ferroalaşıma karşı dayanıklı olduğundan ideal bir pota malzemesidir [1,3].

Yüksek safiyette ve yoğunluktaki alüminyum nitrür optik olarak yarı geçirgen olduğundan elektro-optik alanlarda da kullanım alanı bulmaktadır. AlN cam ya da polimerlerin termal özelliklerini iyileştirmek amacıyla da kullanılabilmektedir [2].

Endüstriyel boyutta alüminyum nitrür üretimi iki yöntemle gerçekleştirilmektedir. Bunlar karbotermal redüksiyon ve nitrürlenme ile doğrudan nitrürlenme yöntemleridir. Laboratuvar çalışmalarında ise kimyasal buhar kaplama (CVD) ve ark plazma yöntemleriyle de alüminyum nitrür üretilenmiştir. Dünyada alüminyum nitrür toz üretiminde Japonya lider durumdadır. Japonya'daki Tokuyama Soda Firması yılda

yaklaşık 130 ton ile Amerika firmalarının toplamının %75-80'i düzeylerinde üretim gerçekleştirmektedir. Diğer toz üreten önemli firmalar arasında Toshiba Corporation, Denka, ART, C-Axis Technology, Starck, Dow Chemical Company, Ceramic Processing Systems, Coors Ceramics Company, W.R. Grace & Company, ESKJ Engineered Ceramics, Corborandum Company, Atochem, Toyo Aluminum K.K. ve Keramont Corporation sayılabilir [2,4].

Bu çalışmada Seydişehir alüminyum hidroksiti hammadde olarak kullanılarak, karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemi ile alüminyum nitrür üretim parametreleri araştırılmıştır. Bu amaçla yapılan deneylerde reaksiyon sıcaklığı ve süresinin yanısıra kullanılan karbon karasının stokiometrik oranının alüminyum nitrür oluşumu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemi kullanılarak elde edilen nihai ürün üzerinde yapılan çeşitli analizlerle ürünün içerdiği safsızlıklar araştırılmıştır. Alüminyum hidroksitin ekonomik olarak alüminyum nitrür üretimi için uygun bir hammadde olup olmadığı termodinamik olarak incelenmiştir.

2. ALÜMİNYUM NİTRÜR MALZEMELER VE ÖZELLİKLERİ

Nitrür oluşumuna etki eden parametreler, azot ve diğer element arasındaki elektronegativite farkı, atom boyutu ve atomların bağ yapısıdır. Nitrürlerde genellikle kovalent ve metalik bağlar bulunur. Kovalent nitrürler isimlerinden de anlaşılacağı üzere kovalent bağlara sahiptirler. Kovalent nitrürlerde azot ve diğer element arasındaki elektronegativite ve atomlar arasındaki boyut farkı düşüktür. En önemli kovalent nitrürler, alüminyum nitrür, bor nitrür ve silisyum nitrürdür. Her üçü de yüksek ergime sıcaklığına sahip oldukları ve yüksek sıcaklıklarda kararlı kalabildikleri için refrakterlik özelliğine sahiptir. Kübik yapıları benzerdir. Düşük yoğunluğa ve elementer halde düşük atom ağırlığına sahiptir. Yalıtkanlık önemli özelliklerindendir. Sert malzemeler olduklarından tipik seramik karakteristikler gösterirler ve her üçü de önemli uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır [5].

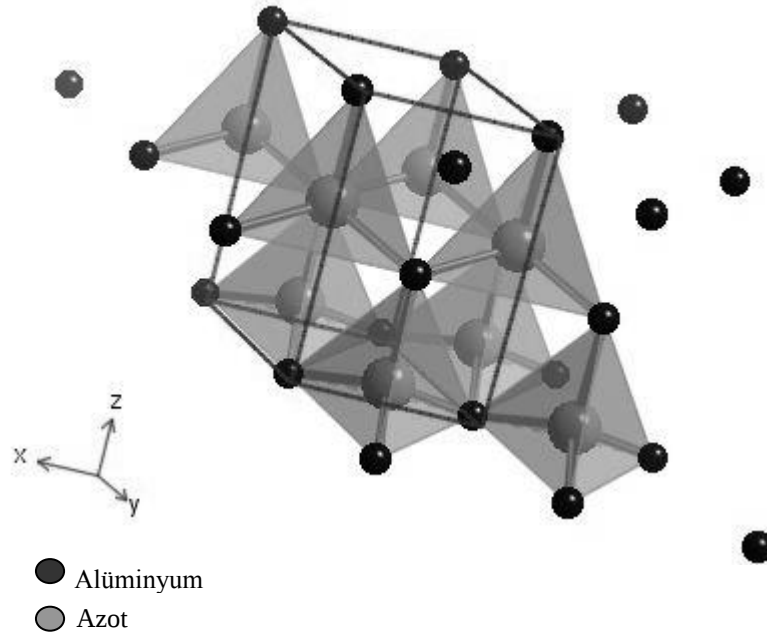
2.1. Alüminyum Nitrürün Fiziksel Özellikleri

Alüminyum nitrür (AlN) moleküler ağırlığı 40.988 olan alüminyum ve azot ikili sistemindeki tek kararlı bileşiktir. Yüksek sıcaklıklarda ergimemekle beraber AlN, 2300 °C'nin üzerinde alüminyum ve azota ayrışmaktadır [6].

Saf AlN wurtzite tipinde hexagonal kristal yapısına ve kovalent bağlara sahiptir. Kafes parametreleri $a=0.311$ nm ve $c=0.498$ nm'dir. Bu yapıya sahip diğer malzemeler arasında ZnS, ZnO, BeO, SiC, GaN ve InN sayılabilir. Taylor ve Lenie alüminyum nitrür kristallerinin renklerinin beyaz ile çeşitli tonlarda mavi olduğunu gözlemlemişlerdir. Alüminyum nitrürün kristal yapısı Şekil 2.1'de gösterilmiştir [2, 7].

Alüminyum nitrür, inert atmosferlerde çok yüksek sıcaklıklara kadar kararlıdır. Havada 700°C'nin üzerinde yüzey oksidasyonu başlar. Oluşan alüminyum oksit tabakası malzemeyi 1370°C'nin üzerine kadar korur. Bu sıcaklığın üzerinde bulk oksidasyonu görülür. Alüminyum nitrür, hidrojen ve oksijen atmosferlerinde de

980°C'nin üzerine kadar kararlıdır. Mineral asitlerde tane sınırlarından, kuvvetli alkalilerde de alüminyum nitrür tanelerinden çözünmeye başlar [14].



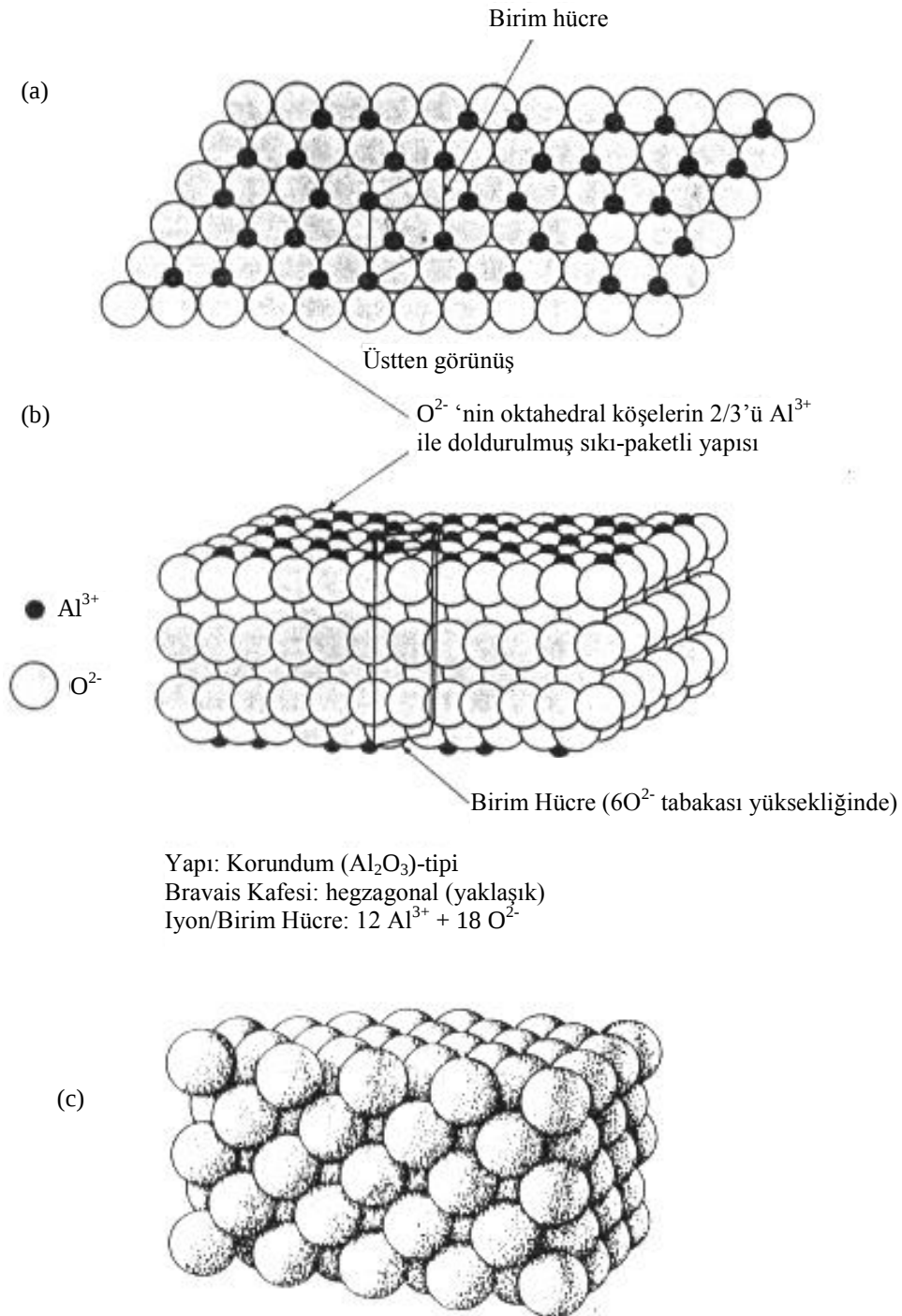
Şekil 2.1. Alüminyum nitrürün kristal yapısı [7].

Alüminyum nitrürün teorik yoğunluğu 3.26 g/cm³'tür. Alüminyum nitrürün diğer fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir [7, 8, 9].

Tablo 2. 1. Alüminyum Nitrürün Özellikleri [7, 8, 9].

Molekül Ağırlığı, g/mol	40.988
Yoğunluk, kg/m³	3.26
Ayrışma Sıcaklığı, °C	>2200
Lineer Genleşme Katsayısı, 10⁻⁶ /K	5.0
Termal İletkenlik, W/m.K	180.0
Elektriksel Direnç, 10⁸ ohm.m	>10 ¹⁹
Elastik Modül, Gpa	320
1 N yükte Mikrosertlik, Gpa	15.3
Eğme Mukavemeti, Mpa	320
Basma Mukavemeti, Gpa	3.8
Kırılma Tokluğu, MPa.m^{1/2}	2.8
Spesifik Yüzey Alanı, m² /g	2.4-4
pH	6.3

Şekil 2.2’de en kararlı alümina yapısı olan α -alüminanın ve alüminyum metalinin kafes yapıları görülmektedir [10].



Şekil 2.2. α -alümina ve alüminyumun kafes yapısı (a) ve (b) alümina; (c) alüminyum [10].

2.2. Termal İletkenlik Mekanizması

Isıl enerjinin bir kısmı malzemelerde atomsal titreşimlerle kinetik enerjiye, bir kısmı da genleşme yoluyla potansiyel enerjiye dönüşmektedir. Atomlararası bağ kuvvetleri elastik yay gibi davranarak titreşimleri atomdan atoma iletirler. Bu termoelastik dalgalar şeklindeki kafes titreşimleri fononlar olarak adlandırılır. Metalik malzemelerde fononlara ek olarak elektronlar da ısı iletme katkıda bulunmaktadır [6].

Alüminyum nitrür gibi yalıtkan seramik malzemelerde, fononlar ısı iletiminde önemli rol oynar. Latis hataları, empüriteler, ikincil fazlar, porlar ve tane sınırları fonon saçılmasına yol açarak termal iletkenliği düşürürler [6].

Yüksek sıcaklıklarda fonon-fonon saçılması nedeniyle fonon saçılma frekansı artmaktadır. Nispeten düşük sıcaklıklarda fonon-fonon saçılması azalmakta ve termal iletkenlik mekanizması fonon-kusur saçılması ve/veya fonon-tane sınırı saçılması ile kontrol edilir [2].

Watari ve arkadaşları yüksek termal iletkenliğe sahip AlN malzemelerde ($>200\text{W/mK}$) fonon serbest yolunun oda sıcaklığında 10-30 nm olduğunu ve bunun tipik polikristalin alüminyum nitrürün tane boyutuna göre ihmal edilebilecek kadar küçük olduğunu hesaplamışlardır. Dolayısıyla alüminyum oda sıcaklığında termal iletkenliğinin tane boyutundan ve tane sınırı fazlarından bağımsız olduğunu ileri sürmüşlerdir [2].

Alüminyum nitrür, küçük atomik kütleli elementlerden oluşmuş olması, bunlar arasında güçlü atomik bağların bulunması, basit kristal yapısı ve düşük ahenksizliğe sahip olması nedeniyle yüksek termal iletkenliğe sahiptir [6].

2.3. Alüminyum Nitrür Malzemelerin Diğer Malzemelerle Kıyaslanması

Alüminyum nitrürün termal iletkenliğinin diğer benzer malzemeler ile karşılaştırılması amacıyla çeşitli kaynaklardan toplanmış veriler Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2 Termal iletkenliği yüksek bazı malzemeler

Malzeme	Termal İletkenlik, W/mK	Termal Genleşme Katsayısı, $10^{-6}/K$
Elmas	1000-10000	1,2
Ag	410	18
Cu	400	17
SiC	270	3,7
BeO	250	8,0
AlN	100-170	4,5
Si	120	3,2
Al ₂ O ₃	20	7,3

Al₂O₃, iyi elektriksel ve mekanik özellikleri ve düşük maliyeti nedeniyle en yaygın olarak kullanılan elektronik altlık malzemesidir. Ancak düşük termal iletkenliği ve silisyuma göre yüksek ısı genleşme katsayısı nedeniyle ileri entegre devreler için gereksinimleri karşılayamamaktadır. Bir başka malzeme olan berilyum oksitin yüksek termal iletkenliğine karşılık, bu malzemeye olan ilgi yüksek ısı genleşme katsayısı ve çok toksik olması nedeniyle azalmaktadır [2].

Elmasın termal iletkenliği, mevcut malzemeler içinde en yüksek olanıdır ancak yüksek maliyeti nedeniyle uygulaması sınırlıdır. Silisyum karbür (SiC) de yüksek termal iletkenliğe sahiptir ancak yüksek bir dielektrik sabite ve düşük elektriksel dirence sahiptir. Bu iki özellik altlık malzemeleri için bazı durumlarda istenmemektedir. Bunların yanında berilyum oksit (BeO) hem yüksek termal iletkenliğe hem de yüksek elektriksel dirence sahiptir. Tek kristalli silisyum karbürün elmastan sonra en yüksek termal iletkenliğe sahip seramik malzeme olduğu iyi bilinmektedir. Ancak yapısal amaçlı SiC malzemelerde bulunan yüksek porozite, çok sayıda safsızlık ve kafes hataları fononların saçılmasına neden olarak termal iletkenliği düşürmektedir. Yeni SiC seramiklerde düşük miktarda BeO katkısı ile yüksek saflıkta ve düşük safsızlık veya kafes hataları elde edilebilmektedir [11].

Yarıiletkenler için altlık malzemesi olarak kullanımda AlN, berilyum oksidin yerini almaya, özellikle berilyum oksidin toksik özelliği nedeniyle, devam etmektedir. Alüminyum nitrür ise toksik değildir. Altlıklar için yüksek termal iletkenlikli elektriksel yalıtkanların kullanımı önemlidir, çünkü artan bileşen yoğunluğu altlık ile hızla uzaklaştırılması gereken yüksek miktarda ısınmaya neden olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda (> 150-200°C) alüminyum nitrürün termal iletkenliği berilyum oksidinkini geçmektedir [6].

Bor nitrürün (BN) teorik termal iletkenliği de çok yüksektir ama bu değere ancak işlenmesi zor olan tam yoğunlaşmış, yüksek saflıkta malzemelerde ulaşılabilir. Düşük yoğunlukta BN, önemli ölçüde düşük bir termal iletkenliğe ve mekanik dayanıma sahip olduğundan mikroelektronik uygulamalarda kullanılamaz [12].

Alüminyum nitrür, yüksek termal iletkenliği, silisyuma çok yakın termal genleşme katsayısı, iyi elektriksel yalıtımı ve uygun mekanik özellikleri nedeniyle bunların yerine kullanılabilecek bir rakip malzeme olarak ortaya çıkmıştır [13].

Alüminyum nitrürün elektronik ve diğer uygulamalarda önündeki engellerin en önemlisi maliyetidir. Çoğu AlN tozların maliyeti elektronik amaçlı alüminanın 4 katıdır [6].

3. ALÜMİNYUM NİTRÜR TOZ ÜRETİM YÖNTEMLERİ

İleri teknoloji seramikleri arasında günümüzde önemli yer tutan bir grupta nitrürlerdir. Herhangi bir nitrürü elde etmek için mutlaka hammadde olarak azot ya da azot içeren bir bileşik kullanılmalıdır [2].

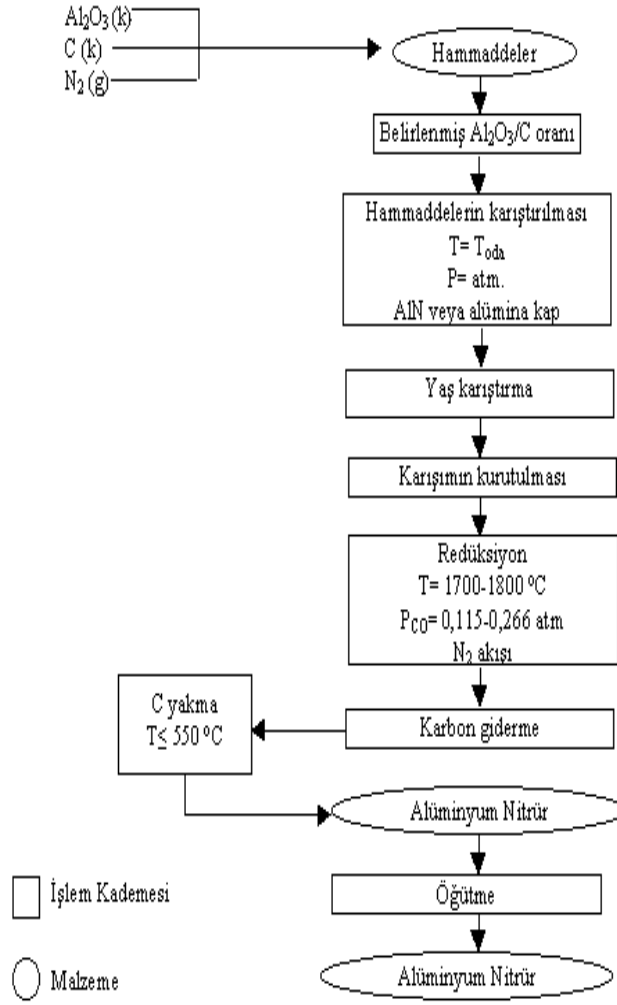
Endüstriyel boyutta alüminyum nitrür üretimi iki yöntemle gerçekleştirilmektedir. Bunlar karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile doğrudan nitrürleme yöntemleridir. Laboratuvar çalışmalarında ise yüzdürmeli nitrürleme, kimyasal buhar kaplama (CVD), buhar fazı sentezi ve organometalik bileşiklerden alüminyum nitrür üretimi gerçekleştirilmektedir. Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile üretilen tozlar genellikle ince, dar boyut dağılımlı, düzgün ve tek eksenlidir. Düşük metalik safsızlıklar içermekle beraber daha yüksek karbon ve oksijen seviyelerine sahiptir. Bu tozlar daha kolay sinterlenebilir. Daha iyi renk üniformluğuna sahiptirler [2,6].

Doğrudan nitrürleme ile üretilen tozlarda ise hidrolize karşı kararlılık daha düşüktür. Bu tozlarda elde edilen yağ yoğunluk karbotermal redüksiyon ile üretilenlerden daha yüksektir. Ancak her iki üretim yönteminde de yüksek termal iletkenlik sağlanabilmektedir [2,6].

3.1.Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme ile AlN Toz Üretimi

Karbotermal yöntemle karbür, borür ya da nitrür üretmek mümkündür. Her durumda reaksiyonlar ekzotermiktir ve termodinamik olarak oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. Hammadde ne olursa olsun yan ürün olarak mutlaka karbon monoksit (CO) elde edilir [1].

Bu yöntemde alümina ve karbon tozları arasında katı- katı reaksiyonu gerçekleşir ve azot atmosferinde nitrür oluşumu sağlanır. Hammaddeler alümina ve karbon tozuyla azot gazıdır. Üretilen alüminyum nitrürün özellikleri bu başlangıç malzemelerinin kalitesiyle doğrudan ilgilidir. İşlemin akış şeması Şekil 3.1’de verilmiştir [14].



Şekil 3.1. Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme için işlem akış şeması [14].

Karbotermal redüksiyon yöntemiyle alüminyum nitrür üretimi altı kademedен oluşur. İlk olarak hammaddeler seçilir ve C/ Al₂O₃ mol oranı genellikle ağırlıkça 1:0.36 ve 1:1 olarak belirlenir. Stokiyometredeki bu karbon fazlalığı reaksiyon hızını artırdığı, dönüşümün tamamlanmasını kolaylaştırdığı ve üniform toz dağılımı sağladığı için prosesin başarısında önemli yer tutar [14].

İkinci aşama hammaddelerin oda sıcaklığında karıştırılmasıdır. Alümina ve karbon tozları arasındaki katı – katı reaksiyonu prosesin hızını belirleyici olduğundan karıştırma işlemi önemlidir. Üçüncü olarak tozların daha iyi karışmasını sağlamak için yağ karıştırma işlemi gereklidir. Yağ karıştırma için kullanılan malzemeler saf su, ligroin gibi hidrokarbonlar ya da metanol, etanol ve isopropanol gibi alkollerdir. Dördüncü aşama da yağ karışımın kurutulmasıdır [14].

Nitrüleme işlemi beşinci kademeyi oluşturur. Malzeme, azot ya da amonyak ortamında 1400  C- 1800  C sıcaklığa çıkarılır. Reaksiyon sıcaklığı, nihai ürünün safiyetini etkilediği için önemlidir. Düşük sıcaklıklar genellikle ekonomik kayıplara sebep olmaktadır [14,15].

Karbotermal olarak alüminyum nitrür üretimi 3.1 reaksiyonuna göre gerçekleştirilmektedir [1,14,16].



