

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**REAKTİF SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE AİON
SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Halide Esra KANBUR

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN

HAZİRAN 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**REAKTİF SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE AİON
SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Halide Esra KANBUR
(506101212)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN

HAZİRAN 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101212 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Halide Esra KANBUR**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**REAKTİF SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE AİON SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Onuralp YÜCEL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **04 Mayıs 2012**
Savunma Tarihi : **06 Haziran 2012**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmamın yönetimini üstlenen, her konuda bana yol gösteren çok değerli hocam Prof. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN'e,

Tez çalışmam süresince yönetimlerindeki laboratuvarlardan faydalanmama izin veren saygı değer hocalarım Prof. Dr. Onuralp YÜCEL ve Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e,

Tez çalışmam sırasında anlayış ve desteklerini gördüğüm değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Bora DERİN ve Yrd. Doç. Dr. Şeref SÖNMEZ'e,

Deneylerimin gerçekleştirilmesinde çok büyük emeği geçen, bana yardımlarını hiç bir zaman esirgemeyen Tek. Hasan DİNÇER, Yük. Met. Müh. Ahmet TURAN ve Yük. Met. Müh. Burcu Apak'a,

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen Yük. Met. Müh. Yeliz DEMİRAY, Yük. Met. Müh. Murat ALKAN, Yük. Met. Müh. Mehtap Deniz ÜNLÜ, Met. Müh. Özlem ALTINORDU, Met. Müh. Uğur AKMİRZA, Met. Müh. Meral Cengiz ve bütün Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Teknolojileri Uygulama Araştırma Merkezi çalışanlarına,

Hayatım boyunca attığım her adımda olduğu gibi tez sürecimde de yanımda olan annem Sevgi KANBUR, babam Şaban KANBUR ve her zaman örnek olmaya çalıştığım kardeşim Berna KANBUR'a

Tez çalışmam sırasında bana hep destek veren Selçuk İLKE'ye,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2012

Halide Esra Kanbur

Seramik Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa	
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
REAKTİF SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE AION SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU.....	xvii
PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF AION CERAMICS BY REACTIVE SPARK PLASMA SINTERING METHOD	xix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK İNCELEMELER.....	5
2.1 Alüminyum Oksinitrür (AION).....	5
2.2 AION' nun Özellikleri.....	8
2.2.1 Mekanik özellikler	8
2.2.2 Optik özellikler.....	9
2.3 Saydamlık.....	10
2.3.1 Işık-cisim ilişkisi	11
2.3.2 Işık saçılımının mikroyapısal kaynakları ve saydamlığa etkisi.....	13
2.4 AION' nun Sentezi ve Üretim Yöntemleri.....	17
2.4.1 Reaksiyon sinterleme	18
2.4.2 Alüminanın karbotermal redüksiyonu.....	19
2.4.3 Diğer sentezleme yöntemleri.....	20
2.4.4 Sıcak pres (HP)	20
2.4.5 Sıcak izostatik presleme (HIP).....	22
2.4.6 Mikrodalga sinterleme	24
2.4.7 Spark plazma sinterleme	24
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
3.1 Kullanılan Hammaddeler	29
3.2 Deneylerin Yapılışı	30
4. DENEY SONUÇLARI ve SONUÇLARIN İRDELENMESİ.....	37
4.1 XRD Analiz Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi	37
4.2 AION Seramiklerin Çekilme Davranışları ve Davranışların İrdelenmesi..	44
4.3 Yoğunluk Ölçüm Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi.....	45
4.4 Mikroyapı İncelemeleri	48
4.5 Işık Geçirgenliği Ölçüm Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi.....	55
4.6 Sertlik ve Kırılma Tokluğu Ölçüm Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi .	58
5. GENEL SONUÇLAR	61
KAYNAKLAR	65

KISALTMALAR

SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EPMA	: Elektron Prop Mikroanaliz Cihazı
XRD	: X Işınları Difraktometresi
HP	: Sıcak Pres
HIP	: Sıcak İzostatik Presleme
SPS	: Spark Plazma Sinterleme

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: AlN-Al ₂ O ₃ faz diyagramında bulunan AlON fazları [5,35].....	7
Çizelge 2.2: AlON α -Al ₂ O ₃ , AlN ve saydam spinel (MgAl ₂ O ₄)'in özellikleri [5].....	9
Çizelge 2.3: AlON fazı sentezi için bilinen kimyasal reaksiyonlar [5].....	17
Çizelge 3.1: Deneylerde kullanılan AlN tozunun bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	29
Çizelge 3.2: Deneylerde kullanılan iki farklı Al ₂ O ₃ tozunun kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	29
Çizelge 3.3: İlk grup deney parametreleri.....	31
Çizelge 3.4: İkinci grup deney parametreleri.....	32
Çizelge 4.1: 1400, 1430, 1500, 1520 °C' de 15 dk bekleme süresi ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelerin XRD - Ritvelt analizi sonuçları.....	38
Çizelge 4.2: 1400, 1430, 1500, 1520 °C' de 15 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelerin XRD - Ritvelt analizine göre faz dönüşümü miktarları.....	39
Çizelge 4.3: 1500, 1550, 1580, 1650 °C' de 30 dk bekleme süresi ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelerin XRD - Ritvelt analizi sonuçları.....	41
Çizelge 4.4: Birinci grup deneylere ait ölçülen yoğunluk değerleri.....	45
Çizelge 4.5: İkinci grup deneylere ait ölçülen yoğunluk değerleri.....	46
Çizelge 4.6: Katkılı numunelerin spektrofotometre kullanılarak çeşitli dalga boylarında ölçülen doğrusal ışık geçirgenlik değerleri.....	56
Çizelge 4.7: Birinci grup deneylere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.....	58
Çizelge 4.8: İkinci grup deneylere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.....	59

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: AlN/Al ₂ O ₃ faz diyagramı.....	6
Şekil 2.2: AlON'nun UV, görünür ve IR dalgaboylarında doğrusal ışık geçirgenliği değerleri [52].....	10
Şekil 2.3: Işık geçirgenliğinin açıklanması a) yarı saydam malzeme, b) transparan malzeme [53].....	10
Şekil 2.4: Saydam malzeme ile ışık arasındaki ilişki [54].....	11
Şekil 2.5: Tane sınırlarında ışık saçılımı sadece anizotropik malzemelerde meydana gelir [47].....	14
Şekil 2.6: 0,5 mm kalınlığında, % 0,2 poroziteye sahip alümina numunenin dalga boyuna göre geçirgenlik değerleri [55].....	15
Şekil 2.7: 600 nm dalga boyunda 0,8 mm kalınlığındaki alümina numunenin hesaplanan toplam ve doğrusal ışık geçirgenliği değerleri [53].....	16
Şekil 2.8: Sıcak Pres Şematik Görünümü [68].....	21
Şekil 2.9: Sıcak İzostatik Pres Şematik Görünümü [68].....	23
Şekil 2.10: Spark Plazma Sinterleme Sisteminin Şematik Görüntüsü [68].....	25
Şekil 3.1: Inframat Advanced Materials şirketinden temin edilen toza ait XRD analizi.....	30
Şekil 3.2: Taimei Chemicals şirketinden temin edilen TM-DAR marka tozun XRD analizi.....	30
Şekil 3.3: Al ₂ O ₃ /AlN başlangıç tozunun XRD analizi.....	31
Şekil 3.4: Deneysel çalışmalara ait akış şeması.....	34
Şekil 4.1: a) 1400 °C, b) 1430 °C, c) 1500 °C, d) 1520 °C' de 15 dk bekleme süresi ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelerin XRD analizleri.....	37
Şekil 4.2: 1400, 1430, 1500, 1520 °C' de 15 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelerin XRD - Ritvelt analizine göre faz dönüşümü miktarları.....	39
Şekil 4.3: 1500 °C' de a) 15 dk, b) 30 dk, c) 45 dk bekleme süresi ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelerin XRD analizleri.....	40
Şekil 4.4: 1500 °C' de 15, 30, 45 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelerin XRD - Ritvelt analizine göre faz dönüşümü miktarları.....	40
Şekil 4.5: a) 1500 °C, b) 1550 °C, c) 1580 °C, d) 1650 °C' de 30 dk bekleme süresi ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelerin XRD analizleri.....	41
Şekil 4.6: 1500, 1550, 1580, 1650 °C' de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelerin XRD - Ritvelt analizine göre faz dönüşümü miktarları.....	42