Nitrüleme işleminin tamamlanmasının ardından kalan karbon 600 C-800 C sıcaklıklarda oksijen atmosferinde giderilir. Bu sıcaklık aralığının seçilmesinin nedeni 800 C'nin AlN oksitlenmesinde eşik sıcaklığı olmasıdır. Bununla beraber karbon giderme reaksiyonu için arttırılan sıcaklık AlN malzemenin de sıcaklığını arttırarak oksijen kirliliğine sebep olabilir. Bunun için karbon giderme işlemi, üretilen alüminyum nitrürün kullanım alanı göz önüne alınarak azot atmosferinde, 2000 C- 2100 C sıcaklık aralığında B₂O₃ kullanılarak da yapılabilir [14].



Eşitlikten 3.2'de görüldüğü gibi bu yöntemle karbonu giderilen AlN malzemeler BN içerir. Eğer  retilen AlN pota endüstrisinde kullanılacaksa BN içeriği önemli bir avantaj olmakla beraber, elektronik ve optik uygulamalarda kullanılacak AlN tozların BN içermesi istenmez [14].

Bu yöntemle üretilen tozlar başlangıç malzemelerinin saflığına bağlı olarak gri ya da beyazdır. Karbotermal yöntemle üretilmiş AlN tozların  zellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Üretilen tozlar, üniform boyut dağılımına sahiptir. Maksimum % 0.5 metalik empürite içerirler. Alüminyum nitrürün sinterlenmesini etkileyen bu empüriteler hammaddelerden ya da karıştırıcı aletlerden kaynaklanmaktadır. Diğer  retim yöntemleriyle kıyaslandığında karbotermal olarak üretilmiş alüminyum nitrür tozların kalsiyum içeriği karbon kullanımından dolayı daha yüksektir. Oksijen ve karbon içeriği de sırasıyla % 0.97-1.61 ve % 0.05-0.18 arasında değişmektedir [14].

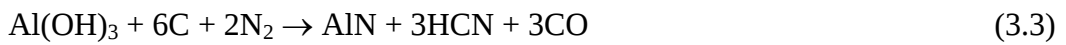
Karbotermal redüksiyon yöntemiyle alüminyum nitrür üretimi çevre açısından zararlı değildir. Ancak alüminyum nitrür tozlar oksidasyona karşı dikkatle depolanmalıdır. Bunun için genellikle polietilen kaplar kullanılır. Reaksiyon sırasında açığa çıkan karbon monoksit gazı da karbon dioksit'e dönüştürülerek enerji kaynağı olarak kullanılabilir [14].

Tablo 3.1. Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile üretilmiş AlN tozların tipik karakteristikleri [14].

Hammaddde	Toz çapı, µm	Yüzey alanı, m ² /g	Bileşim, % ağı.						
			Al	N	O	C	Fe	Si	Ca
Al ₂ O ₃	0.01- 3,0	1.9-4.9	65.8	33.5	0.97-1.61	0.05-0.18	<0.0005- 0.0049	0.0013- 0.0176	0.001- 0.057
Al(OH) ₃	...	...	...	...	1.0	0.1	...	...	...

Karbotermal redüksiyonda hammadde olarak Al(OH)₃ de kullanılabilir. Alüminyum hidroksit ve karbon 1300°C-1800°C sıcaklıklarda 15-360 dakika azot atmosferinde bekletilerek AlN elde edilir. Karbonu giderilen tozlar % 1 oksijen ve % 0.1 karbon içeriğine sahiptir ve sinterlenebilir [14].

Ancak alüminyum hidroksit ile yapılan nitrürlemede yapılan inceleme sonucunda reaksiyonun HCN ve AlN verecek şekilde reaksiyonuna uyarak ilerlediği görülmüştür [17].



Yapılan inceleme sonucunda karbonun miktarına bağlı olarak ilk önce HCN oluşturacak şekilde hidrojen ve azot ile reaksiyona girdiği ve alümina oluşumuna yol açtığı, geriye kalan karbonun da azot ortamında karbotermal redüksiyon ve nitrürlenmeyi sağladığı görülmüştür [17].

Azot atmosferinde alümina ve karbon hammadde olarak kullanılarak AlN üretimi için gereken sıcaklık direkt redüksiyon için gerekenden daha azdır. Ayrıca AlN, karbon monoksit azotla uzaklaştırıldığı takdirde daha düşük sıcaklıklarda da

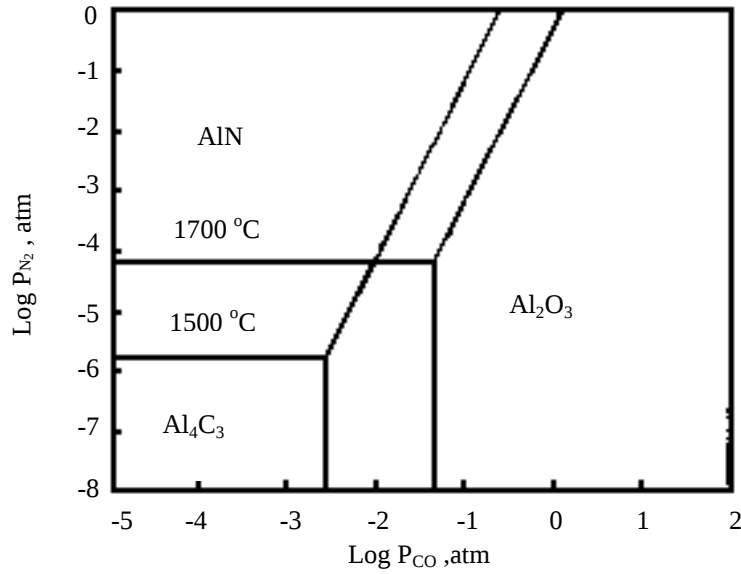
üretilebilir. Bu durumda p_{CO} denge değerinin altındadır. Denge değeri 1 atm. toplam basınç için Eşitlik 3.4'e göre hesaplanır. Eşitlik 3.4'de yer alan A değeri de Eşitlik 3.4a'da ve ΔG değeri de Eşitlik 3.4b'de verilmiştir [1].

$$(p_{CO})^3 + A p_{CO} - A = 0 \quad (3.4)$$

$$A = \exp(\Delta G / -R_g T) \quad (3.4a)$$

$$\Delta G \text{ (kJ/mol)} = 689.9 - 0.353T \quad (3.4b)$$

Şekil 3.2'de 1500 ve 1700°C sıcaklıklarda Al_2O_3 -C- N_2 sisteminin kararlılık diyagramı görülmektedir. P_{CO} ve P_{N_2} bilindiği takdirde kararlı faz belirlenebilmektedir. Alüminyum karbür (Al_4C_3) 2000°C sıcaklığın altında kararlı olmadığı için oluşmayacaktır [18].



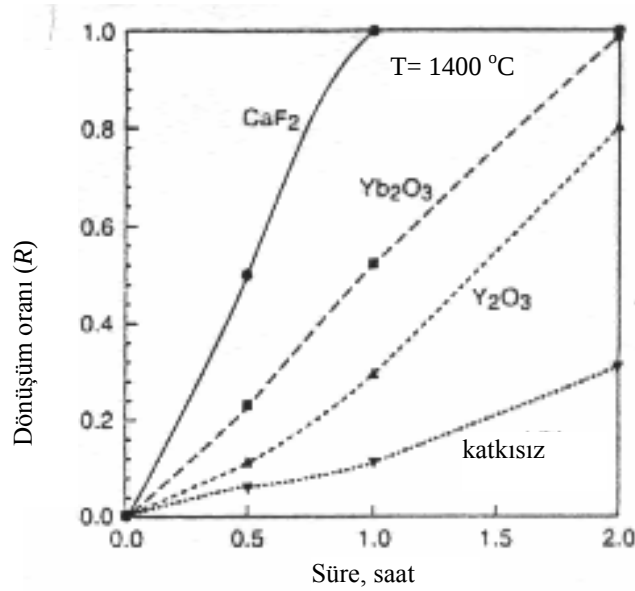
Şekil 3.2. 1500 ve 1700 °C'de Al_2O_3 -C- N_2 sisteminin faz kararlılık diyagramı [17].

Bu sistemde AlON ($5AlN.9Al_2O_3$), Al_4O_4C ve Al_2OC 'nin de gösterilmesi gerekirken bunlarla ilgili termodinamik data mevcut olmadığından hesaplama yapılamamıştır. Ancak bazı çalışmalarda 1200 °C gibi düşük sıcaklıklarda N_2 içeren sistemlerde Al_4O_4C ve Al_2OC 'nin bulunduğunu gösterirken, başka çalışmalarda 1780 °C gibi

yüksek sıcaklıklarda bu fazların varlığına dair işaret bulunamamıştır. Öte yandan 1640 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda alüminyum nitrürün karbotermal redüksiyon ve nitrürlenmesinde AlON varlığının bulunduğu çalışmalar da vardır [1].

Karbotermal redüksiyon ve nitrürlenme hızı CaF_2 , Y_2O_3 ve Yb_2O_3 gibi bazı katalizörlerin kullanılmasıyla arttırılabilmektedir. Katkıların reaksiyon üzerindeki etkisi Şekil 3.3'de verilmiştir. CaF_2 veya Y_2O_3 varlığında reaksiyonun $\text{CaF}_2 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ve Y-alüminatlar ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ve YAlO_3) gibi ara bileşikler yolu ile daha hızlı ilerlediği belirlenmektedir. Bu katkılar ayrıca daha küresel AlN kristallerinin oluşumuna yol açmaktadır [1].

Al_2O_3 'ün karbotermal redüksiyon ve nitrürlenmesinde CaF_2 katkısı reaksiyonu belirgin şekilde hızlandırmaktadır. C/ Al_2O_3 oranının teorik oranın biraz üstünde olacak şekilde ağırlıkça 41.4/102 seçildiği deneylerde; katkısız numunede 1400 °C'de 120 dakika sonunda dönüşüm sadece % 10 civarında iken, CaF_2 katkılı durumda 90 dakika tamamlanmasının mümkün olduğu görülmüştür. 1350 °C'de % 3 (ağ.) CaF_2 katkısında 360 dakikada nitrürleme tamamlanabilmektedir (Şekil 3.3).

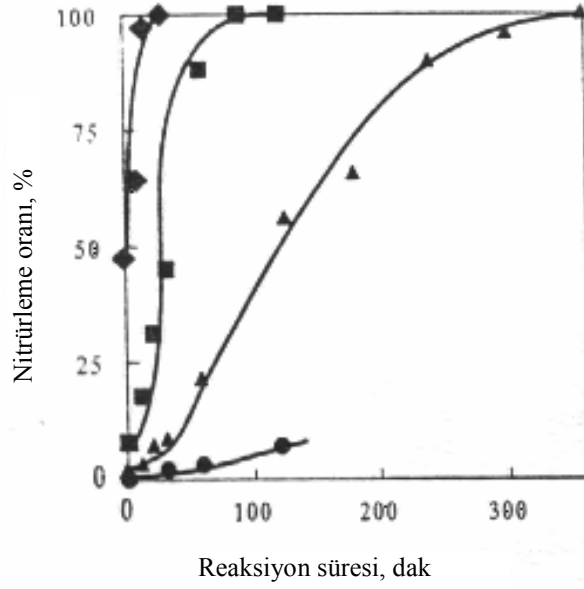


Şekil 3.3. Çeşitli katkıların (ağırlıkça % 3 bulunması durumunda) alüminanın alüminyum nitrüre dönüşümüne etkisi ($\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 109/102$; ağırlıkça) [1].

Şekil 3.4'ten de görüldüğü gibi CaF_2 katkısı reaksiyonun önemli şekilde geliştirmektedir. 0,55 ile 0,21 μ arasındaki boyutlardaki tozların kullanıldığı

çalışmalarda en düşük toz boyutundaki Al_2O_3 en yüksek nitrürlenme hızı göstermiştir. Ancak tüm tozlarda tam dönüşüm gerçekleşmiştir [19].

1350 °C’de nitrürlenen tozlarda reaksiyon sırasında iki çeşit kalsiyum alüminat [$CaO.6Al_2O_3 = (CA_6)$ ve $CaO.2Al_2O_3 = (CA_2)$]oluştuğu ve bu bileşiklerin reaksiyonun ilerlemesi esnasında yok olup sonuçta AlN ve CaF_2 kaldığı belirlenmiştir [19].



Şekil 3.4. 0,7 l/dak N_2 akışı altında nitrürlenme oranı ile reaksiyon sıcaklığının arasındaki ilişki: (▲) 1350 °C, % 3 (ağ.) CaF_2 ; (■) 1400 °C, % 3 (ağ.) CaF_2 ; (◆) 1450 °C, % 3 (ağ.) CaF_2 ; (●) 1400 °C, katkısız [19].

Reaksiyon hızı artan sıcaklıkla hızla artmaktadır (Şekil 3.5) ve bu reaksiyonun hız sabiti k olmak üzere tabaka difüzyon modeline göre modellenebilir [1].

$$kt = 1 - 3(1-R)^{2/3} + 2(1-R) \quad \text{reaksiyonu için:} \quad (3.5)$$

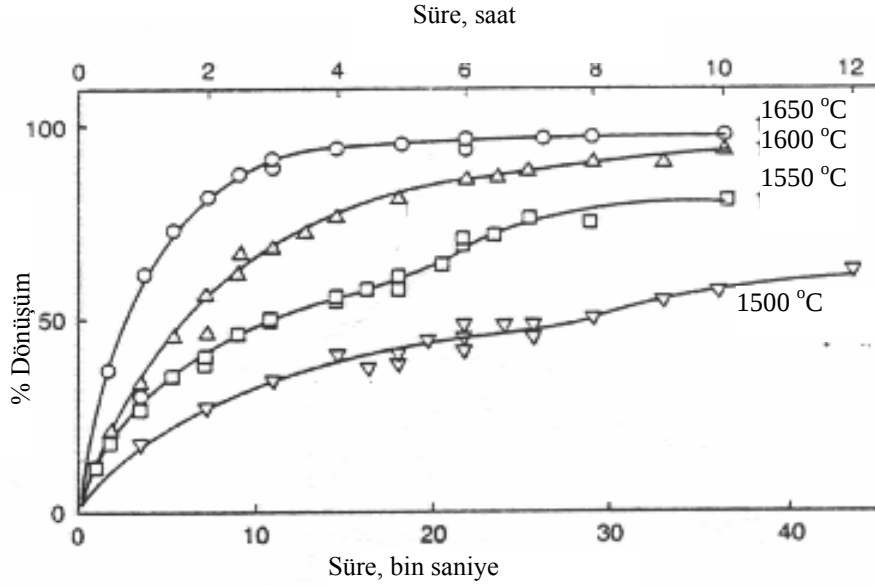
$$k = 24 D_e (C_{CO} - C_{COe}) / d^2 Co_2 \quad (3.5a)$$

$$k = D'_e \quad (3.5b)$$

$$k = 1,47 \times 10^{10} \exp (-530\,073 / RT) \quad (3.6)$$

Burada R gaz sabiti, R dönüşüm oranı, C_{CO} toz yüzeyindeki karbon monoksit konsantrasyonu, C_{COe} denge karbon monoksit konsantrasyonu, Co_2 oksijen

konsantrasyonu, D_e toz içine etkili difüzyon katsayısı ve D'_e görülen etkili difüzyon katsayısıdır [1].

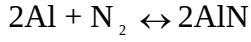


Şekil 3.5. AlN sentezi için sıcaklığın reaksiyon seviyesine etkisi [1].

3.2.Doğrudan Nitrürleme ile Alüminyum Nitrür Toz Üretimi

AlN toz üretiminde endüstriyel olarak kullanılan yöntemlerden diğeri de doğrudan nitrürleme yöntemidir. Bu yöntemle alüminyum nitrür üreten önemli firmalar arasında DENKA, Hermann C. Stark ve Toyo Alüminyum sayılabilir. İşlemin akış şeması Şekil 3.6'da verilmiştir. Doğrudan nitrürleme yöntemiyle AlN üretilebileceği gibi AlN-Al matris kompozitleri de üretilebilir.

Doğrudan nitrürleme yöntemi alüminyum ve azotun reaksiyona girerek AlN eldesine dayanır. Proses yedi kademedir oluşur. İlk olarak % 99 safiyetteki alüminyum tozu öğütülür. Amaç yüzey alanını arttırarak nitrürleme hızını da arttırmaktır. İkinci aşama alüminyum tozların bir katalizörle ağırlıkça %1 – 5 oranında karıştırılmasıdır. En çok kullanılan katalizörler lityum florür, potasyum florür, sodyum nitrür ve sodyum florürdür. Üçüncü olarak karışım 650 °C sıcaklığa ısıtılarak bu sıcaklıkta 16 saat bekletilir. Bu sıcaklığın seçilme nedeni alüminyumun ergime sıcaklığının hemen altında bir sıcaklık oluşudur. Dördüncü aşama nitrürleme işlemi için sıvı alüminyumun önce 1050 °C'de 8 saat, ardından da 1400 °C'de yaklaşık 4 saat tutulmasıdır. Doğrudan nitrürleme reaksiyonu Eşitlik 3.7'de verilmiştir [14].



(3.7)

Nitrüleme işleminin tamamlanmasının ardından malzeme azot atmosferinde soğutulur ve 1600-1850 °C sıcaklık aralığında yaklaşık 30 dakika ısıtılma işlemine tabi tutulur. İşlemin amacı AlN tozlarını kararlı hale getirmektir. Isıl işlemle alüminyum nitrürün kararlı hale gelmesi tam olarak açıklanamazken öngörülen tahminler işlem sırasında tanelerin büyüdüğü ve/veya bir oksit tabakasının oluştuğudur. Son olarak elde edilen AlN tozlar ortalama toz boyutunu düşürmek için bilyalı değirmende öğütülür [14].

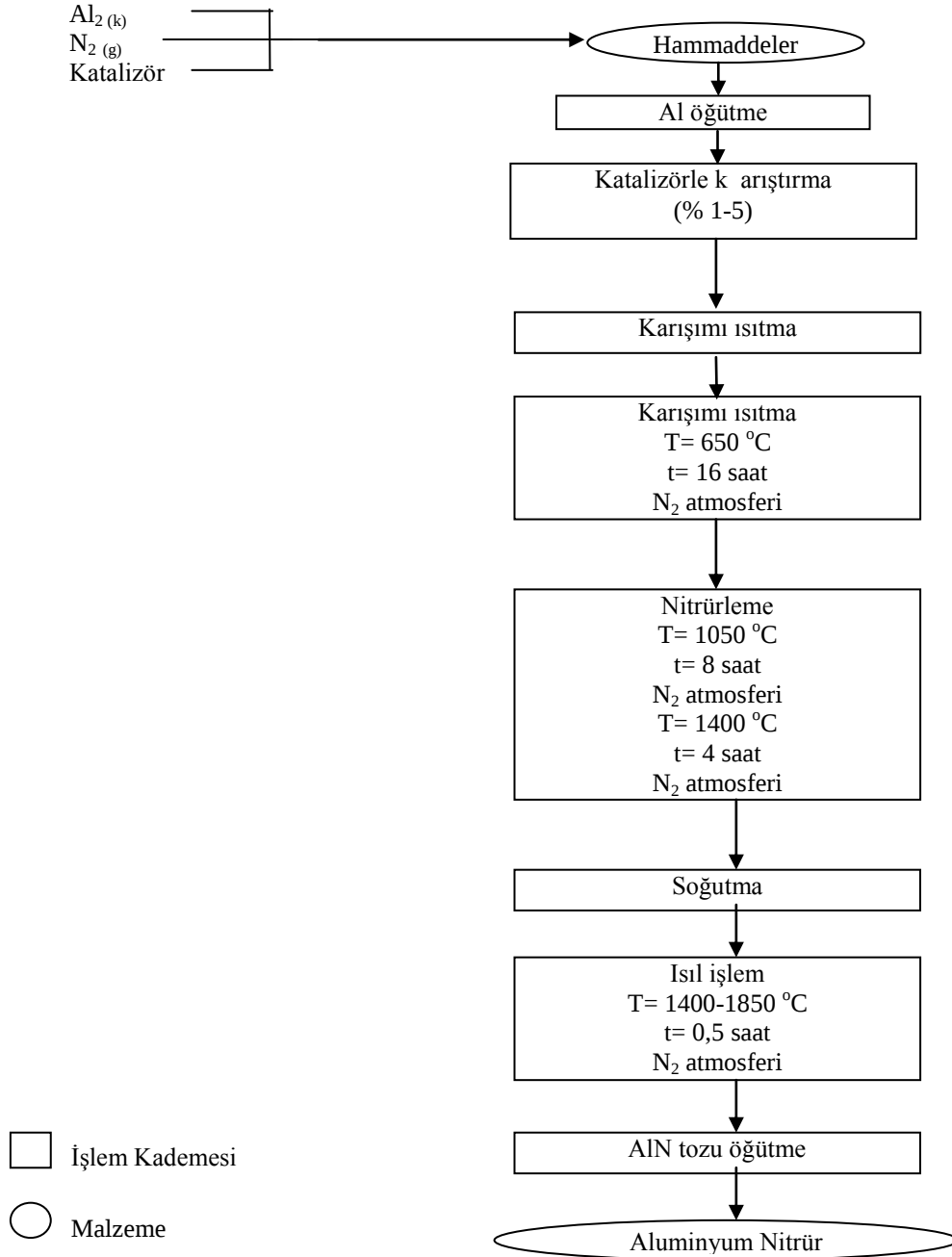
Doğrudan nitrüleme yöntemiyle üretilen AlN tozların özellikleri Tablo 3.2’de verilmiştir. Bu değerlerden görüldüğü gibi doğrudan nitrülenmiş tozlar, sıvı alüminyum kullanılması nedeniyle tipik olarak geniş boyut dağılımlı, yüksek derecede aglomere olmuş şekildedir. Doğrudan nitrülenmiş tozlar karbotermal olarak üretilmiş tozlara göre pulverizasyon işlemleri nedeniyle tipik olarak daha yüksek demir içeriğine sahiptir. Ayrıca, alüminyumun ve alüminyum nitrürün toz haline getirme işlemleri AlN tozlarda potansiyel bir oksijen kaynağı olan oksit bir tabaka oluşumuna olanak sağlamaktadır. Doğrudan nitrülenmiş tozların 450 °C’de oksitlendikleri gözlenmiştir [14].

Karbotermal redüklenmiş ve nitrülenmiş tozlar ile doğrudan nitrülenmiş tozlar arasında belirgin temel farklılıklardan biri karbotermal olarak üretilen tozlarda safsızlık olarak bulunan kalsiyumdur. Kalsiyum Al_2O_3 içinde bulunmaktadır; ancak metalik alüminyum içinde nadiren bulunmaktadır. Ancak çoğu durumda AlN seramiklerdeki Ca, sinterleme katkısı olarak rol oynadığından dolayı bu seviyelerdeki kalsiyumun varlığı çok önemli değildir [1].