Şekil 4.7: a) 1550 °C’ de % 0,8 La ₂ O ₃ , b) 1600 °C’ de % 0,8 La ₂ O ₃ , c) 1600 °C’ de % 0,5 MgO, d) 1650 °C’ de % 0,5 MgO, e) 1600 °C’ de % 1Y ₂ O ₃ , f) 1650 °C’ de % 0,5 MgO+ % 0,8 La ₂ O ₃ , g) 1600 °C’ de % 0,5 MgO+ % 0,8 La ₂ O ₃ + % 1 Y ₂ O ₃ katkıları ile 30 dk bekleme süresi ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelerin XRD analizleri.....	43
Şekil 4.8: 1600 °C’ de % 0,04 MgO, b) 1600 °C’ de % 0,008 La ₂ O ₃ katkıları ile 30 dk bekleme süresi ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelerin XRD analizleri.....	43
Şekil 4.9: Katkılı ve katkısız numunelere ait çekilme davranışları.....	44
Şekil 4.10: Farklı sıcaklıklarda 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen katkılı ve katkısız AlON numunelerinin hesaplanan rölatif yoğunluk değerleri.....	48
Şekil 4.11: Birinci grup deneylere ait kırık yüzey SEM görüntüsü (X 5000) a. (1.2) 1430 °C’de 15 dakika süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numune b. (1.4) 1520 °C’de 15 dakika süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numune.....	48
Şekil 4.12: Birinci grup deneylere ait kırık yüzey SEM görüntüsü (X 5000) a. (1.6) 1500 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numune b. (1.7) 1500 °C’ de 45 dk süre ile sinterlenen numune.....	49
Şekil 4.13: Birinci grup deneylere ait kırık yüzey SEM görüntüsü (X 5000) a. (1.6) 1500 °C b. (1.8) 1550 °C c. (1.9) 1580 °C d. (1.10) 1650 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numune.....	50
Şekil 4.14: Birinci grup deneylere ait a. (1.8) 1550 °C b. (1.10) 1650 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü (X 5000) c. (1.8) 1550 °C d. (1.10) 1650 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunenin yüzey SEM görüntüsü (X 750).....	50
Şekil 4.15: İkinci grup deneylere ait EPMA görüntüleri a. (1.10) 1650 °C’ de 30 dk bekleme süresi ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numune b. (2.1) 1650 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen % 0,5 MgO içeren numune c. (2.3) 1600 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen % 0,8 La ₂ O ₃ içeren numune.....	51
Şekil 4.16: Katkılı numunelere yapılan Mg ve La analizi % 0,5 MgO içeren 1650 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numune ve % 0,8 La ₂ O ₃ içeren 1600 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numune.....	52
Şekil 4.17: Katkılı numunelere ait EPMA görüntüleri a.(2.2) % 0,5 MgO, b. (2.4) % 0,8 La ₂ O ₃ , c. (2.6) % 1 Y ₂ O ₃ , d. (2.7) % 0,5 MgO + % 0,8 La ₂ O ₃ + % 1 Y ₂ O ₃	53
Şekil 4.18: Katkılı numunelere ait EPMA görüntüleri a. (2.1) 1650 °C b. (2.2) 1600 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen % 0,5 MgO içeren numuneler.....	53

Şekil 4.19: Katkılı numunelere uygulanan Mg, La, Y ve O dağılımları a. (2.2) % 0,5 MgO içeren toz karışımının 1600 °C’de b. (2.4) % 0,8 La ₂ O ₃ içeren toz karışımının 1550 °C’ de c. (2.6) % 1 Y ₂ O ₃ içeren toz karışımının 1600 °C’de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenmesi sonucu elde edilen numuneler.....	54
Şekil 4.20 : Katkılı numunlere ait EPMA görüntüleri (2.10) 1625°C’ de 60 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen % 0,5 MgO içeren numune.....	54
Şekil 4.21: Katkılı numunlerin gönderilen ışığın dalga boyuna göre % doğrusal geçirgenlik değeri	55
Şekil 4.22: % 0,5 MgO içeren toz karışımının 1650 °C’de 30 dakika süre ile sinterlenmesi ile elde edilen numune.....	57
Şekil 4.23: % 0,5 MgO içeren toz karışımının 1600 °C’de 30 dakika süre ile sinterlenmesi ile elde edilen numune	57
Şekil 4.24: Farklı sıcaklıklarda 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen katkısız ve % 0,5 MgO, % 0,8 La ₂ O ₃ katkıları içeren numunlerinin ölçülen sertlik değerleri.....	60
Şekil 4.25: Farklı sıcaklıklarda 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen katkısız ve % 0,5 MgO, % 0,8 La ₂ O ₃ katkıları içeren numunlerinin hesaplanan kırılma tokluğu değerleri.....	60

REAKTİF SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE ALON SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmada optik ve balistik amaçlı kullanımlara uygun ALON seramiklerinin Reaktif Spark Plazma Sinterleme (SPS) yöntemiyle eldesinde SPS sıcaklığı, bekleme süresi, ısıtma hızı ve çeşitli sinterleme dopantları gibi sinterleme parametrelerinin ALON fazı oluşumuna ve bu parametrelerin ALON seramiklerin transparanlığına etkisi incelenmiştir.

% 35,7 ve 30 mol AlN, iki farklı Al₂O₃ (Inframmat Advanced Materials ve TM-DAR) ve çeşitli katkıları (MgO, La₂O₃, Y₂O₃, MgO+ La₂O₃, MgO+ La₂O₃+ Y₂O₃) ile hazırlanan toz karışımından hareketle iki grupta reaktif SPS deneyleri yapılmıştır. İlk grup deneylerde % 35,7 mol AlN ve Inframmat Advanced Materials Al₂O₃ kullanılarak farklı SPS sinterleme sıcaklıkları (1400-1650 °C), ısıtma hızları (15°C/dak-30°C/dak.), bekleme sürelerinde (15-30-45 °C) % 100 ALON fazına sahip ALON seramikleri elde edilmiştir. İkinci grup deneylerde ise % 30 mol AlN, TM-DAR Al₂O₃ ve MgO, La₂O₃, Y₂O₃, MgO+ La₂O₃, MgO+ La₂O₃+ Y₂O₃ katkılarının eklendiği toz karışımının reaktif SPS tekniği sinterlenmesi ile saydam ALON seramikleri elde edilmiştir.

Birinci grup deneylerde, 1650 °C' de 50 °C/ dk ısıtma hızında, 40 MPa basınç altında, azot atmosferi altında 30 dk bekleme süresi ile SPS ile % 100 ALON fazının elde edilmiştir. Bu numune için ölçülen yoğunluk değeri 3,66 g/cm³ olup, sertliği 16,7 ± 0,7 GPa, kırılma tokluğu değeri ise 4,0 ± 0,3 MPa.m^{1/2} olarak bulunmuştur. İkinci grup deneylerde ise en yüksek ışık geçirgenliği değerine sahip numune, % 0,5 MgO katkısı ile 1650 °C' de 50 °C/ dk ısıtma hızında, 40 MPa basınç altında, azot atmosferi altında 30 dk bekleme süresi ile sinterlenen numunedir. Bu numune için ölçülen yoğunluk değeri 3,63 g/cm³ olup, sertliği 16,1 ± 0,3 GPa, kırılma tokluğu değeri ise 4,9 ± 0,4 MPa.m^{1/2} olarak bulunmuştur.

Katkılı ve katkısız numuneler kıyaslandığında, katkılı numunelerden % 0,5 MgO içeren numunede, 600 nm dalgaboyunda % 33,9 doğrusal ışık geçirgenliği değeri elde edilmiştir. Reaktif SPS yöntemi ile saydam ALON seramiklerin eldesinde MgO katkısı, SPS sıcaklığının ve bekleme süresinin artırılması, ısıtma hızının azaltılması ile doğrusal ışık geçirgenliği önemli ölçüde artmıştır.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ALON CERAMICS BY REACTIVE SPARK PLASMA SINTERING METHOD

SUMMARY

In this study, AlON ceramics that are suitable for optical and ballistic uses were manufactured by reactive SPS and the effects of sintering parameters such as SPS temperature, holding time, heating rate and various sintering dopants on formation of AlON phase and the effects of this sintering parameters on transparency of AlON ceramics were analyzed.

35.7 and 30 mol % AlN, two different Al₂O₃ (Inframat Advanced Materials and TM-DAR) and various additives (MgO, La₂O₃, Y₂O₃, MgO+ La₂O₃, MgO+ La₂O₃+ Y₂O₃) were used in reactive spark plasma sintering experiments. In the first group of experiments, AlON ceramics were produced with % 100 AlON phase from 35,7 mol % AlN and Inframat Advanced Materials Al₂O₃ powder mixtures with different SPS temperature (1400-1650 °C), heating rate (15 °C/min-30 °C/min) and holding time (15-30-45 min). In the second group of experiments, transparent AlON ceramics were obtained by reactive SPS with the powder mixture of 30 mol % AlN, TM-DAR Al₂O₃ and MgO, La₂O₃, Y₂O₃, MgO+ La₂O₃, MgO+ La₂O₃+ Y₂O₃ additives.

In the first group of experiments, AlON ceramics with % 100 AlON phase were obtained at 1650 °C with a heating rate of 50 °C/min under 40 MPa pressure under nitrogen gas for 30 min holding time by reactive SPS. For this sample, measured density value was 3.66 g/cm³, hardness value was 16.7 ± 0.7 GPa and fracture toughness value was 4,0 ± 0,3 MPa.m^{1/2}. In the second group of experiments, sample that has the highest inline transmission was sintered at 1650 °C with a heating rate of 50 °C/min under 40 MPa pressure under nitrogen gas for 30 min holding time with 0.5 % wt MgO. For this sample, the density value was measured as 3.63 g/cm³, hardness value was measured 16.1 ± 0.3 GPa, and fracture toughness value was calculated as 4.9 ± 0.4 MPa.m^{1/2}.