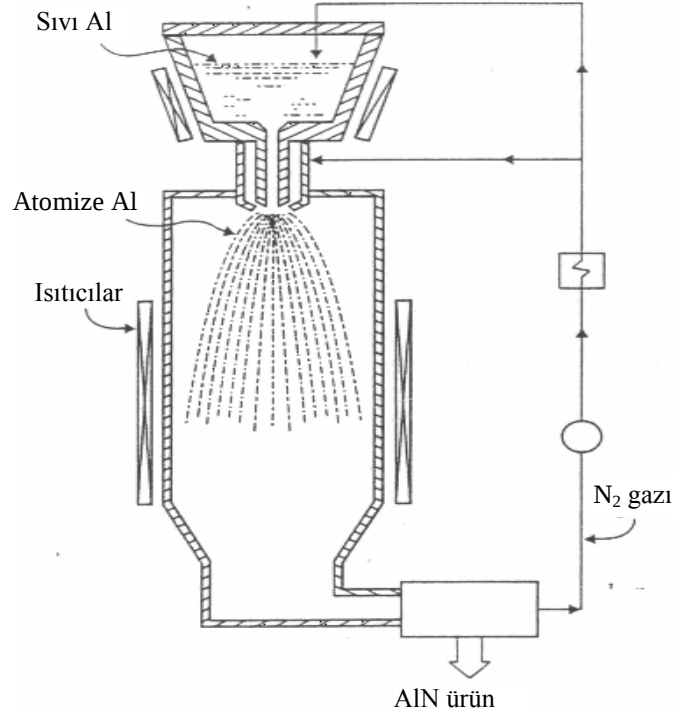
Doğrudan nitrülenmiş AlN tozlardaki metalik safsızlık içerikleri, kullanılan alüminyum hammaddenin kalitesine bağlı olarak da büyük ölçüde farklılık göstermektedir. Karbotermal redüklenmiş ve nitrülenmiş tozlardaki Fe ve Si safsızlık seviyeleri ise doğrudan nitrülenmiş tozlara oranla daha düşük seviyelerdedir. Ancak daha yüksek saflıktaki Al hammaddelerin de ayrıca bir maliyete neden olacağı da gözardı edilmemelidir. Sonuç olarak hem toz üreticisinin hem de parça üreticisinin uygulamaya bağlı olarak masraf-performans oranı değerlendirmesi yapması gerekmektedir. Oksijen ve karbon içerikleri ve yüzey

alanları bakımındansa tozların aşağı yukarı aynı düzeylerde bulundukları söylenebilir. Ancak doğrudan nitrülenmiş tozlarda bir öğütme aşaması gerektiğinden dolayı tipik toz boyut dağılımları daha geniştir. Ancak uygulamaya bağlı olarak daha geniş toz boyut dağılımı bir avantaj da dezavantaj da olabilmektedir. İri toz tanelerinin varlığı basınçsız sinterlemede yoğunlaşmayı zorlaştırmaktadır [1, 20].

Alüminyum tozu yüksek derecede patlayıcı özelliğe sahiptir, ve bu nedenden dolayı bu malzemelerde çalışılırken güvenlik önlemlerinin alınması mutlak öneme sahiptir [14].



Şekil 3.6. Doğrudan nitrürleme işlem akış şeması



Şekil 3.7. Sıvı alüminyumun atomizasyonu ve nitrürlenmesinde kullanılan bir reaktör şeması [1].

Tablo 3.2. Doğrudan nitrürlenmiş AlN tozların tipik karakteristikleri [14].

Toz çapı, μm	Yüzey alanı, m^2/g	Bileşim, % ağı.						
		Al	N	O	C	Fe	Si	Ca
0.3-12	0.85-4.45	65.0-65.3	31.5-33.4	0.6-2.3	0.06-0.14	0.001-0.057	0.004-0.057	0.0001-0.001

3.3. Laboratuvar Çaplı AlN Üretim Yöntemleri

3.3.1. Yüzdürmeli Nitrürleme

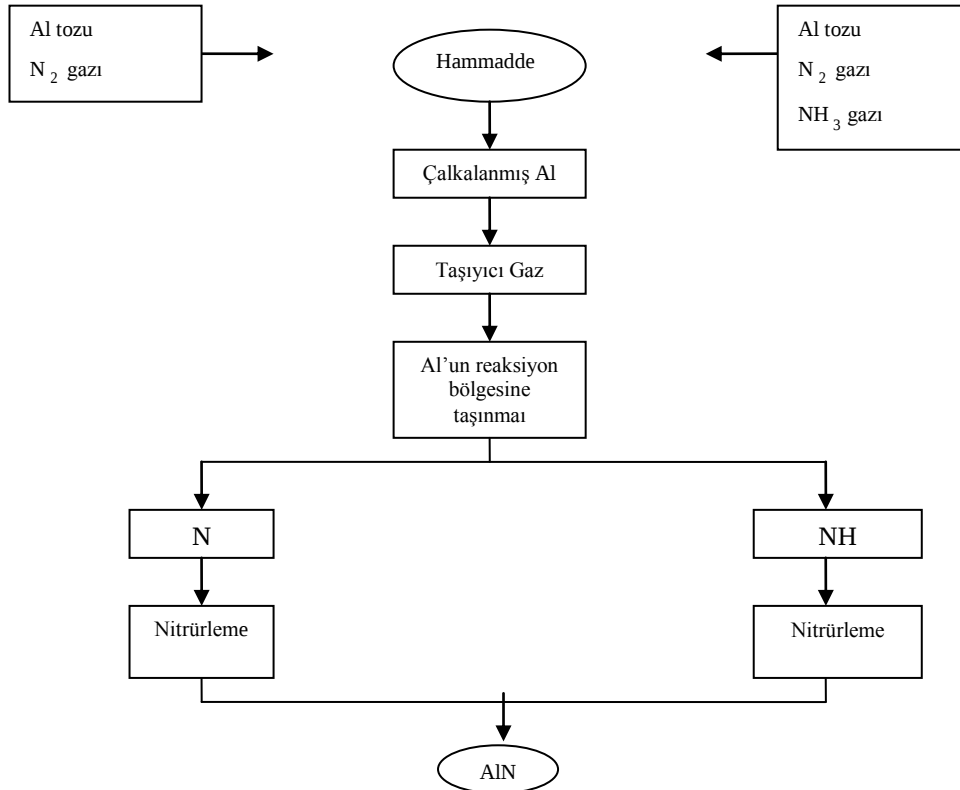
Yüzdürmeli nitrürleme prosesi alüminyum nitrür toz ve fiber üretiminde sürekli bir prosestir. Proses Nigata Üniversitesi ve Showa Alüminyum tarafından geliştirilmiştir ve laboratuvar bazında araştırmalar devam etmektedir [14].

Prosesin akış şeması Şekil 3.8’de verilmiştir. Teorik olarak bu yöntemle hammaddelerin % 100 dönüşümü mümkündür. Nitrürleyici olarak azot ya da azot-amonyak karışımı kullanılır [14].

Azot kullanılarak gerçekleştirilen yüzdürmeli nitrürleme prosesinde hammaddeler alüminyum tozu ve azot gazıdır. İşlem dört aşamadan oluşur. Önce alüminyum tozu reaktörün alt kısmına yerleştirilerek çalkalanır ve sisteme azot üflenerek tozları reaksiyon bölgesine taşınması sağlanır. Reaksiyon bölgesinin sıcaklığı 1350-1550 °C arasında seçilir. Daha sonraki aşama reaksiyon bölgesinin ortasına azot enjeksiyonudur. Nitrürleme işlemini takiben oluşan AlN kollektör bir kapt toplanır. İşlem 3.8 reaksiyonuna göre ilerler.[14]



Hammadde olarak alüminyum tozu, azot ve amonyak kullanılarak gerçekleştirilen yüzdürmeli nitrürleme de benzer şekilde gelişir. Azot gazı yerine azot-amonyak gaz karışımının kullanılmasıyla reaksiyon sıcaklığı 1150-1300 °C aralığına düşer. Sıcaklıktaki bu düşüşün nedeni amonyaktaki N-H bağ enerjisinin azot gazındaki N-N bağ enerjisinden daha alt seviyede oluşudur. Yani bağları koparmak için daha az enerjiye ihtiyaç vardır. Reaksiyon Eşitlik 3.9’da verilmiştir [14].



Şekil 3.8. Yüzdürmeli nitrürleme işlem akış şeması [14].

3.3.2. Kimyasal Buhar Kaplama (CVD)

CVD yöntemiyle alüminyum nitrür üretimi Max-Planck Enstitüsü tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntem AlN tozlar, kaplamalar ve tek kristaller üretiminde kullanılabilir. Kimyasal buhar kaplama alüminyum klorür ve amonyakın reaksiyonuna dayanır. Hammaddeler alüminyum klorür, azot ve amonyaktır [14].

İşlem altı kademedir oluşur. Önce alüminyum klorür 400 °C'ye hızlıca ısıtılır. Gaz fazındaki alüminyum klorürün konsantrasyonunun yüksek olması istenir ki bu durum AlCl_3 -AlN dönüşümünü hızlandırır. İkinci aşama azot gazının 10 l/h akış hızıyla sisteme verilmesidir. Azot gazı, alüminyum klorürün reaksiyon kanalının üstüne geçmesini sağlar. Üçüncü aşamada gaz karışımı akış hızı 8 l/h olan amonyakla karıştırılır. Dördüncü bölümde 3.10 reaksiyonuna göre arabileşikler oluşur [14].



Oluşan bu ara ürün reaksiyon odacığının orta bölgesine taşınarak 1000 °C sıcaklığa çıkarılır 3.11 reaksiyonuna göre alüminyum nitrür elde edilir [14].



Reaksiyonun nihai ürünlerinden olan HCl çevre açısından zararlı bir madde olduğundan CVD endüstriyel olarak kullanılamamaktadır.

3.3.3. Buhar Fazı Sentezi

Bu yöntemle AlN filmler ve tek kristaller üretilir. Alüminyum nitrürünün buhar fazı sentezinde üretim hızı karbotermal redüksiyon ve doğrudan nitrürlemeyle kıyaslandığında çok yüksektir. Yöntem, AlCl_3 ve NH_3 arasındaki gaz reaksiyonuna dayanır. AlCl_3 'ün süblimasyonu ile oluşan çekirdeklerle NH_3 reaksiyona girerek AlN tozlar oluşmaya başlar. Bu sebeple CVD yöntemi termal bir bozunma prosesi iken buhar fazı sentezi bir çekirdeklenme ve büyüme prosesisidir [14].

Yöntem dört aşamada ilerler. İlk olarak AlCl_3 , 180-200 °C sıcaklıklarda süblime edilir. Çekirdeklenme hızı, reaksiyon sıcaklığı ve gaz bileşimlerinin bir

fonksiyonudur. Yani tane boyutu bu parametreler yardımıyla kontrol edilebilir. İkinci aşamada azot gazı taşıyıcı olarak sisteme verilir. Ve sisteme üflenen amonyakla beraber reaksiyon 3.12'ye göre ilerler [14].



3.3.4. Organik bileşiklerle AlN Üretimi

Alüminyum nitrür üretiminde kullanılan bir diğer yöntem de organik bileşikler ile AlN üretimidir. AlN gibi oksit olmayan bileşiklerin hazırlanmasında trialkilalüminyum gibi polimerik bileşiklerin kullanımı hala gelişme aşamasındadır. Organometalik prekürsörlerden AlN sentezi, bir hedef bileşiğin (alüminyum ve azot içeren) oluşumu ve ardından ısıtma ile AlN verecek şekilde ayrışmasıyla gerçekleşmektedir. Sentez işlemi, alkilalüminyum bileşikleri ve amonyak arasındaki reaksiyon ile elde edilen hedef bileşiklere göre farklılık göstermektedir [14].

Tablo 3.3. Farklı yöntemlerle üretilmiş AlN malzemelerin tipik özellikleri [14].

Sentez Yöntemi	Hammadde	Toz çapı, μm	Yüzey alanı, m^2/g	Bileşim, % ağı.						
				Al	N	O	C	Fe	Si	Ca
Yüzen Nitrürleme	N_2	0,3-0,8	8,0	65,4	33,3	1,2	...	0,0011	0,0036	...
	N_2/NH_3	0,2-10	...	...	32,3	1,3	...	...	...	...
CVD		1-3	8,4	...	...	28,2	...	...	...	...
Buhar Fazı		0,1-3	8,4	...	28,2	...	...	...	...	...
Organometalik bileşikler	$\text{Al}[(\text{NH}_2)_3]$	10-20	...	...	...	...	...	...	...	...
	$[(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2]_2$	0,026-0,030	...	...	...	0,8	2,5	...	...	...

Metod	Sentez Reaksiyonu	Hammaddeler	Reaksiyon Koşulları	Gelişim Seviyesi	Görüşler
Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme	$\text{Al}_2\text{O}_{3(k)} + \text{C}_{(k)} + \text{N}_{2(g)} \rightarrow 2\text{AlN}_{(k)} + \text{CO}_{(g)}$ $2\text{Al}(\text{OH})_{3(k)} + 3\text{C}_{(k)} + \text{N}_{2(g)} \rightarrow 2\text{AlN}_{(k)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 3\text{CO}_{(g)}$	Al_2O_3 ve C tozları, N_2 gazı $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve C tozları	$T = 1700\text{-}1800\text{ }^\circ\text{C}$ $P_{\text{CO}} = 0,115\text{-}0,266\text{ atm}$ $T = 1300\text{-}1800\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 akışı	Endüstriyel Laboratuvar aşamasında	C giderme önemli C giderme önemli
Doğrudan Nitrürleme	$2\text{Al}_{(s)} + \text{N}_{2(g)} \rightarrow 2\text{AlN}_{(k)}$	N_2 gazı, Al tozu	$T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$,	Endüstriyel	Patlama tehlikesi, pulverizasyon gerekli
Yüzen Nitrürleme	$2\text{Al}_{(s,g)} + \text{N}_{2(g)} \rightarrow 2\text{AlN}_{(k)}$ $2\text{Al}_{(s,g)} + \text{N}_{2(g)} + \text{NH}_{3(g)} \rightarrow 2\text{AlN}_{(k)} + 2\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$	N_2 gazı, Al tozu Al tozu, N_2 ve NH_3 gazı	$T = 1350\text{-}1500\text{ }^\circ\text{C}$ $T = 1150\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$	Laboratuvar aşamasında Laboratuvar aşamasında	Yüksek saflıkta hammaddeler, patlama tehlikesi Yüksek saflıkta hammaddeler, patlama tehlikesi
CVD	$\text{AlCl}_{3(g)} + \text{NH}_{3(g)} \rightarrow \text{AlN}_{(k)} + 3\text{HCl}_{(g)}$	AlCl_3 tozu ve NH_3 gazı	$T = 400\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$	Laboratuvar aşamasında	Özel reaktör koşulları; Ürün amorf olur ve kristallenmesi için ısıtılmalıdır
Buhar Fazı	$\text{AlCl}_{3(g)} + \text{NH}_{3(g)} \rightarrow \text{AlN}_{(k)} + 3\text{NH}_4\text{Cl}_{(g)}$	AlCl_3 tozu ve NH_3 gazı	$T = 720\text{-}1210\text{ }^\circ\text{C}$	Laboratuvar aşamasında	Reaktörün iki bölgesinde oluşan AlN
Organometalik Bileşikler	$3\text{LiAlH}_{4(s)} + \text{AlCl}_{3(k)} + \text{NH}_{3(s)} \rightarrow 3\text{H}_{2(g)} + \text{Al}(\text{NH}_2)_3$ $\text{RAl}_{(s)} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{R}_3\text{AlNH}_{3(s)}$	LiAlH_4 , Et_2O , AlCl_3 , NH_3 Al metali, NH_3 , R_3Al	$T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ $T = 400\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$	Laboratuvar aşamasında Laboratuvar aşamasında	Üretilen iri taneler % 28 dönüşüm

4. TERMODİNAMİK İNCELEME

Bu bölümde alüminyum nitrür üretimi termodinamik olarak incelenmiştir. Hammadde olarak alümina ve alüminyum hidroksit ele alınarak yapılan çalışmalar bilgisayar ortamında HSC3 [17] programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Alümina hammadde olarak kullanıldığında alüminyum nitrür eldesi 4.1 reaksiyonuna göre gerçekleşmektedir.

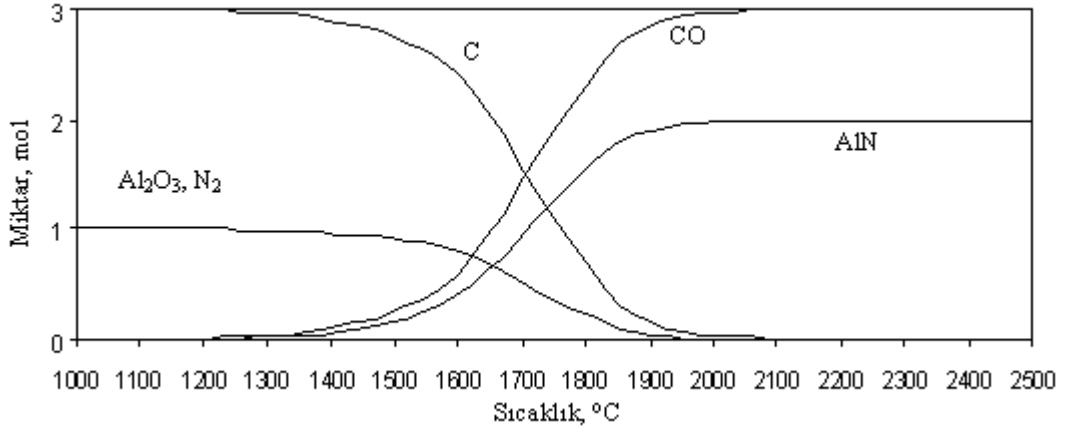


Bu reaksiyon için yapılan inceleme sonucunda kapalı bir sistemde hammaddelerden reaksiyonu verecek şekilde stokiyometrik oranda bulunması durumunda AlN üretmek için sıcaklığın 1680 °C'nin üzerinde olması gerektiği görülmektedir. 1500 °C'nin altındaki sıcaklıklarda AlN oluşumunun sıfıra yakın değerlerde kalmasının nedeni, CO kısmi basıncının AlN oluşumunu termodinamik olarak engellemesidir. CO kısmi basıncının N₂'ye oranı düşürülerek daha düşük sıcaklıklarda AlN üretimi olanaklı hale getirilebilir. Bunun için gaz akışı ortamı yaratılarak atmosferdeki CO süpürülmelidir. HSC3 programı ile sadece kapalı bir sistem incelenebildiği için, kullanılan N₂ molar miktarını stokiyometrik oranın üzerinde yükselterek N₂ akışı altındaki bir sistemde elde için neler olacağı hakkında bilgi edinilebilir.

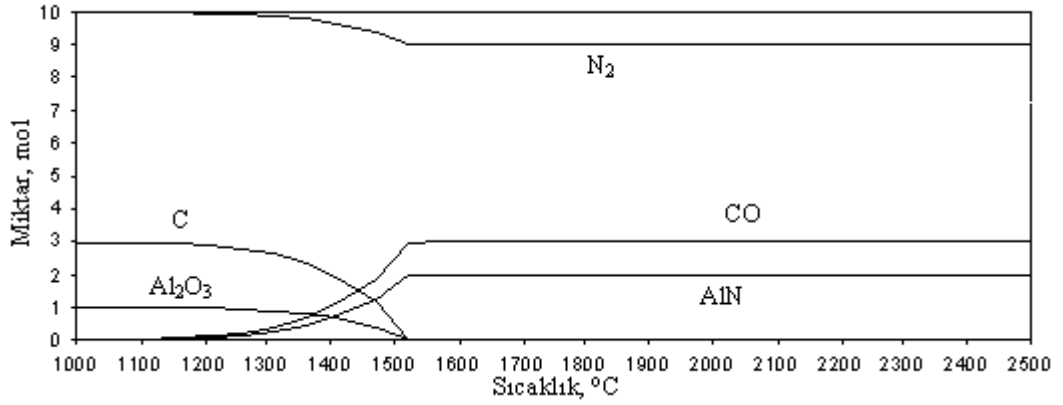
Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 4.1 reaksiyonunu verecek hammaddeler stokiyometrik oranlarda kullanıldığında ortaya çıkacak ürünler ve miktarları sıcaklığa bağlı olarak Şekil 4.1'de verilmektedir. Şekilden de anlaşılabileceği üzere reaksiyonun tamamlanması için 2000 °C'ye yakın sıcaklıkların kullanılması gerekmektedir.

Yapılan incelemeler sonucunda stokiyometrik oranın 10 ve 100 katı kadar oranlarda N₂ kullanılması halinde AlN oluşumunun da belirgin şekilde arttığı ve daha düşük sıcaklıklarda reaksiyonun elde edilebildiği görülmüştür. N₂ gazının artması (dolayısıyla P³_{CO}/P_{N₂} oranının azalması) tam dönüşümün gerçekleştiği sıcaklıkları

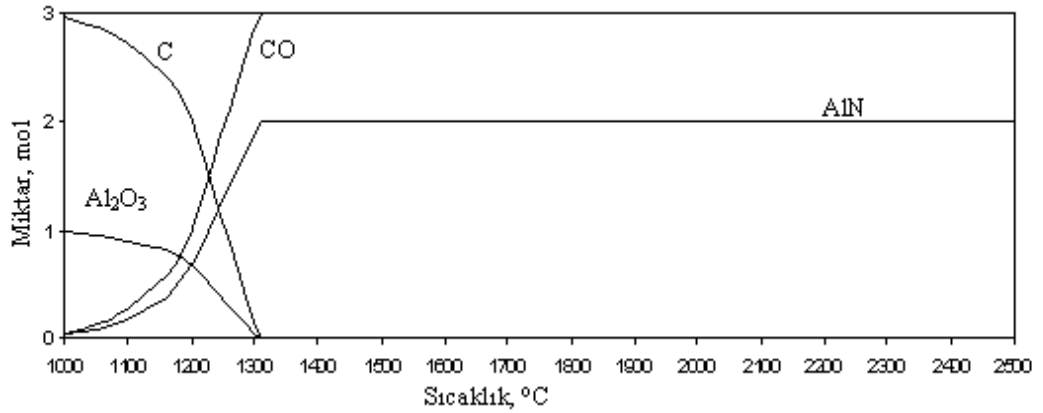
çok belirgin şekilde düşürmektedir. Azot miktarının stokiyometrik oranının 10 ve 100 katı artırıldığında elde edilen eğriler Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol Al_2O_3 , 3 mol C ve 1 mol N_2 için denge koşulları [17].

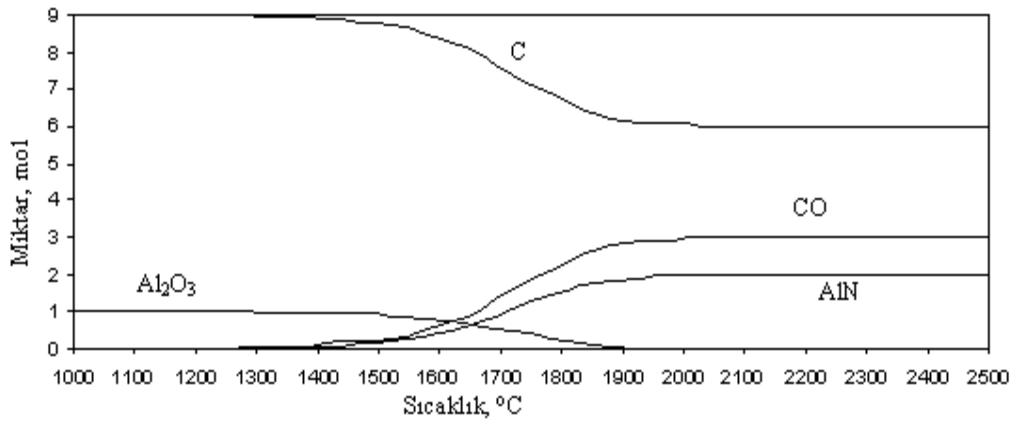


Şekil 4.2. Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol Al_2O_3 , 3 mol C ve 10 mol N_2 için denge koşulları [17].