When samples with and without additives were compared, at 600 nm wavelength % 33.9 inline transmission value is obtained from the sample with 0.5 % wt MgO additive. In line transmittance is improved significantly with MgO additive, increasing SPS temperature and holding time, decreasing heating rate of reactive spark plasma sintering of AlON ceramics.

Aluminum oxynitride (AlON) is a polycrystalline ceramic material with potential use in applications requiring high strength combined with optical transparency. Due to its cubic spinel structure, polycrystalline AlON has isotropic optical, mechanical, and thermal properties like low density, high strength, high elastic modulus, high melting point, high durability making it a candidate material to replace single crystal forms of oxides currently in use for military aircraft and missile domes, transparent armor, IR

windows, laser windows, military aircraft lenses and semi-conductor processing applications [1-7].

γ -aluminum oxynitride (AlON) is a hard transparent ceramic material. Like many other ceramics, it has a good thermal and chemical stability. This unique combination of properties makes AlON an attractive candidate for a wide range of applications, while current focus is on transparent armor and missile domes. Another material which has similar properties is sapphire, but as a single crystal it is manufactured through expensive methods, while polycrystalline AlON is prepared by conventional sintering methods. Thus, AlON can be an alternative material to sapphire wherever high hardness and transparency in the visible and infrared regions are needed.

Bulk AlON materials can be sintered by sintering of AlON powders and reaction sintering of Al_2O_3 and AlN. AlON powders can be synthesized by simple reaction of Al_2O_3 and AlN under nitrogen, carbothermal reduction of Al_2O_3 under nitrogen, plasma arc synthesis, self-propagating high-temperature synthesis (SHS). In order to obtain AlON ceramics high sintering temperature, long sintering time are required. AlON ceramics can be manufactured by pressureless sintering of Al_2O_3 and AlN powder mixture, hot pressing, hot isostatic pressing and microwave sintering method [2,3].

In order to achieve optical transparency full density is required, and as a result the sintering process for AlON usually includes elevated temperatures combined with pressure and/or long sintering durations. To overcome this difficulty and for controlling microstructural evolution, dopants are often introduced [4,8].

Surmet Corporation, the global leader in transparent optical ceramics technologies. Surmet is vertically integrated and synthesizes tonnage quantities of high purity ALON® powder for its own use. Surmet is a supplier of ALON® optical windows, domes, plates, rods and tubes for advanced applications. Fabricated ALON® products combine superior mechanical and optical properties matching those of sapphire with the added advantages of an isotropic cubic crystal structure. ALON® is an ideal material for applications requiring high strength light-weight durability and transparency in the face of world's most demanding environments.

In recent years, a new sintering process, spark plasma sintering (SPS), has attracted attention because it allows the rapid compaction of highly dense ceramics and alloys at relatively low temperatures and with shorter holding times compared to conventional techniques. In addition to these stated advantages, SPS also provides high heating rates that increase the possibility of obtaining fine-grained products; these advantages make SPS uniquely suitable for manufacturing ceramics that have advanced mechanical, thermal and optical properties.

The powder materials are stacked between the die and punch on the sintering stage in the chamber and held between the electrodes. Under pressure and pulse energy, the temperature instantly rises to 1000-2500 °C, resulting in the production of a high quality sintered compact in only a few minutes. However, to date there have been no reports of attempts to produce AlON ceramics by a spark plasma sintering process, which could enable the use of lower temperatures and shorter processing times.

Aim of this study is to fabricate ALON ceramics by reactive spark plasma sintering (SPS) of Al_2O_3 and AlN powder mixture, to investigate the effects of SPS temperature, holding time and heating rate on the formation of ALON phase and to improve optical properties of ALON ceramics with sintering additives like MgO , La_2O_3 , Y_2O_3 , $\text{MgO} + \text{La}_2\text{O}_3$ and $\text{MgO} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$.

The phase compositions of the samples were examined by X-ray diffraction (XRD) and microstructures were observed by SEM technique and electron probe microanalysis (EPMA). The hardness and fracture toughness of the sintered samples were measured. The effects of SPS temperature, heating rate, soaking time and sintering additives on phase transformation, microstructure, mechanical properties, density and transparency of ALON were investigated.

1. GİRİŞ

Alüminyum oksinitrür (AlON) seramikler üstün mekanik ve optik özelliklere sahip polikristalin seramik malzemelerdir. Düşük yoğunluk ($3,71 \text{ g/cm}^3$), yüksek elastik modül (320 GPa), yüksek ergime noktası (2165 °C), yüksek mukavemet özellikleri ile zırh ve optik seramik malzemesi olarak savunma sanayi, nükleer endüstri ve metalurji sektöründe birçok uygulama alanına sahiptir [1-7]. Kübik spinel kristal yapısı sayesinde saydamlık özelliği yüksek olan AlON seramikler askeri hava aracı ve camları, füze başlığı, saydam zırhlar, IR camlar, lazer camları, yarıiletken parça olarak kullanılmaktadır.

AlON seramikler iki şekilde üretilmektedir. Bunlardan ilki AlON tozlarının sinterlenmesidir. AlON tozları azot atmosferi altında Al_2O_3 ve AlN'ün reaksiyonu ile, azot atmosferi altında Al_2O_3 'ün karbotermik redüksiyonu ile, plazma ark sentezi ile, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) ile üretilmektedir. İkinci yöntem ise farklı mol oranlarında Al_2O_3 ve AlN'ün reaksiyonu ile basınçsız sinterleme, sıcak presleme, sıcak izostatik presleme ve mikrodalga sinterleme yöntemleri ile yüksek yoğunluklu AlON seramiklerin üretilmesidir [2,3].

Saydam seramikler optik, medikal ve balistik alanlardaki uygulamaları nedeniyle oldukça ilgi çeken malzemelerdir. Bu malzemeler, tek kristal veya çok kristalli yapılar halinde üretilebilirler. Tek kristalli yapılarla kıyaslandığında, çok kristalli saydam seramik malzemelerin üretim maliyetleri düşük ve büyük çaplı ürün eldesi kolaydır. Poli kristalin saydam seramikler mükemmel mekanik özellikleri ve düşük üretim maliyetleri nedeniyle endüstriyel kullanımda giderek daha fazla önem taşımaktadırlar. Ancak sintrelenmiş polikristalin seramik malzemeler, taneler, tane sınırları, ikincil fazlar ve porlar gibi optik özellikleri önemli ölçüde etkileyen karmaşık mikro yapılar sergilerler.

AlON seramikler benzer şekilde yüksek sertlik ve saydamlık özelliklerinin arandığı Al_2O_3 seramikler ile benzer özellikler göstermektedir. Ancak tek kristal safirin

üretimi göz önüne alındığında geleneksel sinterleme yöntemleri ile üretilen ALON seramiklerin üretimi çok daha ekonomiktir. Bu özelliği ile ALON seramikler optik alandaki uygulamalarda tercih sebebi olmaktadır.

Endüstride Surmet Corporation optik seramik teknolojisinde dünya çapında bir liderdir. ALON® optik camları, ileri teknoloji uygulamaları için başlık, plaka, çubuk, tüp gibi malzemelerin tedarikçisidir. ALON® geleneksel seramik üretim yöntemleri ile üretilmektedir. Toz hazırlamanın ardından izostatik pres, slip döküm ve enjeksiyon kalıplama ile şekil verilip sinterleme gerçekleştirilir. Zımparalama ve parlatma gibi yüzey işlemlerinden sonra transaparan ALON® seramikleri elde edilmektedir. Ticari olarak üretilen ALON® seramikleri 150-250 mikron tane boyutuna sahip olup balistik uygulamalarda, hava-uzay, güvenlik, savunma, yarıiletken ve enerji endüstrisinde kullanılmaktadır.

Optik saydamlık elde edilebilmesi için seramik malzemenin yüksek yoğunlukta olması gerekmektedir. Yüksek yoğunlukta ALON seramiklerin elde edilmesi, basınç etkisi ile yüksek sıcaklıkta, uzun bekleme süreleri ile gerçekleşmektedir. ALON seramiklerin daha ekonomik üretimi, düşük sıcaklıkta ve kısa bekleme süreleri ile sinterlenmesi, kontrollü mikroyapı gelişimi ALON seramiklere bazı dopant ve katkıları eklenmesi ile gerçekleştirilmektedir [4,8].

Kesikli doğru akım uygulaması ile yüksek ısıtma hızına sahip, düşük sıcaklıkta, kısa sürede gerçekleşen sinterleme özelliği olan Spark Plazma Sinterleme (SPS) tekniği ile birçok oksit, nitrür ve karbür seramik malzeme üretmek mümkündür. SPS tekniğinde toz malzemeler grafit kalıplar arasına konularak sinterlemek için SPS içerisine yerleştirilir. Basınç altında, vakum veya gaz atmosferinde elektrik akımı doğrudan kalıp içerisindeki toz malzemeye uygulanır. Akım artırılarak hızlı bir şekilde SPS sıcaklığı artırılır ve sadece birkaç dakikada yoğun, yüksek kalitede sinterlenmiş numuneler elde edilir.