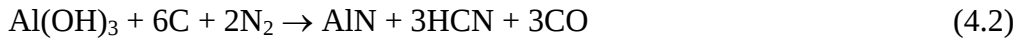
Şekil 4.3. Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol Al_2O_3 , 3 mol C ve 100 mol N_2 için denge koşulları [17].

Stokiyometrik C fazlalığının ise denge konsantrasyonları üzerinde olumlu etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Ancak reaksiyonun daha hızlı ilerlemesi ve tüm alümina yüzeyinin C ile kaplanması için karbon fazlalığının bulunması gerekmektedir. Stokiyometrik oranın 3 katı olarak katılan karbonun AlN oluşturmeyen kısmı hiç bir değişime uğramadan karbon olarak kalmıştır. Karbonun fazla olmasının elde edilen AlN oranı veya dönüşümün tamamlandığı sıcaklık üzerinde herhangi bir etkisi ise görülmemiştir. Stokiyometrik oranın 3 katı karbon karası kullanılarak yapılan araştırmanın sonucu Şekil 4.4’de verilmiştir.

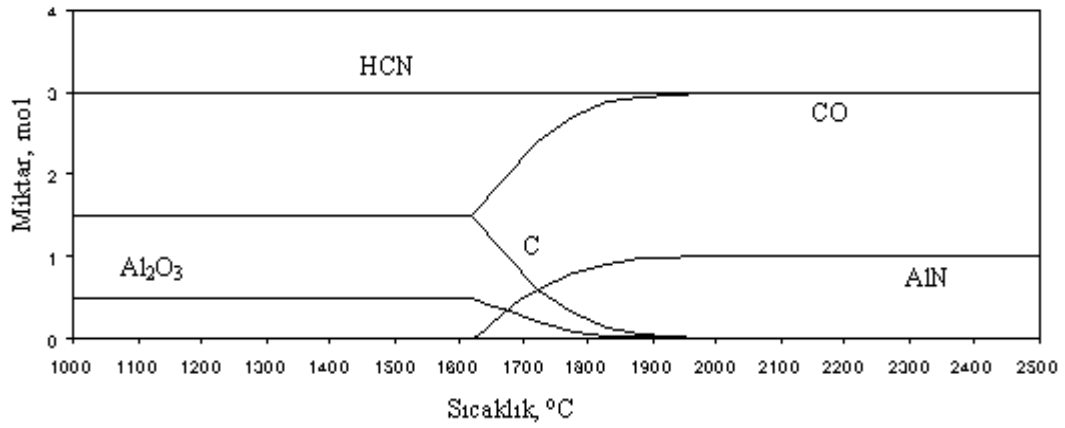


Şekil 4.4. Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol Al₂O₃, 9 mol C ve 1mol N₂ için denge koşulları [17].

Alüminyum hidroksit ile yapılan nitrürlemede de yapılan inceleme sonucunda reaksiyonun HCN ve AlN verecek şekilde 4.2 reaksiyonuna uyarak ilerlediği görülmüştür.



Karbonun miktarına bağlı olarak ilk önce HCN oluşturacak şekilde hidrojen ve azot ile reaksiyona girdiği ve alümina oluşumuna yol açtığı, kalan karbonun da azot ortamında karbotermal redüklenmeye yol açtığı görülmüştür. Bu yöntemle AlN elde edilirken oluşacak hidrojen siyanürün kaynağı hammaddedeki alüminanın hidrojenidir. 4.2 reaksiyonundaki hammaddeler stokiyometrik oranlarda kapalı bir sistemde reaksiyona sokulduğunda elde edilen eğri Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5. Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol $\text{Al}(\text{OH})_3$, 6 mol C ve 2 mol N_2 için denge koşulları [17].

4.1. Alüminyum Nitrür Eldesinde Serbest Enerji

Bir reaksiyonun gerçekleşebilmesi için o reaksiyonun oluşum serbest enerjisi (ΔG), negatif (-) değerli olmalıdır. Alüminyum nitrür oluşum reaksiyonu olan 4.1 reaksiyonunun herhangi bir sıcaklıktaki oluşum serbest enerji değeri Eşitlik 4.3'de verilmiştir.

$$\Delta G = 689,9 - 0,353T + RT \ln(P_{\text{CO}}^3 / P_{\text{N}_2}) \text{ (kJ/mol)} \quad (4.3)$$

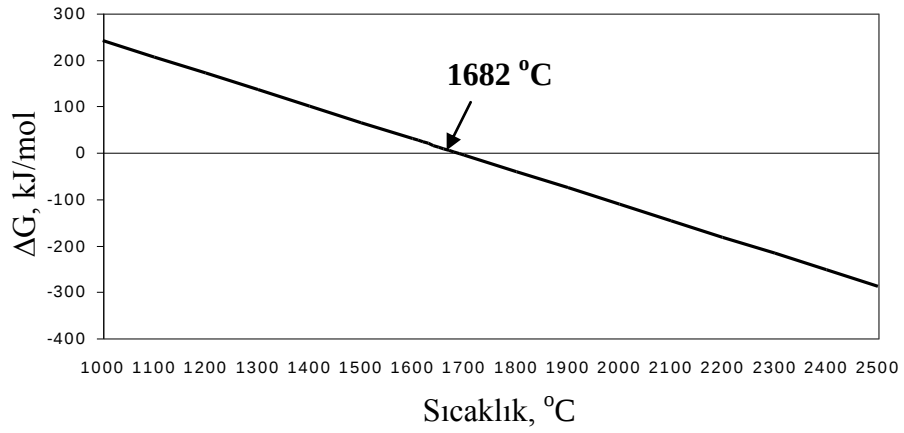
4.1 reaksiyonu için $P_{\text{CO}}^3 / P_{\text{N}_2} = 1$ olması durumunda ΔG değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 4.6'de verilmektedir. Şekle göre 1680 °C'nin altındaki sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleşmemektedir.

Ancak teorikte durum böyle iken uygulamada $P_{\text{CO}}^3 / P_{\text{N}_2}$ değeri 1 olarak kalmamaktadır. Azot gazı akışı altında N_2 kısmi basıncı 1 atmosfere çok yakın olacaktır. Bu durumda ortamda bulunan CO kısmi basıncının oluşum serbest enerjisi üzerine etkisi 4.4 bağıntısıyla hesaplanabilir.

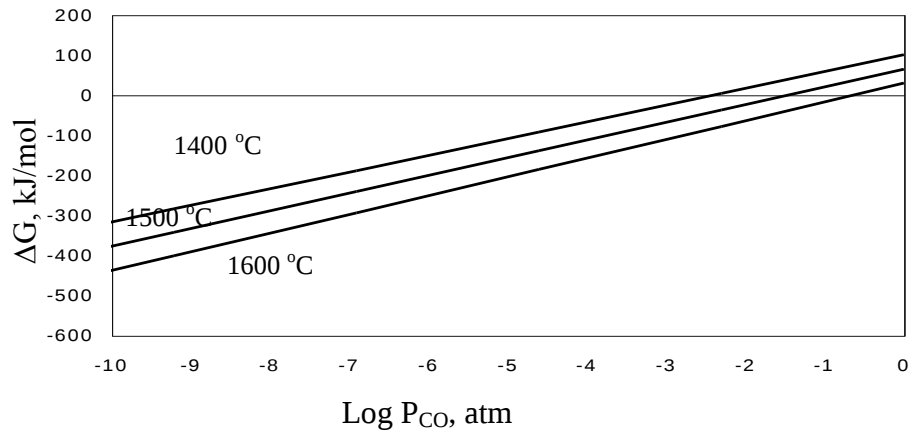
$$\Delta G = 689,9 - 0,353T + RT \ln(P_{\text{CO}}^3) \quad (4.4)$$

Yapılan hesaplamara göre 1400, 1500 ve 1600 °C sıcaklıklarda ΔG değerlerinin CO kısmi basıncına göre değişimi Şekil 4.7'de verilmiştir. Elde edilen verilere göre reaksiyonun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi için CO kısmi basıncını

düşürmek gerekmektedir. Bunun için N_2 akışı altındaki bir ortam yaratılması uygun koşulları sağlamaktadır.



Şekil 4.6. Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemi ile AlN üretimi için, $P_{CO}^3/P_{N_2} = 1$ olması durumunda, oluşum serbest enerjisi değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.7. Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemi ile AlN üretimi için $P_{N_2} = 1$ atm olması durumunda oluşum serbest enerjisi değerinin CO kısmi basıncına bağlı olarak değişimi.

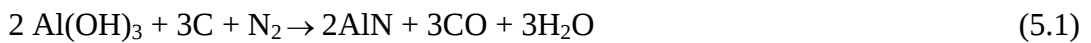
5. ALÜMİNYUM HİDROKSİTTEN ALÜMİNYUM NİTRÜR ÜRETİMİ

α - Al_2O_3 , karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemiyle alüminyum nitrür üretim prosesinde geleneksel olarak kullanılmaktadır. Ancak hammadde olarak α - Al_2O_3 yerine $\text{Al}(\text{OH})_3$ kullanıldığı takdirde reaksiyon miktarının arttığı, reaksiyonun daha düşük sıcaklık ve sürelerde gerçekleştiği, elde edilen alüminyum nitrürün ürün kalitesi artarken oksijen içeriğinin azaldığı deneylerle tespit edilmiştir. Ancak tüm bu özelliklere rağmen alüminyum hidroksitten karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemiyle alüminyum nitrür eldesi oluşan hidrojen siyanür nedeniyle gerekli ilgiyi görememiştir [18].

Cho ve arkadaşları, hammadde olarak α - Al_2O_3 yerine $\text{Al}(\text{OH})_3$ kullanıldığı takdirde reaksiyon hızının arttığı görüşünden yola çıkarak gerçekleştirdikleri deneylerde önce $\text{Al}(\text{OH})_3$ - Al_2O_3 dönüşümünün gerçekleştiğini ardından da oluşan alüminanın, ara ürün olarak alüminyum oksinitrür vererek alüminyum hidroksite dönüştüğünü belirlemişlerdir. $\text{Al}(\text{OH})_3$ kullanıldığında reaksiyon hızındaki artışı numunenin ısıtılması sırasında oluşan yüksek spesifik yüzey alanına sahip γ - Al_2O_3 'e bağlamışlardır [18].

Cho ve arkadaşlarına göre, reaksiyon hızı $\text{Al}(\text{OH})_3$ tane boyutu küçüldüğü takdirde artmaktadır. Ayrıca azot gazı akış hızının artması da reaksiyonu hızlandırır. Ortaya çıkardıkları bir başka gerçekte reaksiyon sırasında $\text{Al}(\text{OH})_3$ toz morfolojilerinin değişmediğidir [18].

Sistemde gerçekleşen kimyasal reaksiyon 5.1'de verilmiştir.



Tseng ve arkadaşları benzer şekilde $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ü hammadde olarak kullandıkları deneylerde alüminyum hidroksitin önce alüminaya dönüştüğünü, daha sonra da karbonla redüklenerek alüminyum nitrür oluşturduğunu tespit etmişlerdir [21].

Hammadde olarak ince taneli yüksek safiyette Al(OH)_3 tozu, karbon karası ve % 99.995 safiyette azot gazı kullanmışlardır. Alüminyum hidroksit ve karbon karası belirli oranlarda birleştirilerek etanol ile 12 saat karıştırılmış ve ardından numuneler $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ağırlık kaybı sona erinceye kadar azot atmosferinde kurutularak alümina tüpe yerleştirilmiştir. İstenilen sıcaklığa gelindiğinde katı haldeki numune fırının reaksiyon zonuna konulmuştur. Daha önce belirlenen sürenin ardından numune fırından alınarak argon atmosferinde hızlıca soğutulmuştur. Tartımdan sonra da numune $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat karbon giderme işlemine tabi tutulmuştur. Numunede nitrürleme sonrası kalan karbon miktarı da giderme işleminden önce ve sonra yapılan tartımlarla hesaplanmıştır [21].

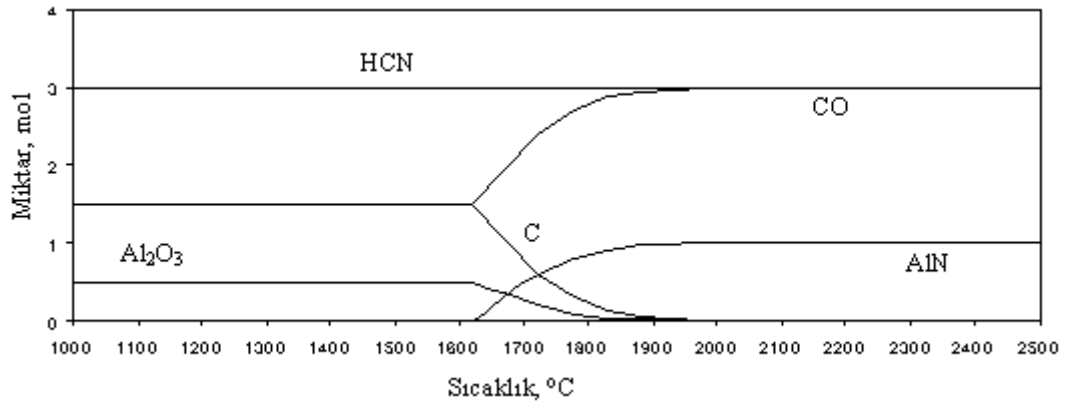
Tseng ve arkadaşları bu çalışmalarının sonucunda alüminyum hidroksitin nitrürleme işleminden önce alüminaya dönüştüğünü ve AlON ve Al_2O gibi ara fazların mevcut olduğunu iddia etmişlerdir. Yaptıkları kinetik inceleme sonucunda artan azot gazı akış hızının, $\text{C} / \text{Al(OH)}_3$ stokiyometrik oranının ve reaksiyon sıcaklığının artmasıyla reaksiyonun hızlandığını tespit etmişlerdir. Ayrıca reaksiyon hızının tane boyutunu düşürerek de artacağını ileri sürmüşlerdir [21].

Jung ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka araştırmada da hammadde olarak hidrokso sakkinot alüminyum kompleksi kullanılmıştır. Kompleks, ilave karbon kaynağı kullanılmaksızın azot gazı akışı altında $1200\text{-}1500\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklara çıkartılmış ve sonra kalan karbon yakılmıştır. Kompleks, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de çözünmeye başlamış ve $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerine çıkılmasıyla $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e dönüşmüştür. Elde edilen bu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'nin karbotermal redüksiyonuyla $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de AlN oluşmuştur. Nitrürleme işleminin tamamlanması için yüksek sıcaklıkta kısa süre bekletilmesi, düşük sıcaklıkta uzun süre bekletilmesine tercih edilmektedir. Çünkü bu durum, deneyler sonucunda oluşan alüminyum nitrürün toz boyutu ve morfolojisine etki etmektedir [22].

Alüminyum hidroksit ile nitrürleme deneyleri için daha önce de belirtildiği gibi HSC programında yapılan inceleme sonucunda reaksiyonun HCN ve AlN verecek şekilde 5.2 reaksiyonuna göre ilerlediği görülmüştür.



Karbon, miktarına bağılı olarak ilk önce HCN oluşturacak şekilde hidrojen ve azot ile reaksiyona girerek alümina oluşumuna yol açar. Daha sonra kalan karbonun da azot ortamında karbotermal redüksiyon ve nitrürlemeye yol açtığı görülmüştür. Bu yöntemle AlN elde edilirken oluşacak HCN hammaddedeki hidrojenden kaynaklanmaktadır. Reaksiyondaki hammaddeler kapalı bir sistemde reaksiyona sokulursa ortaya çıkacak ürünlerin denge durumundaki bileşimleri Şekil 5.1'deki gibidir.



Şekil 5.1. Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol Al(OH)₃, 6 mol C ve 2 mol N₂ için denge koşulları [17].

6. SEYDİŞEHİR ALÜMİNYUM HİDROKSİTİ

Ülkemizde Bayer Prosesi ile alümina ve alüminyum üretimi, 1973 yılında üretime geçen Eti Holding A.Ş. bünyesindeki Seydişehir Alüminyum Tesislerinde gerçekleştirilmektedir. Seydişehir Alüminyum Tesisleri akım şeması Şekil 6.1’de verilmiştir Kapasitesi yılda 200.000 ton alümina olan Seydişehir Alümina Fabrikası beş ana bölümden meydana gelmiştir. Bunlar:

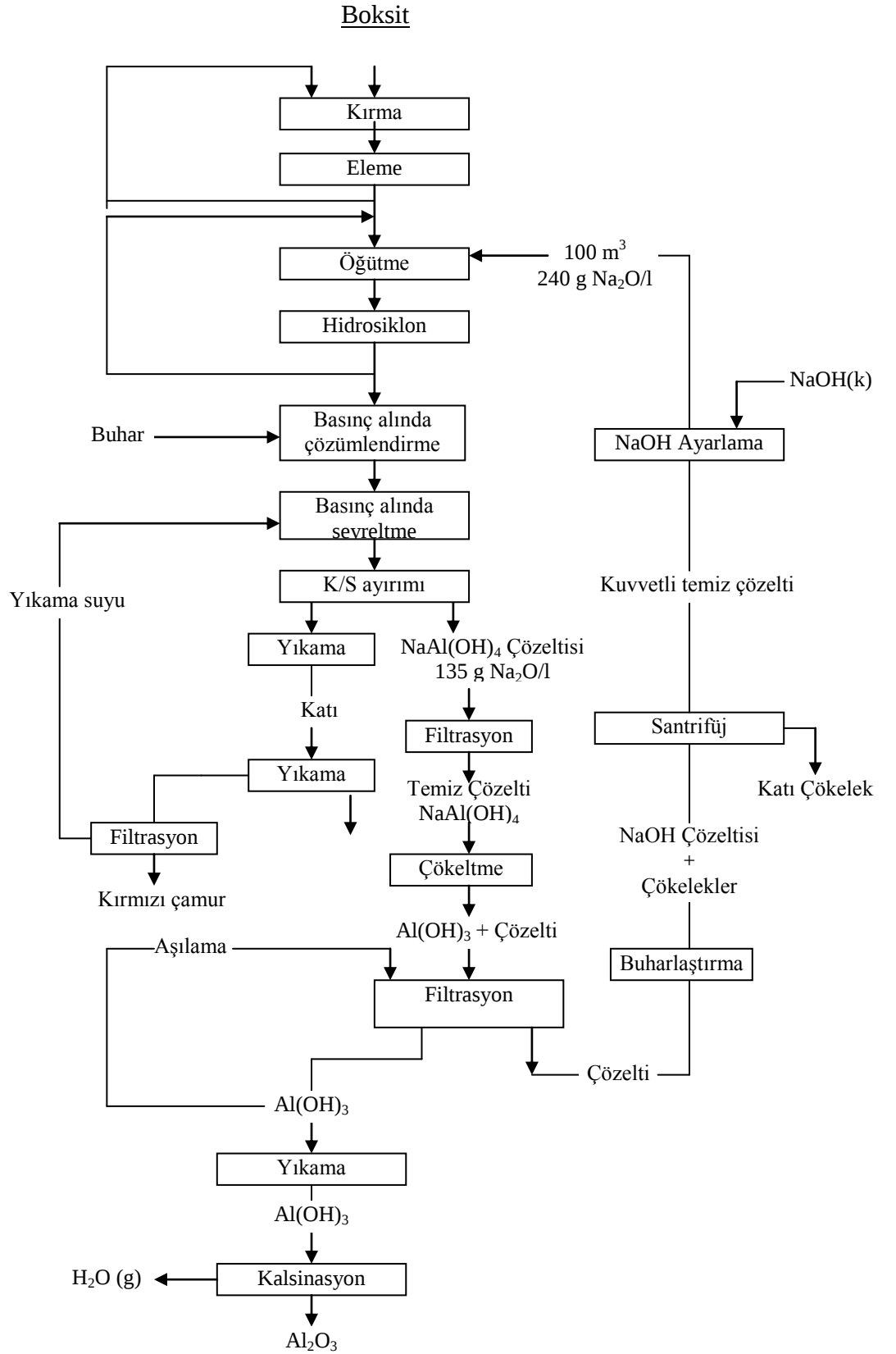
1. Hammadde Hazırlama Bölümü
2. Otoklavlar – Kırmızı Çamur Bölümü
3. Dekompozisyon – Hidrat Bölümü
4. Buharlaştırma Bölümü
5. Kalsinasyon Bölümü

Hammadde hazırlama bölümünün işlevi, boksit cevherinin Bayer Prosesinde işlenebilir duruma getirilmesini sağlamaktır. Otoklavlar kısmının görevi öğütülmüş boksiti kimyasal reaksiyona sokarak Al_2O_3 ’ü sıvı faza almak iken kırmızı çamur ünitesinin çözünmeyen komponentleri çöktürmek, temiz sodyum alüminat çözeltisi elde etmek ve altı kademe yıkamadan sonra kırmızı çamuru baraja basmaktır.

Dekompozisyon – Hidrat bölümünde otoklavlar ve kırmızı çamur bölümünde elde edilen sodyum alüminat çözeltisi ($NaAl(OH)_4$) hidroliz edilerek, alüminyum hidroksit ($Al(OH)_3$) elde edilir. Hidroliz 6.1 reaksiyonuna göre çift yönlü gerçekleşir.



Reaksiyonun istenilen yönde ilerlemesi hidroliz reaksiyonuna etki eden faktörleri kontrol ederek olur. Bu faktörler;



Şekil 6.1 Seydişehir Alüminyum Tesisleri Alümina Üretimi [23].

Sıcaklık: Hidroliz prosesinin hızı ve oluşan kristallerin tane boyutuna etki eder. İlk dekompozöre 55-57 °C arasında giren çözelti son dekompozörden 45-47 °C’de çıkar.

Kostik Modülü: 1.645($\text{Na}_2\text{O}_x / \text{Al}_2\text{O}_3$) olarak ifade edilir. Düşük kostik modülünde oluşan hidrat artar.

Çözelti Konsantrasyonu: Al_2O_3 ve Na_2O konsantrasyonları önemlidir. Özellikle Na_2O konsantrasyonunun maksimum 155 g/l değerinde tutulması gerekir.

Aşılama Oranı: Hidroliz süresini başlatmak ve hızlandırmak için alüminat çözeltisine aşılama hidratı verilir. Aşılama oranı 2.5 değerinde tutulmaya çalışılır.

Zaman: Hidroliz reaksiyonlarında zaman sınırlandırılmaz. Önemli olan verimin optimum olduğu zamanı bulmaktır. Bu da 75 saat değerinde elde edilmektedir.

Karıştırma: Basınçlı hava ile gerçekleştirilir.

Bütün bu faktörler ayarlanarak hidroliz reaksiyonu sonucu oluşan hidratı içeren çözelti son dekompozörlerden çöktürme devresine alınır.

7. ALÜMİNYUM NİTRÜR MALZEMELERİN SİNERLENMESİ

Alüminyum nitrür seramiklerin diğer oksit olmayan seramiklerde de olduğu gibi sinterlenmesi çok zordur. Sinterleme işlemi için çok yüksek sıcaklıklar gerekir ki bu sıcaklıklarda da alüminyum nitrür ayrışmaya başlar [24].

Alüminyum nitrür seramik tozların sinterlenebilmesi için üç yöntem önerilmektedir. Bunlar; yüksek yüzey alanına sahip alüminyum nitrür tozları kullanmak, sıcak pres veya sıcak izostatik pres tekniklerini uygulamak ve sistemde sıvı faz oluşmasına yardımcı olan sinterleme katkılarını sisteme ilave ederek sıvı faz sinterlemesini sağlamaktır. Yüksek yüzey alanına sahip tozlar kullanıldığında, toz yüzeylerinde ve tane sınırlarında difüzyon hızını artırır. Sıcak pres veya sıcak izostatik pres teknikleriyle de densifikasyon için gerekli olan enerji sisteme dışarıdan verilmiş olur [24].

Alüminyum nitrür seramiklerin ekonomik olarak üretilmeleri için basınçsız sinterleme adı verilen normal atmosfer basıncı altında sinterlenebilmesi ve sinterleme sıcaklığının çok yüksek olmaması gerekmektedir. Bu durumun nedeni basınç uygulanarak gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinin maliyetinin yüksek olması ve bu tekniklerle ancak basit şekilli küçük parçaların üretilmesidir [24].

Alüminyum nitrürün sıvı halde sinterlenmesi gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Özellikle CaO , Y_2O_3 , La_2O_3 gibi bazı metal oksitler sinterleme katkısı olarak kullanılmaktadır. Bu metal oksitler AlN tozların yüzeyinde bulunan Al_2O_3 tabakası ile reaksiyona girerek düşük ergime sıcaklığına sahip fazlar oluşturur. Bu fazlar yardımıyla da sistemde sıvı faz sinterlemesi gerçekleşir [24].

Alüminyum nitrür seramiklerde termal iletkenliği düşürmesi nedeniyle yüksek oksijen miktarı istenmez. Alüminyum nitrür tozlarda oksijen, temel olarak 3 şekilde mevcuttur. Bunlardan adsorbe olmuş su, tipik proses koşulları altında 100 °C gibi sıcaklıklarda kolaylıkla uzaklaşacağından ürün kalitesini nadiren etkilemektedir. Oksijen toz yüzeyinde de bulunabilmektedir. Üçüncü olarak da AlN kafesi içinde

Çözünmüş halde bulunabilmektedir. Toprak alkali ve nadir toprak bileşikleri oksijeni uzaklaştırmak amacıyla sinterleme katkısı olarak kullanılır [1, 2, 25-27].

Günay ve arkadaşları CaO , Y_2O_3 , CaF_2 , Li_2F , Li_2O , CeO_2 ve SiO_2 veya bunların değişik kombinasyonlarından oluşan sinter katkılarını kullanarak AlN seramiklerin sinterlenme özelliklerini ve oluşan mikroyapıları incelemiştir. Alüminyum nitrürün 1600°C 'de tamamen sinterlendiğini ve düşük sıcaklıkta tane büyümesi önlenerek küçük taneli mikroyapı oluştuğunu belirlemiştir. Yapılan çalışma sonucunda, ilave edilen oksit miktarı arttıkça sinterleme sıcaklığının düştüğünü ve yoğunluğun arttığını iddia etmişlerdir. Deneyler sonucunda en düşük yoğunlukları Li_2O ilavesinde ve en yüksek yoğunlukları da oksitlerin birarada kullanılmasıyla elde etmişlerdir [24].

Watari ve arkadaşları AlN- Y_2O_3 -CaO ve AlN-CaO sistemlerinde 1600°C 'nin altında düşük miktarlarda Li_2O katkısının etkisini incelemiştir. Li_2O 'nun sıvı faz oluşum sıcaklığını düşürdüğü görülmüştür. Lityum seviyesi 1600°C 'de 2 saat sonunda 2 ppm'e kadar düşmüştür. Lityum miktarındaki düşüş Li_2O 'nun buharlaşması nedeniyle gerçekleşmektedir [28].

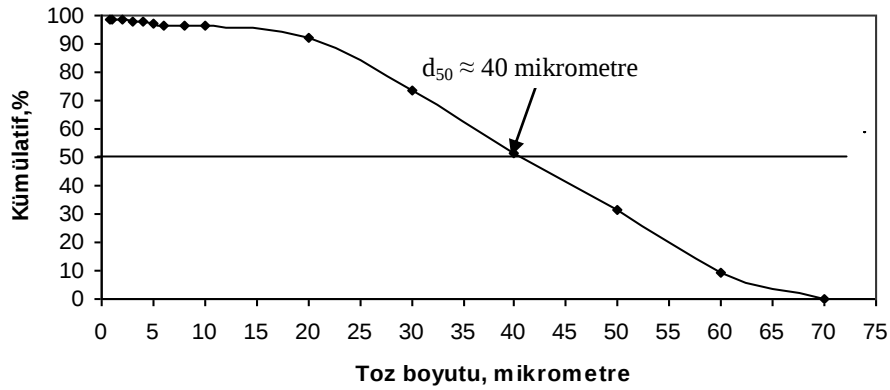
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

8.1. Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada hammadde olarak Seydişehir alüminyum hidroksiti, karbon karası, azot gazı ve argon gazı kullanılmıştır. Kullanılan Seydişehir alüminyum hidroksitinin kimyasal bileşimi Tablo 8.1’de, tane boyut dağılımı Şekil 8.1’de ve x-ışınları difraktometresi de Şekil 8.2’de verilmiştir. Tablo 8.2’de ise deneylerde kullanılan karbon karasının kimyasal bileşimi verilmiştir.

Tablo 8.1. Kullanılan alüminyum hidroksitin kimyasal bileşimi.

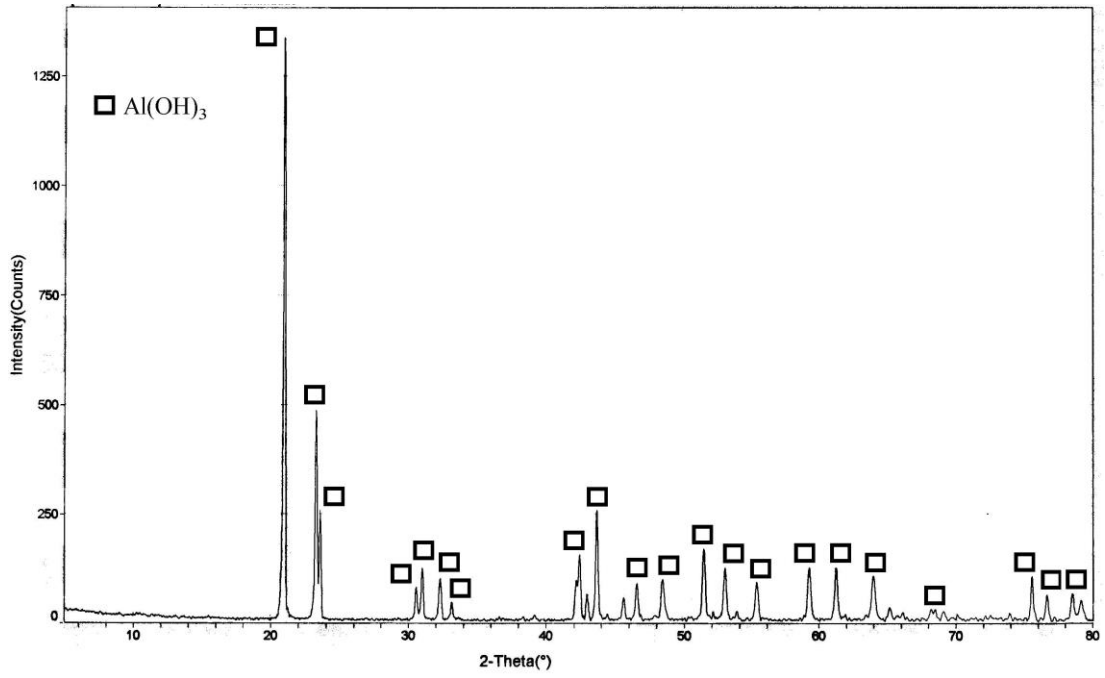
Al ₂ O ₃	%59.08
Fe ₂ O ₃	%0.20
Na ₂ O	%0.24
Nem, 110 °C	%10-12
Ateş Zaiyatı, 1100 °C	%34.4-34.6
Yığılma Yoğunluğu	%1.15 g/cm ³



Şekil 8.1. Kullanılan alüminyum hidroksitin toz boyut dağılımı

Tablo 8.2. Kullanılan karbon karasının özellikleri.

% C.	Yüzey alanı, m ² /g	Ağırlık kaybı, % ağı.
> 98	27	<0,1



Şekil 8.2. Kullanılan alüminyum hidroksitin XRD analizi

7.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Nitrürleme öncesi kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin belirlenmesi için gerçekleştirilen ön deneylerde ve sonraki karbon giderme işlemlerinde Heraeus marka yatay tüp kullanılmıştır. Nitrürleme deneyleri 1700 °C sıcaklığa çıkabilen Lenton marka sıcaklık kontrollü yatay tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar, tüp fırın içerisinde yerleştirilmiş olan termal şoka dayanıklı fused alümina tüp (Frialit Degussit Al23 122 11040 0) içerisinde yapılmıştır. Sıcaklık ölçmek amacıyla 6PhPt-30 PhPt (EL-18) termokupl kullanılmıştır.

Numunelerdeki faz analizlerini saptamak amacıyla yapılan X-ışınları analizleri Rigaku marka XRD cihazında $\text{Cu}_{K\alpha}$ ışınması ve 2°/dak. tarama hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Piknometre tekniği ile yoğunlukları ölçülen tozların tane boyu analizlerinde Shimadzu SA-CP-20 marka analiz cihazı kullanılmıştır.

8.3. Dehidratasyon

Alüminyum hidroksitten alüminyum nitrür üretiminde termodinamik verilere göre hidrojen siyanür (HCN) açığa çıkmaktadır. Bu çalışmada HCN oluşumunu engellemek amacıyla aynı sistem içerisinde önce Al(OH)_3 - Al_2O_3 dönüşümü

sağlanmış, daha sonra sisteme azot gazı verilerek nitrürleme prosesine devam edilmiştir.

Dehidratasyon işlemi, argon gazı altında 600 °C’de 30 dakika bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklık ve sürenin belirlenmesi için 400 °C, 500 °C, 600 °C ve 700 °C sıcaklıklarda ve 30, 60 ve 120 dakika sürelerde ödeneyler yapılmıştır. Ödeneylerin sonuçları Tablo 8.3’de, DTA analizi de Şekil 8.3’de verilmiştir.

Tablo 8.3. Ödeney sonuçları.

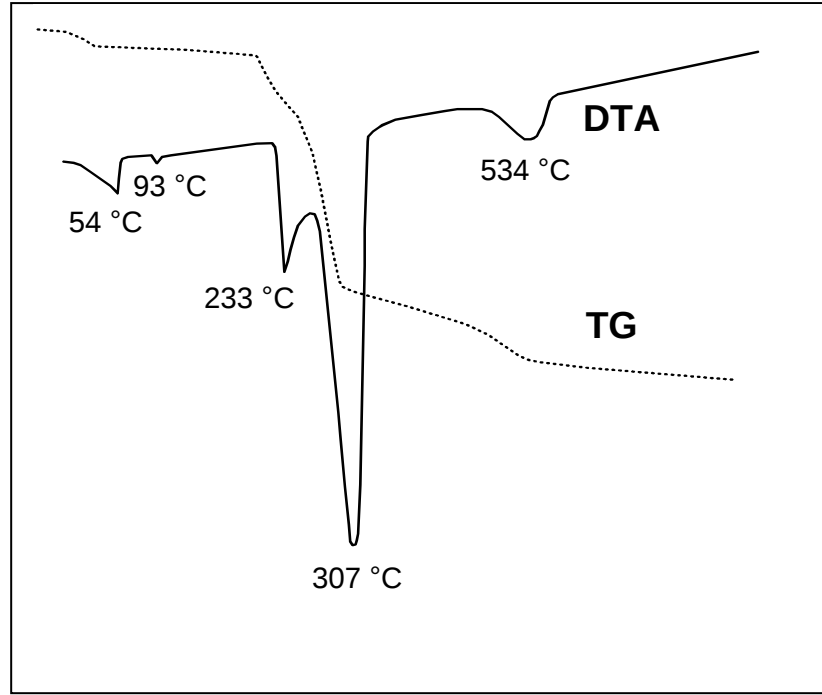
% Ağırlık Kaybı			
Sıcaklık \ Süre	30 dak.	60 dak.	120 dak.
400°C	31.33	33.73	34.38
500°C	33.73	34.16	35.71
600°C	35.5	36.46	36.48
700°C	35.89	36.05	36.43

8.4.Deneylerin Yapılışı

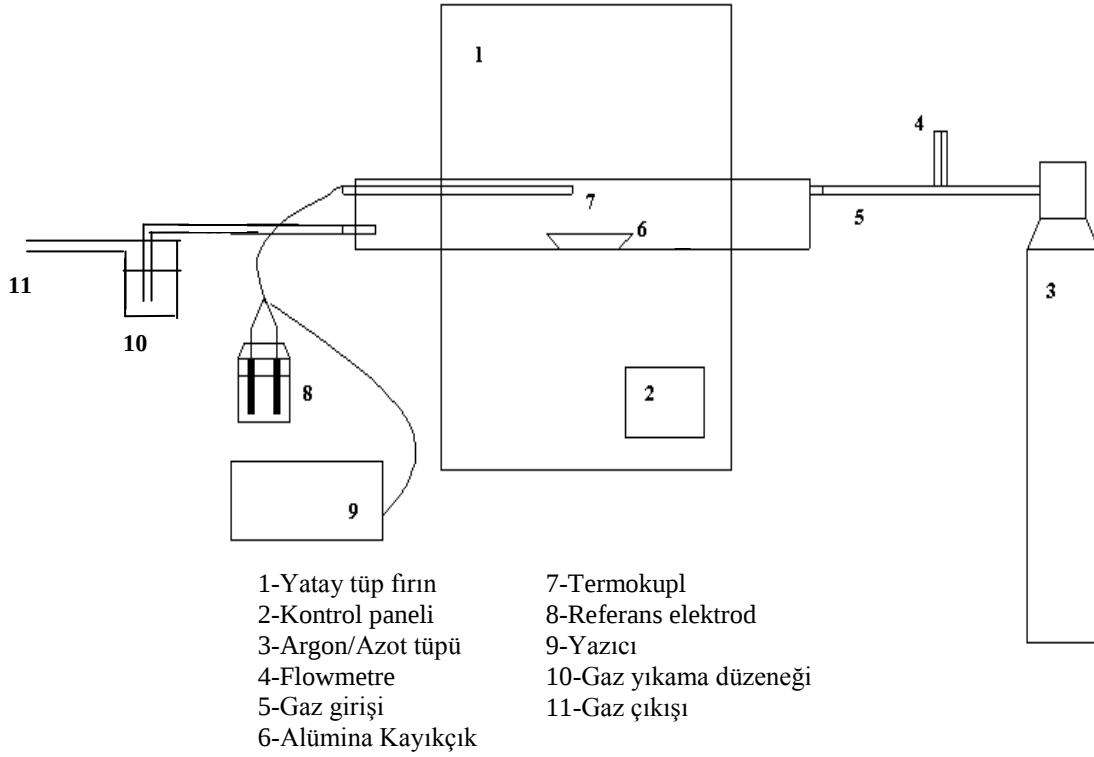
Alüminyum hidroksit ile stokiometrinin 2, 2.83 ve 3.5 katı karbon karası tozları tartılarak plastik bir karıştırma kabına konulmuştur. Toz karışımına alümina bilya ve etanol ilave edilerek (toz:bilya:etanol ağırlıkça 1:4:4 olacak şekilde) değirmende 6 saat yaş karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra karışım 70 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.

Kurutulan karışımdan her deneyde yaklaşık 2.5 gram alınarak fused alümina kayıkçıga konulmuş ve kayıkçık oda sıcaklığındaki fırının sıcak bölgesine yerleştirilmiştir. Numune önce 10°C/dak. ısıtma hızı ve 0.5 l/dak. argon gazı akışı altında 600 °C sıcaklığa çıkartılmış ve bu sıcaklıkta kalsinasyon için 30 dakika bekletilmiştir. Daha sonra argon gazı kesilerek fırına azot gazı üflenmiş ve belirlenen sıcaklığa yine 10°C/dak. ısıtma hızı ve 0.5 l/dak. gaz akışıyla çıkılmıştır. Deney süresi tamamlanıp fırın azot gazı akışı altında oda sıcaklığına soğutulduktan sonra numune tüp içerisinden çıkartılmış ve toz haline getirilmiştir.

Nitrürleme deneyleri 1400 °C, 1500 °C ve 1600 °C sıcaklıklarda ve 0-4 saat sürelerde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca 1425 °C, 1450 °C ve 1475 °C sıcaklıklarda ve 0, 2 ve 4 saat sürelerde stokiometrinin 2.83 karbon karası kullanılarak deneyler yapılmıştır. Deney düzeneği Şekil 8.4’de verilmiştir

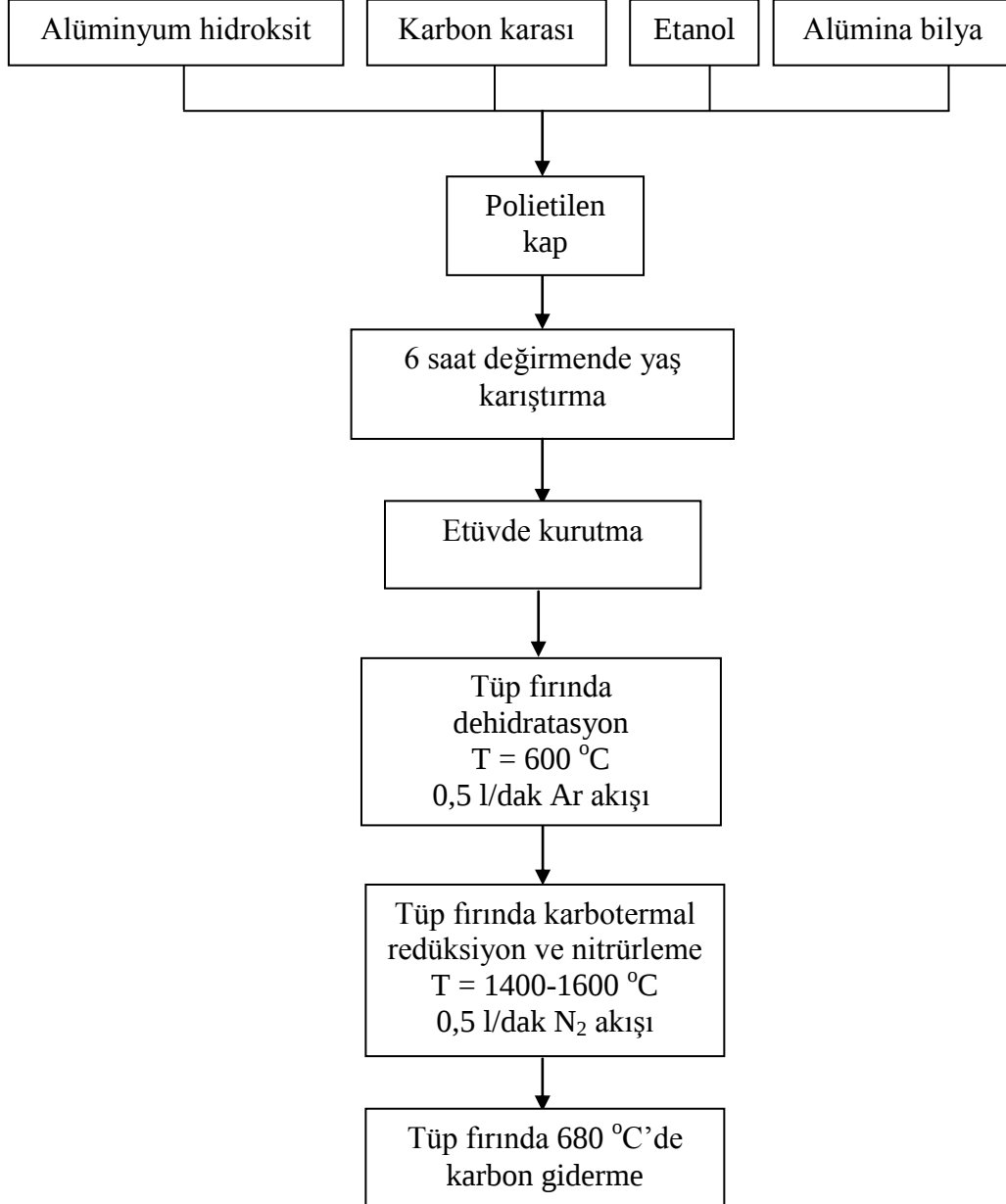


Şekil 8.3. Alüminyum hidroksitin DTA analizi



Şekil 8.4. Deney düzeneği

Karbon giderme işlemleri, yatay tüp fırında alümina kayıkçık içerisinde gerçekleştirilmiştir. 680 °C sıcaklıkta 60 dakika süreyle karbon yakılmıştır. İşlemin akış şeması Şekil 8.5’de verilmiştir.