SPS tekniğinde düşük sıcaklıkta, kısa sürede gerçekleşen sinterleme sebebiyle küçük taneli mikro yapı oluşumu ve buna bağlı olarak optik ve mekanik özelliklerde iyileşme gözlenir. Uniform ısıtma sebebiyle yüksek kalitede sinterlenen yüksek yoğunluklu numuneler elde edilmesi açısından avantajlıdır.

Bu çalışmada optik ve balistik amaçlı kullanımlara uygun AlON seramiklerinin Reaktif Spark Plazma Sinterleme yöntemiyle eldesi ilk defa denenmiş olup, spark plazma sinterleme sıcaklığı, bekleme süresi, ısıtma hızı ve çeşitli sinterleme dopantları gibi sinterleme parametrelerinin AlON oluşumuna ve bu parametrelerin AlON' nun saydamlığına etkisi incelenmiştir. 100 nm boyutunda yüksek safiyette Al_2O_3 tozları ve 1 mikrometre boyutunda AlN tozlarından hareketle reaktif SPS tekniği ile farklı SPS sinterleme sıcaklıkları, ısıtma hızları ($15^{\circ}C/dak-30^{\circ}C/dak.$), bekleme sürelerinde ($15-30-45^{\circ}C$) % 100 AlON fazına sahip AlON seramikleri elde edilmiş, farklı katkıların tekli ve çoklu halde ilavelerinde de (MgO , La_2O_3 , Y_2O_3 , $MgO+La_2O_3$, $MgO+La_2O_3+Y_2O_3$) saydam AlON seramikleri elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerin görünür dalga boyunda refraktif indeks, doğrusal geçirgenlik gibi optik özellikleri, yoğunluk gibi fiziksel özellikleri, sertlik, kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerinin yanı sıra taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elektron prop mikroanaliz cihazı (EPMA) ile tanelerin morfolojik yapısı ilaveler katkısında oluşan yapılar karakterize edilerek, faz tayinlerinde X-ışınları difraksiyonundan (XRD) yararlanılmıştır.

2. TEORİK İNCELEMELER

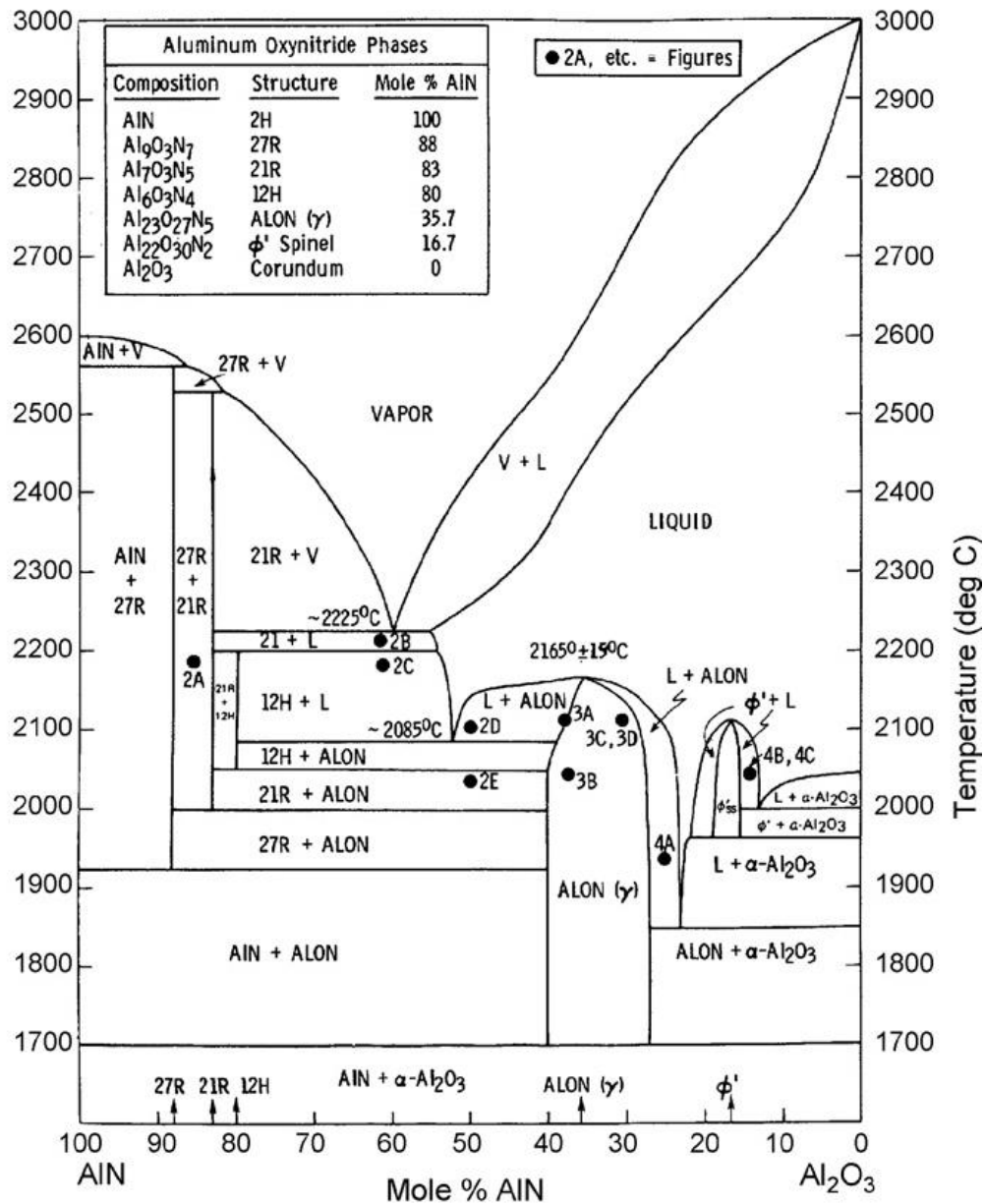
2.1 Alüminyum Oksinitrür (AlON)