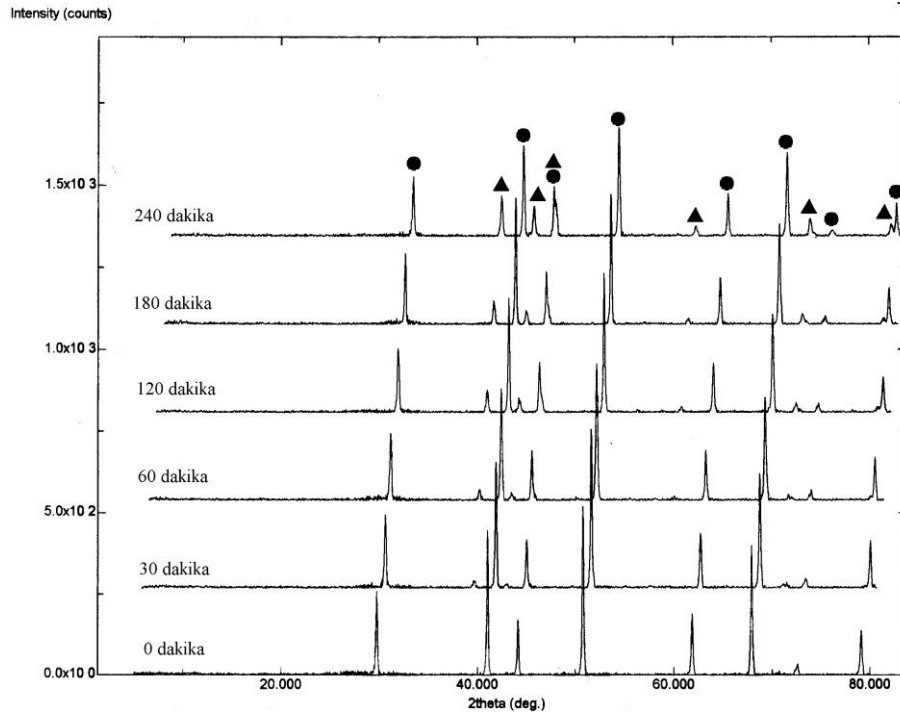


Şekil 8.5. İşlem akış şeması

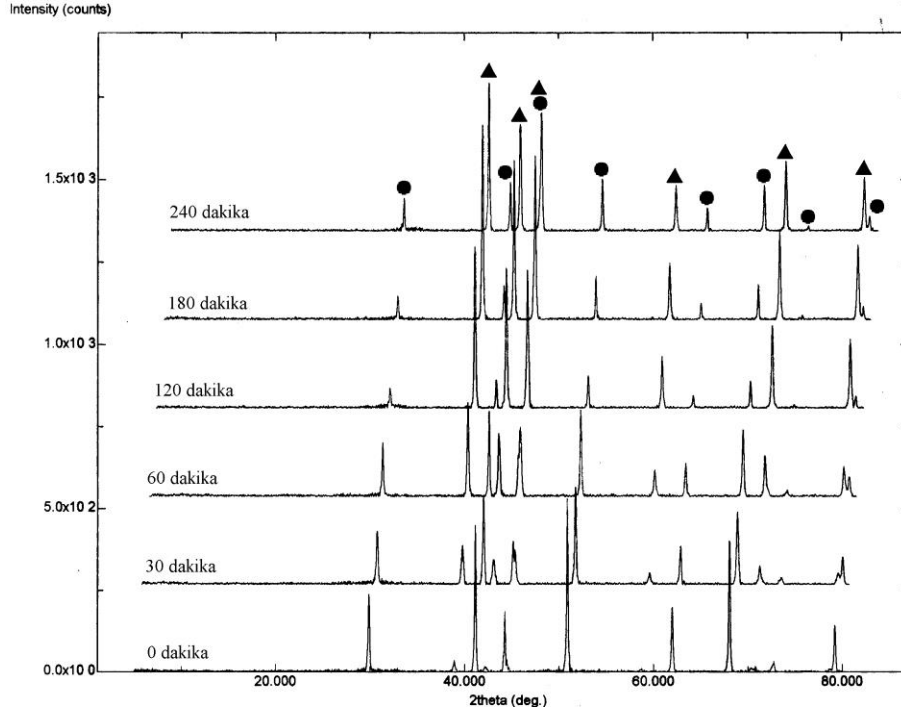
9. DENEY SONUÇLARI

9.1. Farklı Sıcaklık, Süre ve Karbon Katkısının Etkisi

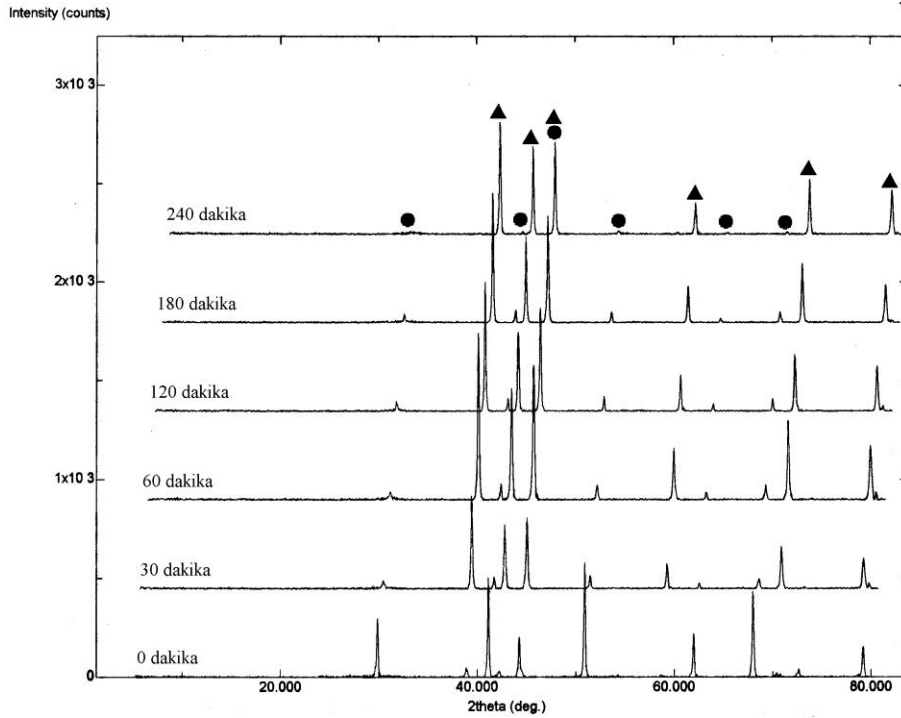
Seydişehir alüminyum hidroksitinden alüminyum nitrür üretimi amacıyla stokiyometrinin 2 katı karbon karası kullanılarak yapılan deneyler sonucunda elde edilen numunelerin x-ışınları difraktomları (XRD) Şekil 9.1, Şekil 9.2 ve Şekil 9.3'te verilmiştir. Şekil 9.4, Şekil 9.5 ve Şekil 9.6'da da stokiyometrinin 2.83 katı karbon karası kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen deneylerin sonuçları verilmektedir. Şekillerde çakışan pikler görüntünün daha rahat anlaşılabilmesi için 5° açı ile kaydırılarak gösterilmiştir.



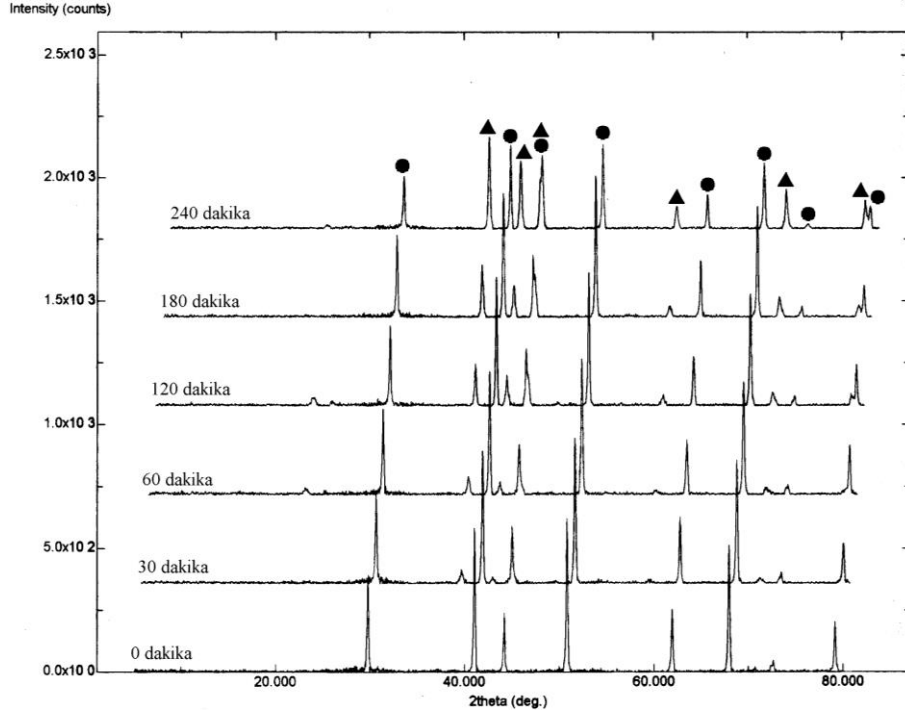
Şekil 9.1. Stokiyometrinin 2 katı karbon karası kullanılarak 1400 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen nitrürleme deneylerinin XRD sonuçları; Al₂O₃ (●) ve AlN (▲).



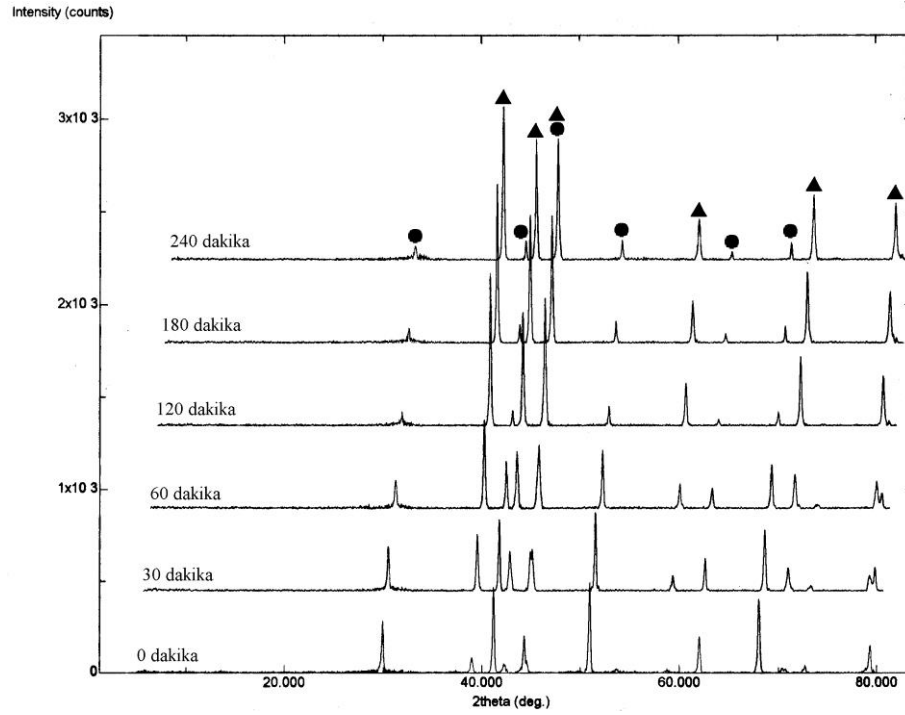
Şekil 9.2. Stokiyometrinin 2 katı karbon karası kullanılarak 1500 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen nitrürleme deneylerinin XRD sonuçları; Al₂O₃ (●) ve AlN (▲).



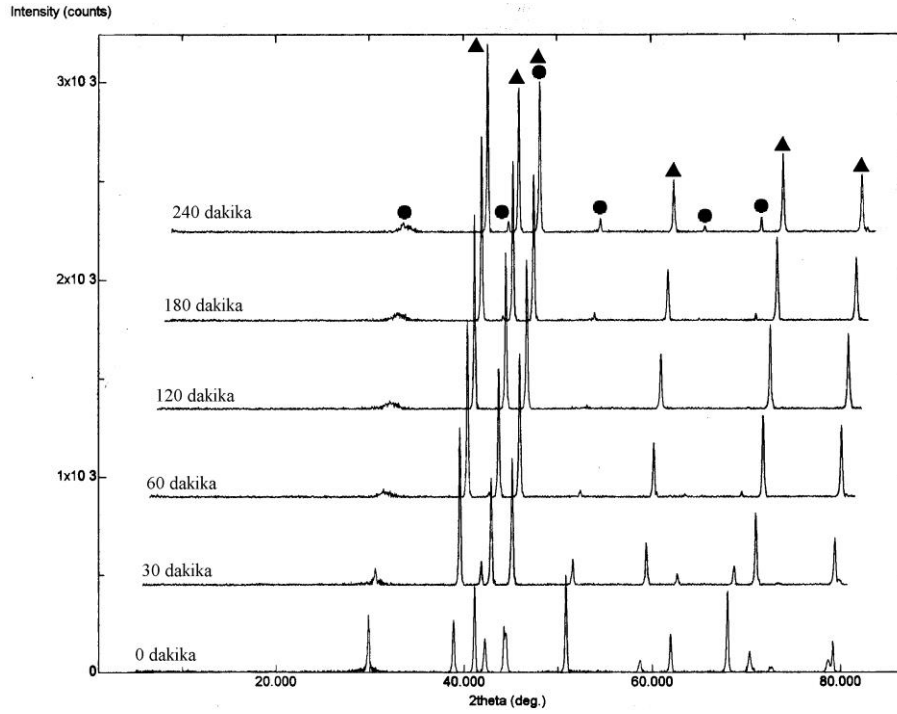
Şekil 9.3. Stokiyometrinin 2 katı karbon karası kullanılarak 1600 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen nitrürleme deneylerinin XRD sonuçları; Al₂O₃ (●) ve AlN (▲).



Şekil 9.4. Stokiyometrinin 2.83 katı karbon karası kullanılarak 1400 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen nitrürleme deneylerinin XRD sonuçları; Al₂O₃ (●) ve AlN (▲).



Şekil 9.5. Stokiyometrinin 2.83 katı karbon karası kullanılarak 1500 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen nitrürleme deneylerinin XRD sonuçları; Al₂O₃ (●) ve AlN (▲).

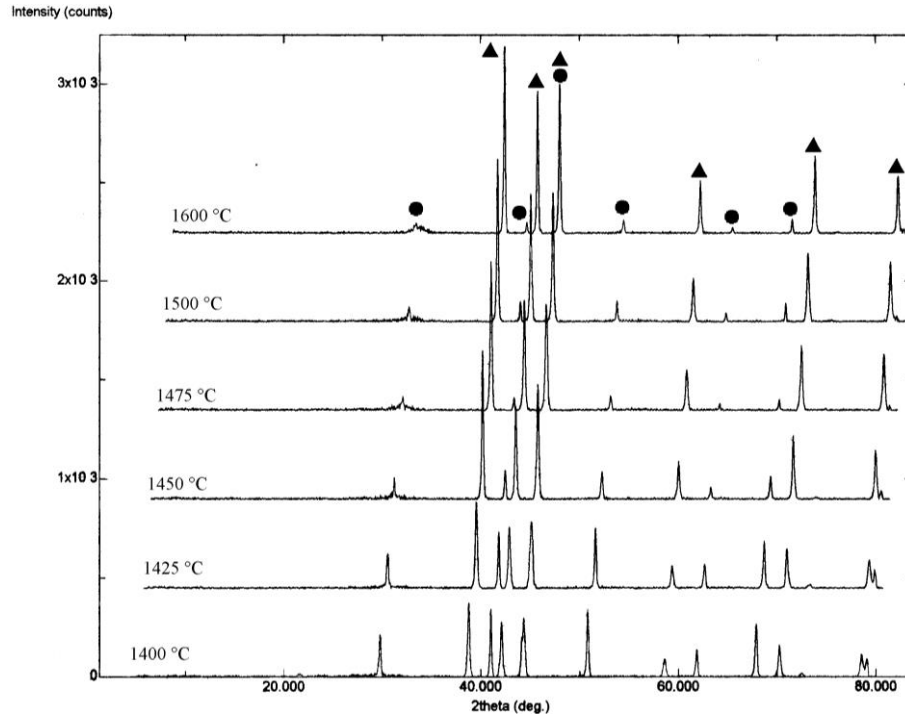


Şekil 9.6. Stokiyometrinin 2.83 katı karbon karası kullanılarak 1600 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen nitrürleme deneylerinin XRD sonuçları; Al₂O₃ (●) ve AlN (▲).

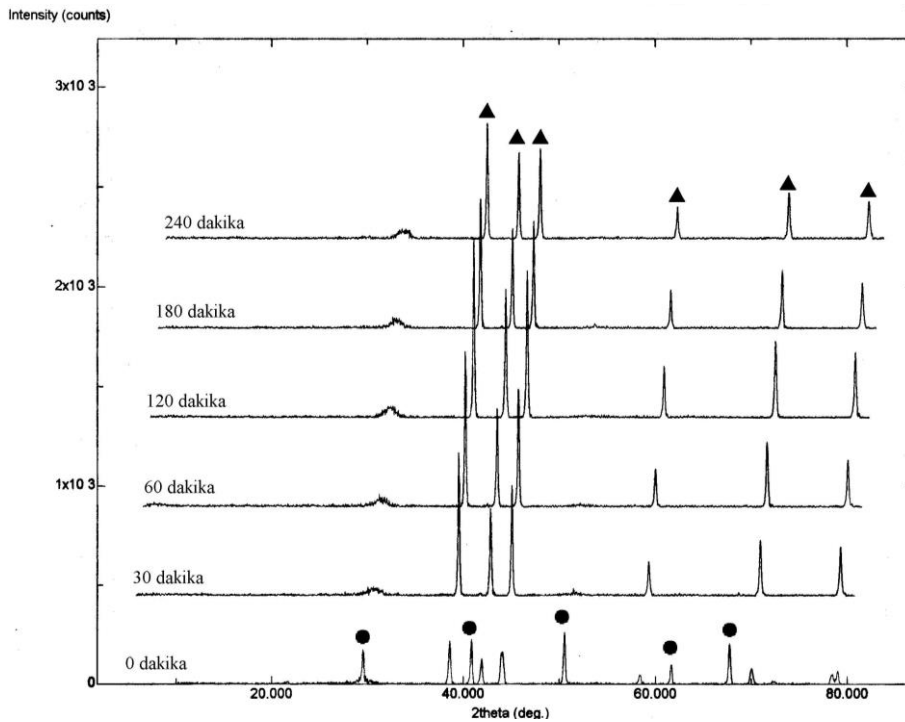
Ayrıca stokiyometrinin 2.83 katı karbon karası kullanılarak 1425 °C, 1450 °C ve 1475 °C sıcaklıklarda ve 0, 2 ve 4 saat sürelerde deneyler de gerçekleştirilmiştir. 4 saatlik deneylerin sonuçları diğer sıcaklıkların da bu süre değerleri kullanılarak Şekil 9.7’de verilmiştir.

Stokiyometrik oranın 2 ve 2.83 katı karbon karası kullanıldığında tam dönüşüm elde edilemediğinden karbon miktarı stokiyometrik oranın 3.5 katına arttırılmış ve bu oranda 1600° C sıcaklıkta 0, 30, 60, 120, 180 ve 240 dakikalık deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Şekil 9.8’de gösterilmiştir.

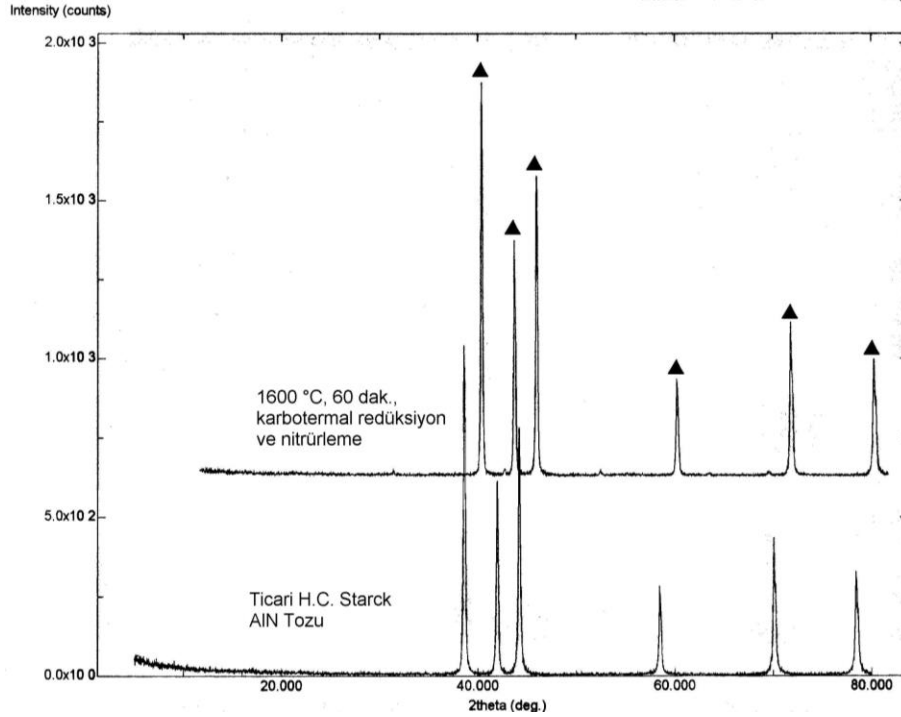
Stokiyometrik oranın 3.5 katı karbon karası kullanılarak 1600 °C’de 1 saat nitrürleme işlemine tabi tutulan, 60 dakika karbonu giderilen ve sonuçta %100 AlN elde edilen numunenin x-ışını difraktogramı, H.C. Starck firmasının AlN tozunun x-ışını difraktogramı ile Şekil 9.9’da verilmiştir.



Şekil 9.7. Stokiyometrinin 2.83 katı karbon karası kullanılarak 4 saat süreyle farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen nitrürleme deneylerinin XRD sonuçları; Al_2O_3 (●) ve AlN (▲).



Şekil 9.8. Stokiyometrinin 3.5 katı karbon karası kullanılarak 1600 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen nitrürleme deneylerinin XRD sonuçları; Al_2O_3 (●) ve AlN (▲).

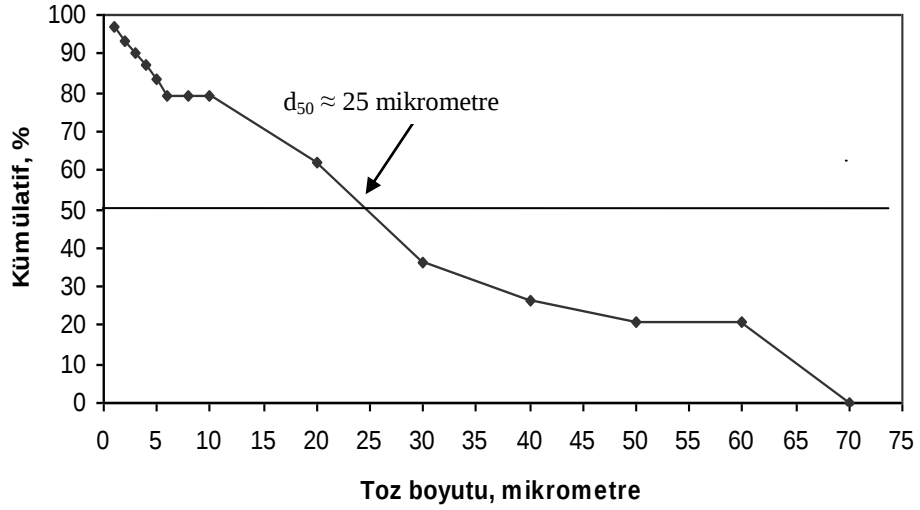


Şekil 9.9. 1600 °C’de stokiometrik oranın 3.5 katı karbon karası kullanılarak 1 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile elde edilen numune ve bu numuneye 60 dakika karbon giderme uygulanarak üretilen tozların ticari AlN ile karşılaştırılması; AlN (▲).

9.2. Toz Boyutu ve Morfolojisi İncelemeleri

Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme deneylerinde kullanılacak olan $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve karbon karası karışımlarının alümina bilyalarla 6 saat yaş olarak karıştırılması sırasında kullanılan hammaddenin toz boyutunda değişim olabileceği düşünülerek, karıştırma sonrasında 680 °C’de 60 dakika karbonu yakılan tozda toz boyutu incelemeleri yapılmıştır. Yaş karıştırma ve karbon giderme sonrasında tane boyut dağılımını belirlemek amacıyla yapılan sedigraf analizi sonucu da Şekil 9.10’da verilmiştir.

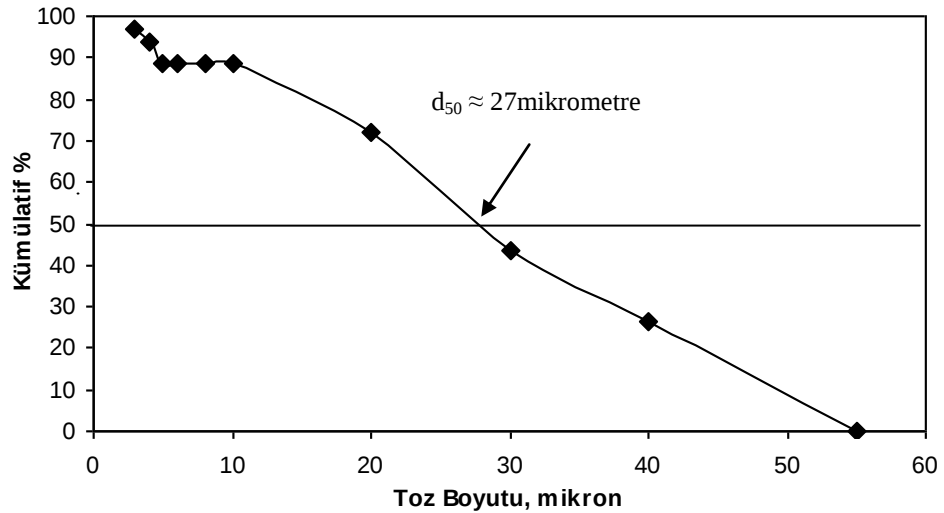
1600 °C’de stokiometrik oranın 2.83 katı karbon kullanılarak 60, 120, 180 ve 240 dakika karbotermal redüksiyon ve nitrürleme işlemine tabi tutulan ve 60 dakika karbonu yakılan numunelerin tane boyut dağılımlarını belirlemek amacıyla sedigraf analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları sırasıyla Şekil 9.11, Şekil 9.12, Şekil 9.13 ve Şekil 9.14’de görülmektedir. Aynı numunelerin BET analizleri sonucu da Tablo 9.1’de verilmektedir.



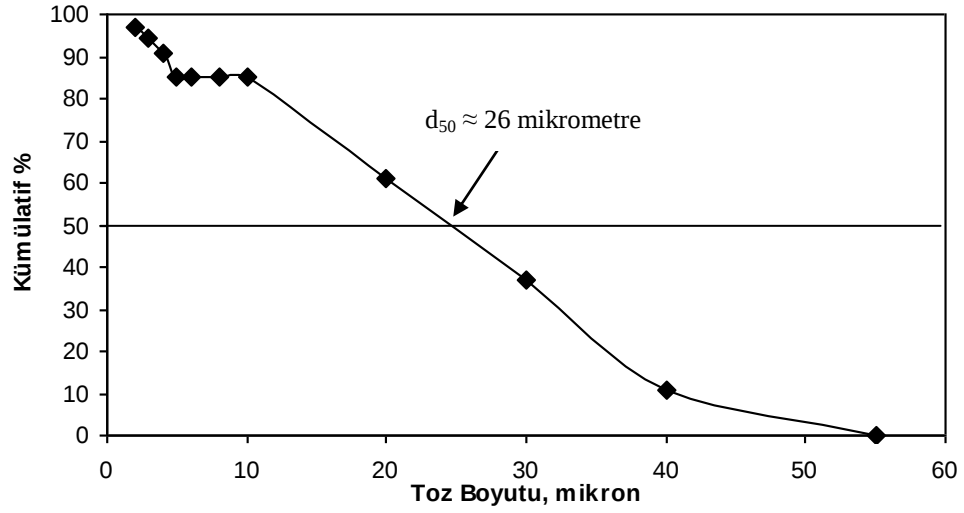
Şekil 9.10. 6 saat yaş karıştırma sonrası karbonu yakılan numunenin kümülatif toz boyut dağılımı.

Tablo 9.1. 1600 °C’de stokiometrik oranın 2.83 katı karbon karası kullanılarak çeşitli sürelerde karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile elde edilen numunelerin yüzey alanı sonuçları.

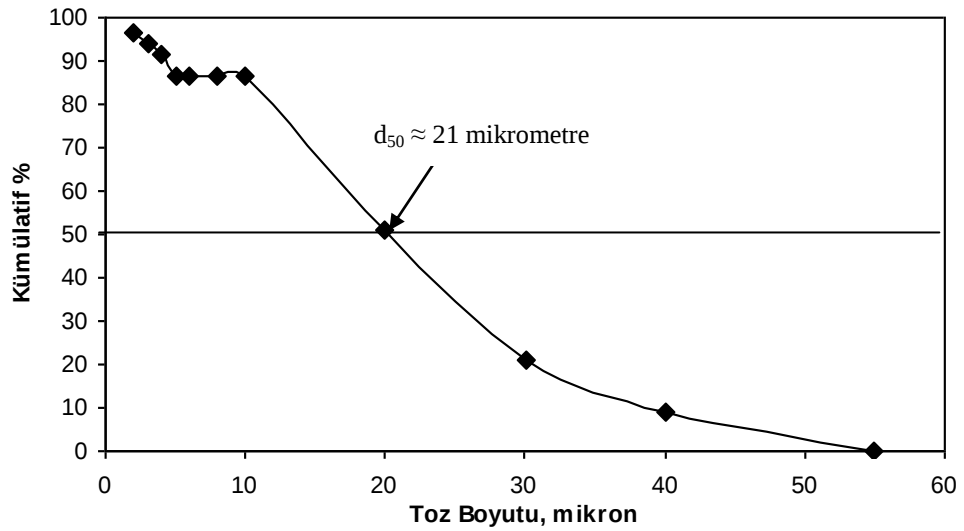
Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme Koşulları	Karbon Stokiometrik Oranı	Karbon Giderme Süresi, dak.	Yüzey Alanı, m ² /g
1600 °C / 2 saat	2.83	60	3.73
1600 °C / 3 saat	2.83	60	4.35
1600 °C / 4 saat	2.83	60	3.53



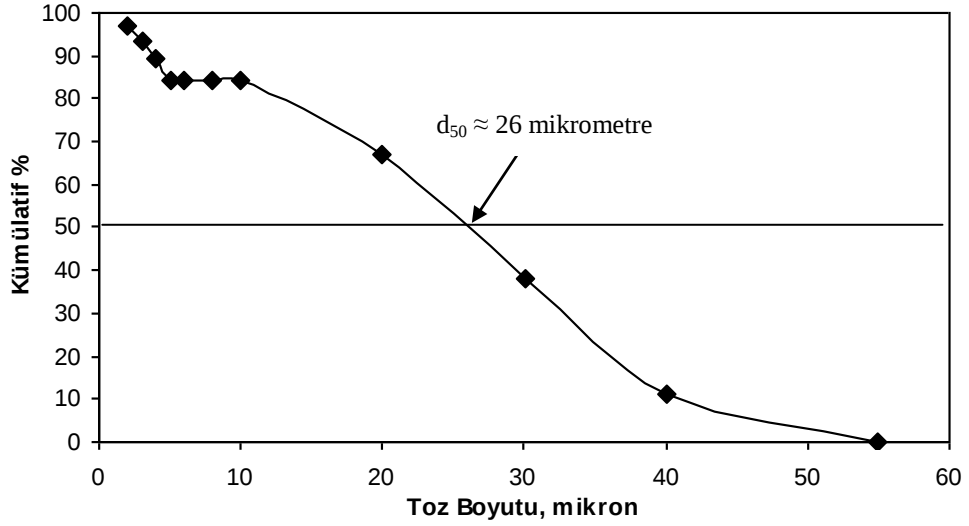
Şekil 9.11. 1600 °C’de stokiometrik oranın 2.83 katı karbon karası kullanılarak 1 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile elde edilen numunenin kümülatif toz boyut dağılımı.



Şekil 9.12. 1600 °C’de stokiometrik oranın 2.83 katı karbon karası kullanılarak 2 saat karbotermal redüksiyon ve nitrüleme ile elde edilen numunenin kümülatif toz boyut dağılımı.

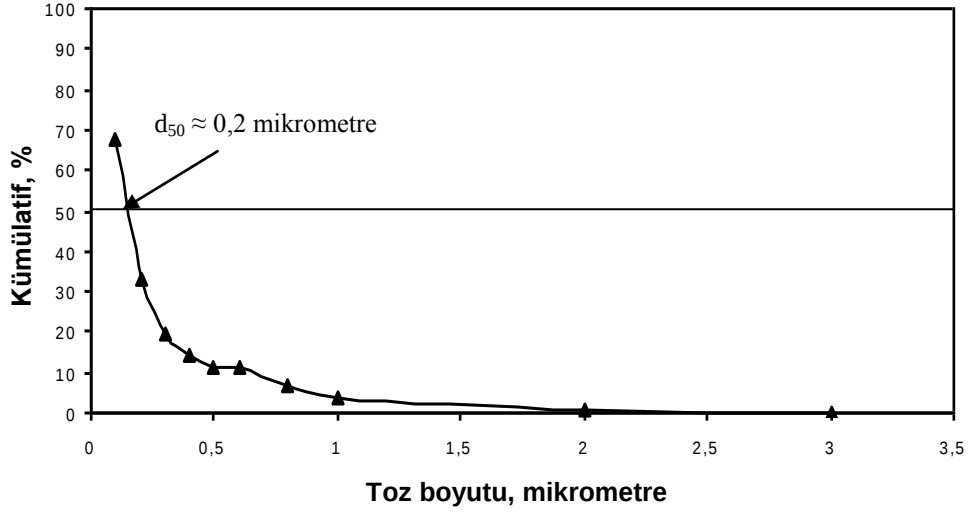


Şekil 9.13. 1600 °C’de stokiometrik oranın 2.83 katı karbon karası kullanılarak 3 saat karbotermal redüksiyon ve nitrüleme ile elde edilen numunenin kümülatif toz boyut dağılımı.



Şekil 9.14. 1600 °C’de stokiometrik oranın 2.83 katı karbon karası kullanılarak 4 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile elde edilen numunenin kümülatif toz boyut dağılımı.

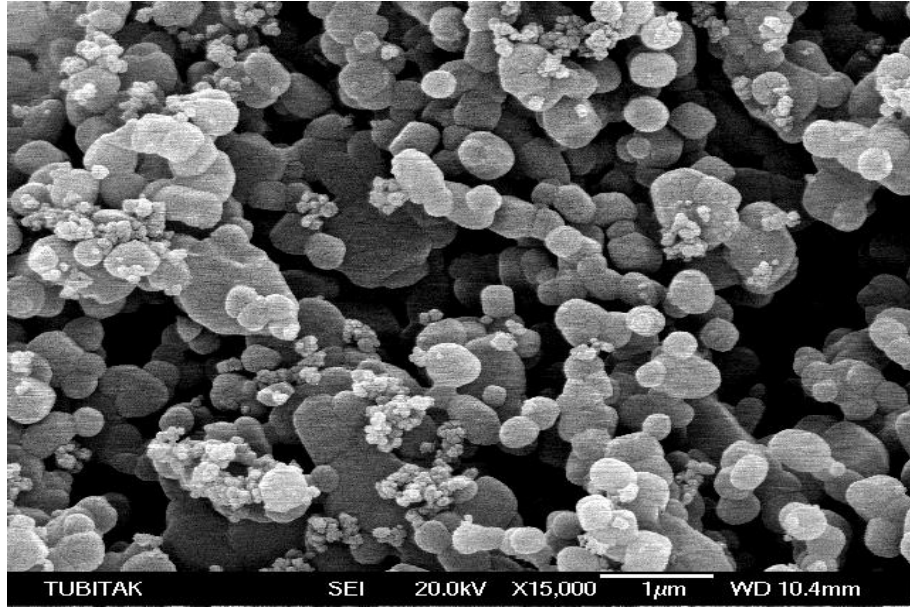
Karşılaştırma amacıyla H.C. Stark Firmasının AlN tozuna da yapılan sedigraf analizi sonucu da Şekil 9.15’de gösterilmiştir.



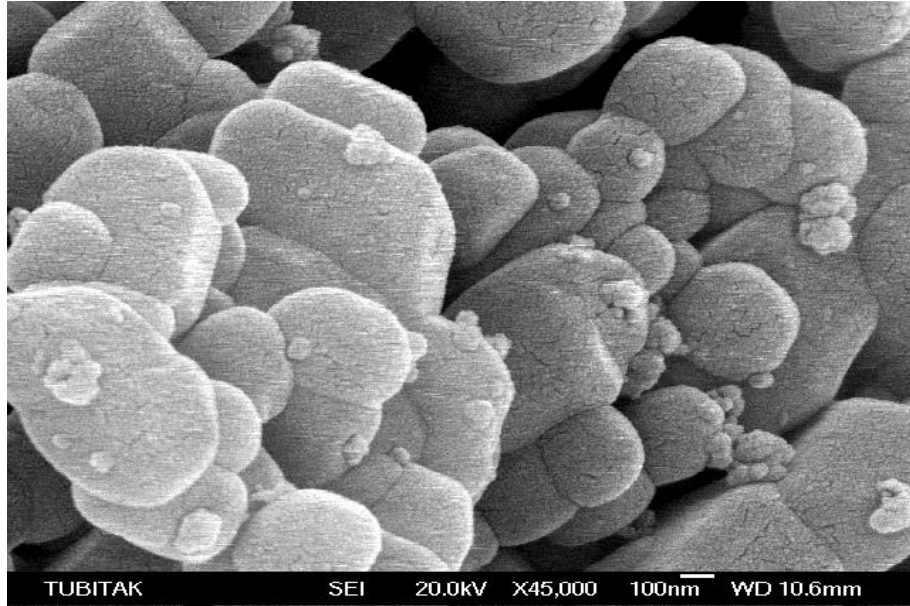
Şekil 9.15. H.C. Starck AlN tozunun kümülatif toz boyut dağılımı.

1600 °C’de stokiometrik oranın 2.83 karbon karası kullanılarak 180 ve 240 dakika nitrürleme işlemlerinin ardından karbonu yakılan numunelerin SEM görüntüleri Şekil 9.16 ve Şekil 9.17’de verilmiştir.

a)

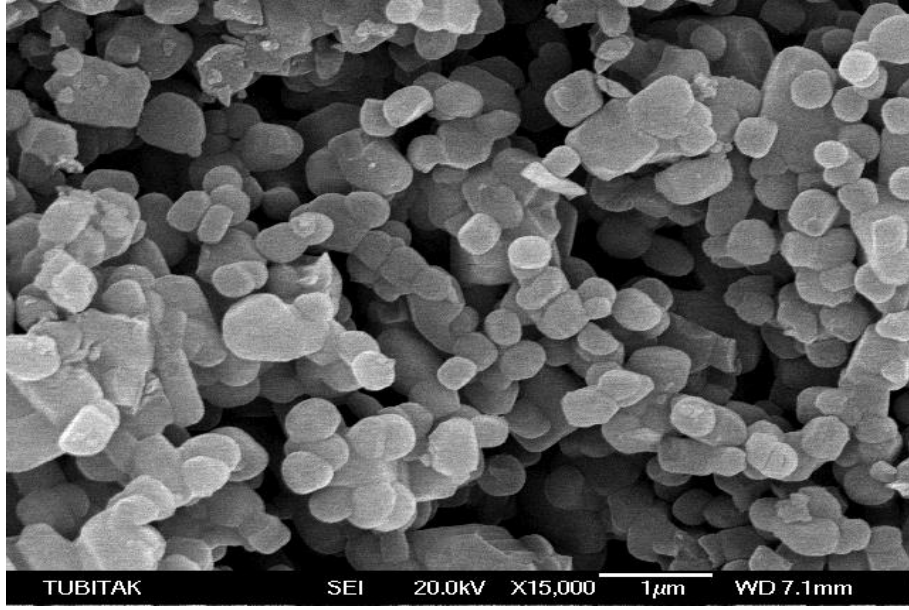


b)

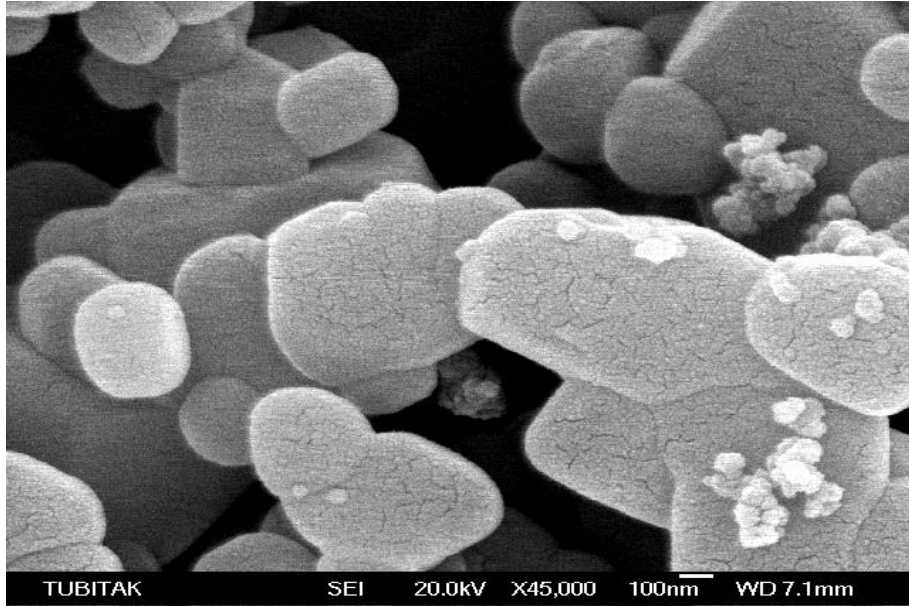


Şekil 9.16. 1600 °C’de stokiyometrik oranın 2.83 katı karbon karası kullanılarak 3 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile elde edilen numunenin SEM görüntüleri. a) 15000 büyütme b) 45000 büyütme.

a)



b)



Şekil 9.17. 1600 °C’de stokiyometrik oranın 2.83 katı karbon karası kullanılarak 4 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile elde edilen numunenin SEM görüntüleri. a) 15000 büyütme b) 45000 büyütme.

9.3. Safsızlık Analizleri

Elde edilen numunelerden bazılarında içerdikleri safsızlıkları belirlemek amacıyla karbon giderme işleminin ardından yaş kimyasal analiz yapılmıştır. Tozların içerdikleri sodyum, demir, kalsiyum, magnezyum ve silisyum miktarları reaksiyon

koşulları ve H.C Starck firmasının AlN toz analizleri ile beraber Tablo 9.2’de verilmiştir.

Tablo 9.2. Elde edilmiş olan bazı AlN tozlarda karbon giderme işlemleri sonucunda yapılmış olan yaş kimyasal analiz sonuçları.

Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme Koşulları	Karbon Stokiyometrik Oranı	Karbon Giderme Süresi, dak.	Na, % ağı.	Fe, % ağı.	Si, % ağı.	Ca, % ağı.	Mg, % ağı.
1600 °C / 3 saat	2.83	60	0.020	0.059	0.10	*	0.0057
1600 °C / 4 saat	2.83	60	0.012	0.027	0.05	*	0.0023
H.C.Starck AlN tozu	-	-	0.18	0.035	0.06	*	0.0034

* okuma sınırlarının altında

10. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

Elde edilen numunelere uygulanan x-ışını analizlerinin sonuçları 9. bölümde verilmiştir. Bu sonuçlarla yapılan miktarsal analizler, piklerin şiddetleri göz önüne alınarak gerçekleştirilmiştir. X-ışınları analizi autoflashing'in adyabatik hesaplarına dayanmaktadır. [29-31]. Bu yöntem kullanılarak azot bileşiğinin konsantrasyonu;

$$[N] = I_{rN}^* / \sum_N I_N^* \quad (10.1)$$

$$I_N^* = I_{rN}^* (I_{ON} / I_{rN}) (I_{cor} / I_{ON}) \quad (10.2)$$

formülleriyle belirlenir [51].

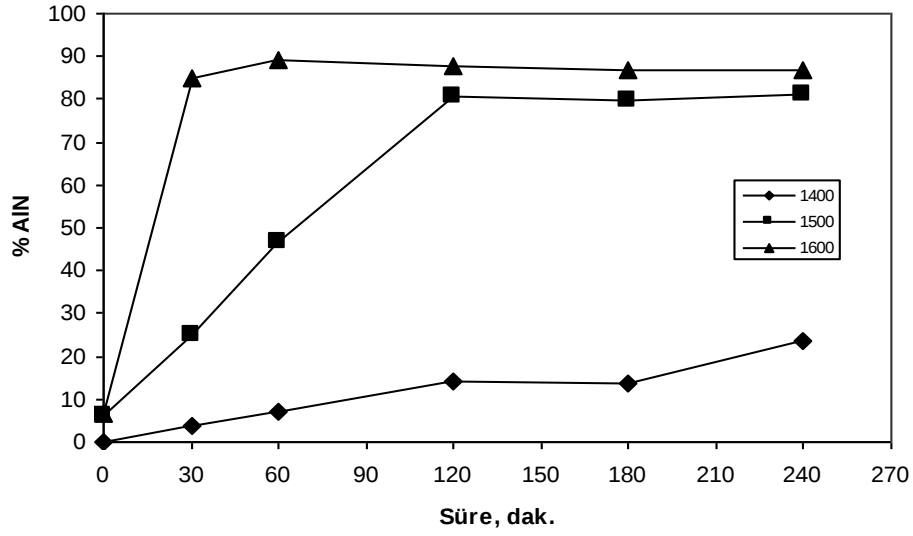
Buradaki I_{rN}^* , N bileşiği için seçilmiş olan bir referans pikidir. Tablo 9.1'de verilen AlN ve Al₂O₃ için referans pikleri, d_r değerleri, relativ şiddetleri (I_{rN} / I_{ON}) ve düzeltme faktörleri (I_{ON} / I_{cor}) kullanılarak fazların birbirine oranı hesaplanmaktadır. Düzeltme faktörleri I_{ON} / I_{cor} Visser tarafından hesaplanmıştır [32, 33].

Tablo 10.1. AlN ve Al₂O₃'ün referans pikleri, d_r değerleri, relativ şiddetleri (I_{rN} / I_{ON}) ve düzeltme faktörleri (I_{ON} / I_{cor}) [32].

Bileşik	JCPDS, no	d_r , Å ^o	I_{rN} / I_{ON} , %	I_{ON} / I_{cor} , %
AlN	25-1133	2.69	100	1.600
α -Al ₂ O ₃	10-0173	3.49	90	1.000

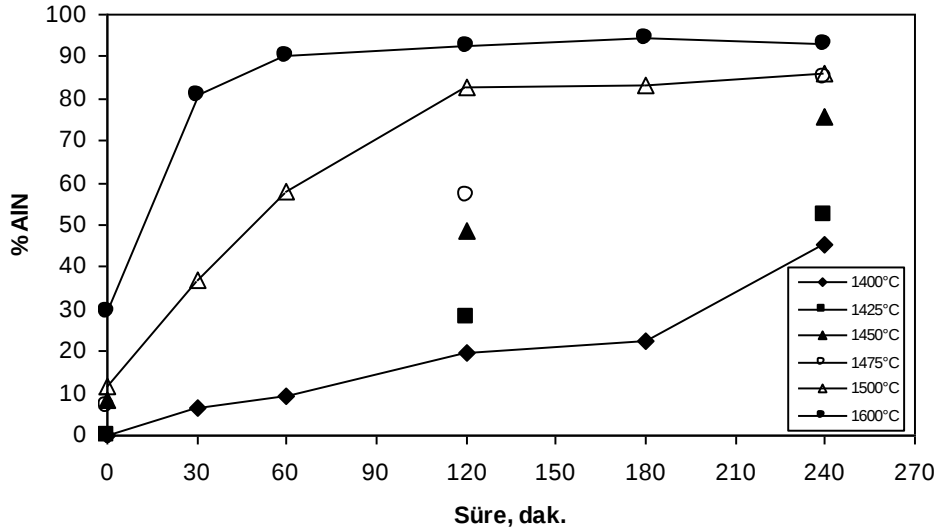
10.1. Sıcaklık ve Sürenin Alüminyum Nitrür Oluşumuna Etkisi

Elde edilen ürünlerdeki AlN yüzdeleri Eşitlik 10.1 ve 10.2 ve Tablo 10.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 10.1 ve 10.2'de verilmektedir.



Şekil 10.1. Stokiyometrik oranın 2 katı karbon karası kullanılarak farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelerdeki AlN dönüşüm oranlarının karbotermal redüksiyon ve nitrürleme süresine bağlı değişimi.

Şekil 10.1'den de görüldüğü gibi stokiyometrik oranın 2 katı karbon karası kullanıldığında sıcaklık ve süre reaksiyonun ilerlemesine olumlu yönde katkıda bulunmuş ancak %100 dönüşüm gerçekleşmemiştir. Sıcaklık ve süre arttıkça oluşan AlN miktarı da artmıştır.



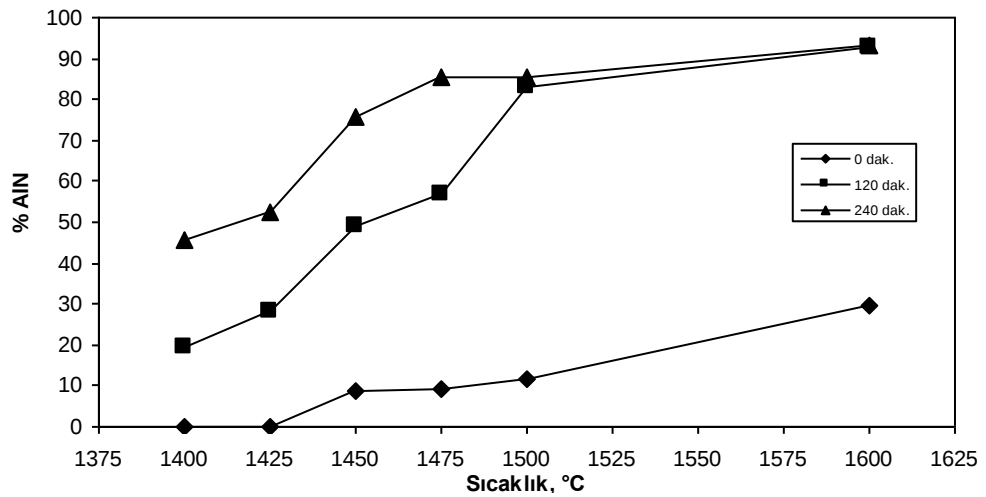
Şekil 10.2. Stokiyometrik oranın 2.83 katı karbon karası kullanılarak farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelerdeki AlN dönüşüm oranlarının karbotermal redüksiyon ve nitrürleme süresine bağlı değişimi.

Şekil 10.2'den de anlaşılabileceği üzere stokiyometrik oranın 2.83 katı karbon karası kullanıldığında da 1400, 1500 ve 1600 °C sıcaklıklarda %100 dönüşüm

sağlanamamaktadır. Karbon kullanımının arttırılması reaksiyonu olumlu yönde etkilemektedir.

Tseng ve arkadaşları, hammadde olarak alüminyum hidroksit kullanarak gerçekleştirdikleri deneyler sonucunda reaksiyon sıcaklığındaki artışın elde edilen AlN miktarını da arttırdığını belirlemişlerdir. Aynı şekilde kullanılan $C/Al(OH)_3$ miktarının da reaksiyonu olumlu yönde etkilediğini ve birçok araştırmacının da bu savı desteklediğini ileri sürmüşlerdir. Reaksiyon süresi de arttıkça sistemdeki Al_2O_3 miktarı azalırken oluşan AlN miktarı artmaktadır [21].

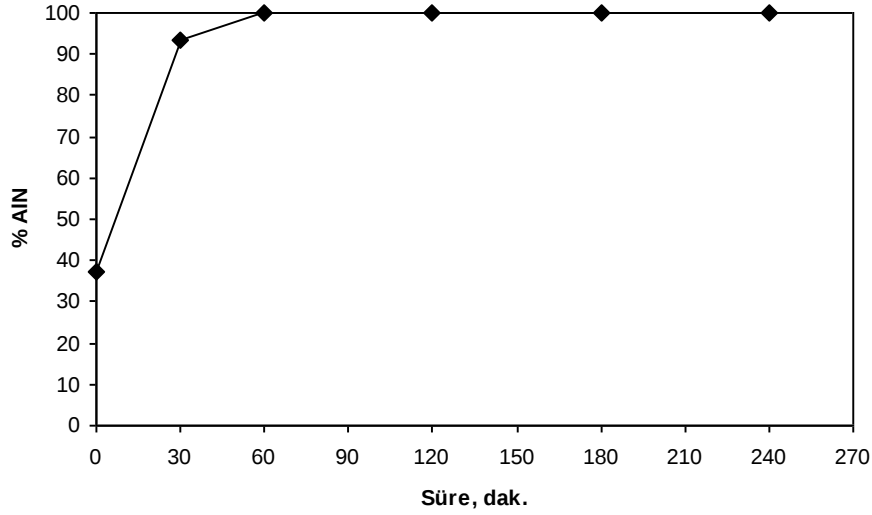
Stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon karası kullanılarak ayrıca 0, 2 ve 4 saatlik sürelerde ve 1425 °C, 1450 °C ve 1475°C sıcaklıklarda da nitrürleme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde elde edilen dönüşüm yüzdeleri Şekil 10.2 ve Şekil 10.3'de diğer numunelerin yüzdeleriyle beraber verilmiştir.



Şekil 10.3. Stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon karası ile hazırlanmış numunelerde 0, 2 ve 4 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme sonucunda elde edilen AlN yüzdesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Şekil 10.3'de de görüldüğü gibi yine reaksiyon süresi ve sıcaklığı arttıkça oluşan AlN miktarı da artmaktadır.

Stokiyometrik oranın 2 ve 2.83 katı karbon karası kullanımında tam dönüşüm elde edilemediği için karbon miktarı arttırılarak gerçekleştirilen deneylerin dönüşüm yüzdeleri de Şekil 10.4'de verilmiştir.



Şekil 10.4. Stokiyometrik oranın 3.5 katı karbon karası kullanılarak 1600 °C’de elde edilen numunelerdeki AlN dönüşüm oranlarının karbotermal redüksiyon ve nitrürleme süresine bağlı değişimi.

Stokiyometrik oranın 3.5 katı karbon karası kullanıldığında ise reaksiyonun 1600 °C’de 1 saatte tamamlanabildiği görülmüştür (Şekil 10.4). Bu durumun nedeninin $\text{Al}(\text{OH})_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ dönüşümü esnasında bir miktar karbonun sistemden uzaklaşarak redüksiyon için yeterli karbonun varolmadığı düşünülmektedir.

10.2. Toz Boyutu ve Morfolojisinin İrdelenmesi

Çalışmada kullanılan Seydişehir alüminyum hidroksitinin ortalama toz boyutu 40 mikrometre olarak ölçülmüştür (Şekil 8.1). 6 saatlik yaş karıştırma işleminden sonra toz boyutu 25 mikrometre değerine düşmüştür. Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme işlemleri sonrası numunelerin ortalama toz boyutunda önemli bir değişiklik olmayarak yaklaşık 20-27 mikrometre arasında olduğu sedigraf analizleriyle belirlenmiştir. Bu numunelerin SEM görüntüleri Şekil 9.16 ve Şekil 9.17’de verilmiştir. Bu şekillerden de görüleceği gibi reaksiyonlarda oluşan AlN taneleri küresel ve mikronaltı boyuttadır. Sedigraf analizlerinde yüksek tesbit edilen ortalama tane boyutunun sebebi SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi reaksiyon sıcaklığında tanelerin birbirine yapışmasından kaynaklanan aglomerasyondur. Öte yandan örnek olarak verilen H.C.Starck AlN tozu, hammadde olarak alümina kullanılarak üretilmiştir. Bu çalışma, daha önce laboratuvarlarımızda yapılan alüminanın hammadde olarak kullanıldığı ve ortalama tane boyutunun 0.2-0.3 mikron bulunduğu çalışmayla [6] uyumluluk göstermektedir.

Elde edilen AlN numunelere uygulanan BET analizleri incelendiğinde ise, belirlenen yüzey alanı değerlerinin (3.73, 4.35 ve 3.53 m²/g) ticari alüminyum nitrür tozların tipik sınırları içinde bulunduğu (Tablo 3.1) görülmüştür.

10.3. Safsızlık İrdelemesi

Alüminyum nitrür tozlarda bulunan en önemli safsızlık oksijendir. Oksijenden sonra ise demir, silisyum ve kalsiyum da alüminyum nitrür tozlarda istenmez. Bu safsızlıkların kaynağı hammaddeler ya da karıştırma işlemi sırasında kullanılan malzemelerdir [1, 14].

Yapılmış olan safsızlık incelemesi sonucunda 1600 °C’de 3 ve 4 saat nitrürlenmiş malzemelerin Na seviyeleri, sırasıyla % 0.020 ve % 0.012 gibi düşük değerler bulunmuştur. H.C. Starck tarafından üretilen ticari AlN tozlarda ise bu değer 0.18’dir. Bu düşüşün sebebi zamana bağlı olarak sodyum ya da bileşiklerinin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Sinterleme katkısı olarak Li₂O’nun 1600 °C’de 2 saat sonunda 2 ppm’e kadar düşmesi [28] de aynı şekilde sodyumun da miktarında düşüşe yol açabileceği görüşünü desteklemektedir.

Analizler sonucunda demir miktarı numunelerde % 0.059 ve % 0.027 gibi standartlardan yüksek değerlerde bulunmuştur (Tablo 3.1). Ancak bu değer H.C. Starck AlN tozlarıyla uyusmaktadır. Hammadde olarak kullanılan alüminyum hidroksitte de demir Fe₂O₃ şeklinde % 0.20 civarında bulunmaktadır. Demir seviyesindeki bu yüksekliğin sebebinin kullanılan karbon karası olduğu düşünülmektedir.

Silisyum hammadde de okuma sınırının altında olmasına rağmen, numunelerde % 0.05-0.10 gibi değerler elde edilmiştir. H.C. Starck AlN tozunun Si içeriği de % 0.06’dır. Bu değerlere yine karbon karasının sebep olduğu düşünülmektedir. Ancak demir ve silisyum gibi safsızlıkların AlN parçalardaki termal iletkenlik üzerine zararlı etkisine rağmen, % 0.3 Fe içeren tozlarda da 150 W/mK termal iletkenliğe sahip tozların üretiminin mümkün olduğu bazı araştırmacılar tarafından gösterilmiştir [34].

Kalsiyum miktarı numunelerde ve H.C. Starck tozlarda okuma seviyesinin altında elde edilmiştir. Magnezyum seviyesi de numunelerde oldukça düşüktür ve yine H.C.

Starck AlN tozlarla uyumludur. Bu durum safiyetin fiyat bakımından önemli rol oynadığı AlN tozlarda bir avantajdır [34].

11. GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmanın amacı, Seydişehir alüminyum hidroksitinden alüminyum nitrür toz üretimidir. Geleneksel olarak AlN üretiminde hammadde olarak Al_2O_3 kullanıldığı bilinmektedir. Ancak Bayer prosesine göre alüminyum üretimi yapan tesislerde Al_2O_3 üretiminden önceki kademe $\text{Al}(\text{OH})_3$ eldesi olduğundan, hammaddenin bir kademe önceden alınarak ekonomik olarak avantaj sağlanması öngörülmüştür.
2. Alüminyum hidroksitin 600 °C’de 30 dakikada kalsine olabildiği tesbit edilmiş ve proses buna göre dizayn edilmiştir.
3. $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve karbon karası karışımının karbotermal redüksiyon ve nitrürleme işleminde, reaksiyon süresi ve sıcaklığının alüminyum nitrüre dönüşümü olumlu etkilediği görülmüştür. Ayrıca kullanılan karbon karasının stokiyometrik miktarındaki artış da reaksiyonun dönüşüm oranını arttırmıştır.
4. Stokiyometrik oranın 2 ve 2.83 katı karbon karası kullanılarak reaksiyonun 1400, 1500 ve 1600 °C sıcaklıklarda tamamlanamadığı görülmüştür. Ancak karbon miktarı stokiyometrik oranın 3.5 katına çıkarıldığında 1600 °C’de 1 saatte tam dönüşüm elde edilmiştir.
5. Başlangıçta ortalama 40 mikrometre olarak ölçülen hammadde $\text{Al}(\text{OH})_3$ ’in tane boyutu karıştırma işleminin etkisiyle ortalama 25 mikrometreye kadar incelmıştır. Redüksiyon sonrası ise sedigraf ölçümleriyle 20-27 mikron olarak tespit edilen ortalama tane boyutunun, reaksiyon sırasında tanelerin birbirine yapışmasından kaynaklanan aglomerasyon olduğu ve ortalama tane boyutunun SEM fotoğraflarıyla mikronaltı olduğu saptanmıştır.
6. Yapılan BET analizlerinin sonucu ticari alüminyum nitrür için verilen aralık değerlerde bulunmuştur (3.73, 4.35 ve 3.53 m²/g).
7. Elde edilen ürünlere yapılan safsızlık analizleri sonucunda sodyum değerleri % 0.012-% 0.020 olarak bulunmuştur. Demir miktarları da % 0.059 ve % 0.027 olarak bulunmuştur. Numunelerin kalsiyum değerleri okuma sınırları altında belirlenirken, Si ve Mg yüzdeleri sırasıyla % 0.05-0.10 ve % 0.0023-0.0057

aralıklarında bulunmuştur. Bu değerler H.C. Starck firmasının AlN tozlarıyla uyumludur.

KAYNAKLAR

- [1] **Weimer, A.W.**, 1997. Carbide, Nitride, and Boride Materials Synthesis and Processing, Chapman & Hall, London.
- [2] **Baik, Y., Drew, R.A.L.**, 1996. Aluminum Nitride: Processing and Applications, *Key Engineering Materials*, **122-124**, 553-570.
- [3] **Mroz, T.J.**, 1996. Aluminum Nitride, *American Ceramic Society Bulletin*, **75 [6]**, 96-100.
- [4] **Kurokawa, Y., Utsumi, K. and Takamizawa, H.**, 1988. Development and Microstructural Characterization of High-Thermal Conductivity Aluminum Nitride Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, **71 [7]**, 588-594.
- [5] **Pierson, H.O.**, 1996. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications, Noyes Publications, 217-231.
- [6] **Kızılırmak E.V.**, 2002. Seydişehir Alüminasından Alüminyum Nitrür Toz Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] **www.webelements.com/webelements/compounds/text/AlN-24304005.html**
- [8] **www.reade.com/products/Nitrides/aluminum-nitride.html**
- [9] **www.edgepolishing.com/aluminum-nitride.html**
- [10] **Shackelford, J.F.**, 1992. Introduction to Materials Science for Engineers, Collier MacMillan, New York.
- [11] **Saito, S.**, 1988. Fine Ceramics, Elsevier, New York.
- [12] **Lee, W.E. and Rainford, W.M.**, 1994. Ceramic Microstructures: Property Control by Processing, , Chapman & Hall, London.
- [13] **Chen, C.F., Perisse, M.E., Ramirez, A.F., Padture, N.P. and Chan, H.M.**, 1994. Effect of Grain Boundary Phase on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride Ceramics, *Journal of Materials Science*, **29**, 1595-1600.
- [14] **Selvaduray, G. and Sheet, L.**, 1993. Aluminum Nitride: Review of Synthesis Methods, *Materials Science and Technology*, **9**, 463-473.

- [15] **O'Donnell R.G. and Trigg M.B.**, 1994. The Mechanism of Conversion of Al_2O_3 to AlN via Carbothermal Synthesis, *Micron*, Volume 25, Issue 6, 575-579.
- [16] **Murray J.P., Steinfeld A. and Fletcher E.A.**, 1995. Metals, Nitrides, and Carbides via Solar Carbothermal Reduction of Metal Oxides, *Energy*, Volume 20, Issue 7, 695-704.
- [17] **Ronie, A.**, HSC Chemistry for Windows®, Outokumpu Research Oy, Finland, Version 3.
- [18] **Cho, Y.W. and Charles, J.A.**, 1991. Syntesis of Nitrogen Ceramic Powders by Carbothermal Reduction and Nitridation, Part 3 Aluminum Nitride, *Materials Science and Technology*, 7, 495-503.
- [19] **Ide, T., Komeya, K., Meguro, T. and Tatami, J.**, 1999. Synthesis of AlN Powder by Carbothermal Redution-Nitridation of Various Al_2O_3 Powders with CaF_2 , *Journal of the American Ceramic Society*, 82 [11], 2293-2298.
- [20] **Rafaniello, W., Paquette, M.S. and Rey, T.D.**, 1990. Examination of Commercial AlN Powders, 3rd International Conference on Ceramic Powder Processing Science: Ceramic Powder Science III, American Ceramic Society, p. 865-874.
- [21] **Tseng, W.H and Lin, C.**, 1996. Carbothermal Reduction and Nitridation of Aluminum Hydroxide, *Journal of Materials Science*, 31, 3559-3565
- [22] **Addemir, O.**, 1996. Demir Dışı Metaller Üretim Ders Notları.
- [23] **Bor, F.Y.**, 1989. Ekstraktif Metalurji Prensipleri, Kısım II, İ.T.Ü. Matbaası, İstanbul.
- [24] **Günay, V.**, 1992. AlN Seramiklerinin Sinterlenmesi, *Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı*, Türk Seramik Derneği Yayınları No:5, 544-553.
- [25] **Baranda, P.S., Knudsen, A.K. and Ruh, E.**, 1994. Effect of Yttria on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride, *Journal of the American Ceramic Society*, 77 [7], 1846-1850.
- [26] **Buhr, H., Müller, G., Wiggers, H., Aldinger, F., Foley, P. and Roosen, A.**, Phase Composition, Oxygen Content, and Thermal Conductivity of $\text{AlN}(\text{Y}_2\text{O}_3)$ Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 74 [4], 718-723.

- [27] **Jackson, T.B., Virkar, A.V., More, K.L, Dinwiddie, R.B. and Cutler, R.A.,** 1997. High Thermal-Conductivity Aluminum Nitride Ceramics: The Effect of Thermodynamic, Kinetic and Microstructural Factors, *Journal of the American Ceramic Society*, **80 [16]**, 1421-1435.
- [28] **Watari, K., Valecillos, M.C., Brito, M.E., Toriyama, M. and Kanzaki, S.,** 1996. Densification and Thermal Conductivity of AlN Doped with Y₂O₃, CaO, and Li₂O, *Journal of the American Ceramic Society*, **79 [12]**, 3103-3108.
- [29] **Chung, F.H.,** 1974. Quantitative Integration of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis, *Journal of Applied Crystallography*, **7**, 519-525.
- [30] **Chung, F.H.,** 1974. Quantitative Integration of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. II. Adiabatic Principles of X-Ray Diffraction Analysis of Mixtures, *Journal of Applied Crystallography*, **7**, 525-531.
- [31] **Chung, F.H.,** 1975. Quantitative Integration of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. III. Simultaneous Determination of a Set of Reference Intensities, *Journal of Applied Crystallography*, **8**, 17-19.
- [32] **Kokmaijer, E.,** 1990. Sintering Behaviour and Properties of β -Al₃Al₃O₃N₅ Ceramics, *PhD Thesis*, Eindhoven University of Technology.
- [33] **Hubbard, C.R., Evans, E.H. and Smith, D.K.,** 1976. The Reference Intensity Ratio I/I_c for Computer Simulated Powder Patterns, *Journal of Applied Crystallography*, **9**, 169-174.
- [34] **Kasori, M., Ueno, F. and Tsuge, A.,** 1994. Effects of Transition-Metal Additions on the Properties of AlN, *Journal of the American Ceramic Society*, **77 [8]**, 1991-2000.

EKLER

Tablo A.1. Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme deneylerinin sonuçları.

Deney no.	Sıcaklık, C	Süre,dak.	Stokiyometrik karbon oranı	Reaksiyon öncesi ağırlık,g	Reaksiyon sonrası ağırlık,g	%AlN	%Al ₂ O ₃
72.1	1400 °C	0	2	2.502	1.807	0	100
72.9		30	2	2.504	1.590	3.9	96.1
72.11		60	2	2.501	1.716	7.3	92.7
72.12		120	2	2.507	1.677	13.9	86.1
72.10		180	2	2.502	1.569	13.8	86.2
72.13		240	2	2.504	1.574	23.8	76.2
72.2	1500 °C	0	2	2.502	1.752	5.9	94.1
72.8		30	2	2.502	1.569	24.8	75.2
72.6		60	2	2.504	1.449	46.8	53.2
72.5		120	2	2.501	1.253	80.8	19.2
72.7		180	2	2.499	1.209	79.8	20.2
72.4		240	2	2.504	1.189	67.9	32.1
72.3	1600 °C	0	2	2.502	1.713	6.4	93.6
72.17		30	2	2.500	1.310	84.7	15.3
72.39		60	2	2.502	1.251	89.2	10.8
72.18		120	2	2.508	1.167	87.9	12.1
72.19		180	2	2.504	1.157	86.9	13.1
72.15		240	2	2.506	1.047	95.8	4.2
72.36	1400 °C	0	2.83	2.499	1.863	0	100
72.35		30	2.83	2.507	1.803	6.6	93.4
72.34		60	2.83	2.501	1.737	9.5	90.5
72.32		120	2.83	2.503	1.688	19.4	80.6
72.37		180	2.83	2.505	1.640	22.2	77.8
72.33		240	2.83	2.499	1.519	45.5	54.5
72.26	1500 °C	0	2.83	2.501	1.744	11.6	88.4
72.27		30	2.83	2.503	1.609	36.9	63.1
72.29		60	2.83	2.501	1.573	57.9	42.1
72.28		120	2.83	2.503	1.346	82.9	17.1
72.30		180	2.83	2.503	1.314	82.9	17.1
72.31		240	2.83	2.508	1.321	85.5	14.5
72.20	1600 °C	0	2.83	2.504	1.649	29.4	70.6
72.21		30	2.83	2.504	1.423	80.9	19.1
72.23		60	2.83	2.508	1.364	90.4	9.6
72.25		120	2.83	2.501	1.329	100	0
72.46		180	2.83	2.504	1.320	92.3	7.7
72.24		240	2.83	2.499	1.268	87.5	12.5
72.48	1425 °C	0	2.83	2.500	1.874	0	100
72.43		120	2.83	2.505	1.578	28.1	71.9
72.42		240	2.83	2.500	1.498	52.5	47.5
72.44	1450 °C	0	2.83	2.502	1.735	8.6	91.4
72.49		120	2.83	2.502	1.603	48.8	51.2
72.41		240	2.83	2.501	1.408	75.8	24.2
72.47	1475 °C	0	2.83	2.499	1.826	7.1	92.9
72.38		120	2.83	2.508	1.517	56.9	43.1
72.40		240	2.83	2.500	1.331	85.2	14.7

72.53	1600 °C	0	3.5	2.500	1.391	37.4	62.6
72.54		30	3.5	2.501	1.501	93.2	6.8
72.52		60	3.5	2.508	1.492	100	0
72.57		120	3.5	2.501	1.273	100	0
72.56		180	3.5	2.501	1.521	100	0
72.55		240	3.5	2.506	1.439	100	0

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Konya’da doğmuştur. 1996 yılında Kadıköy Anadolu Lisesinden mezun olmuş, aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde lisans eğitime başlamıştır. 2001 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsünde Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde Üretim Programında yüksek lisans eğitime başlamıştır. Yüksek lisans öğrenimini 2003 yılında bitirme durumundadır.