AlN-Al₂O₃ sisteminde yüksek sıcaklıklarda oluşan spinel bir fazın varlığı ilk olarak 1959 yılında Yamaguchi ve Yanagida tarafından ortaya çıkarılmıştır [9,10]. 1960 ve 1970' li yıllarda AlN-Al₂O₃ sistemindeki kristal fazları inceleyen birçok çalışma yapılmıştır [11-20]. Long ve Foster yaptıkları çalışmada % 76 mol Al₂O₃ içeren AlN-Al₂O₃ sisteminde spinel (γ) fazın, % 93 mol Al₂O₃ içeren AlN-Al₂O₃ sisteminde tetragonal (δ) fazın var olduğunu bulmuşlardır [11]. AlN-Al₂O₃ sistemi için ilk faz diyagramı 1964 yılında Lejus tarafından yayımlanmıştır [15]. Lejus altı faz tanımlamıştır ve 1600 °C' nin altında reaksiyon meydana gelmediğini, sadece bu sıcaklığın üzerinde γ fazın bulunabileceğini gözlemlemiştir. Bu fazın 1700°C' de % 67 mol Al₂O₃' dan % 84 mol Al₂O₃' ya kadar olan bölgede, 2000 °C' de % 50 mol Al₂O₃' dan % 86 mol Al₂O₃' ya kadar olan bölgede var olduğunu bulmuştur. Bu faz diyagramı Gauckler and Petzow tarafından düzenlenmiştir [21].

Gauckler and Petzow bu fazlardan birinin aslında diyagramın AlN' ce zengin kısmında bulunan iki polytypetan oluştuğunu bulmuştur. Bu politipler Sakai tarafından araştırılmış ve üç tane daha politip bularak faz diyagramına eklemiştir [22,23]. Faz diyagramının alüminaca zengin, yüksek sıcaklık kısmı azot atmosferi altında McCauley ve Corbin tarafından 1979 yılında incelenmiştir [24]. Bu bölgede eksikli spinel yapıda bileşikler gözlemlenmiştir. γ fazının (AlON), 1750 °C ve 2000 °C sıcaklıkları arasındaki her sıcaklıkta % 60 ile % 73 mol aralığında Al₂O₃ içermesi durumunda stabil olduğunu söylemişlerdir. AlON fazının 2050 °C civarında uyumsuz bir şekilde eridiği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar ile AlN-Al₂O₃ sistemi için yeni bir faz diyagramı elde edilmiş ve optik saydamlığa sahip neredeyse % 100 yoğunluğa sahip γ -AlON spinelin sinterlenebildiği kanıtlanmıştır.

En son AlN-Al₂O₃ faz diyagramı 1 atm azot atmosferi altında McCauley ve Corbin tarafından 1983 yılında yayımlanmıştır [25]. AlN-Al₂O₃ faz diyagramı şekil 2.1' de

gösterilmektedir. Yeni faz diyagramında AlON fazının uyumlu bir şekilde 2165 °C’ de eridiği belirtilmiştir. AlN-Al₂O₃ faz diyagramı termodinamik değerlendirmeler ile hesaplanmıştır [26-29].



Şekil 2.1: AlN/Al₂O₃ faz diyagramı [5].

Takebe ve arkadaşları Lejus gibi ALON' nun homojenlik bölgesinin sıcaklıkla ilgili olduğunu iddia etmiştir [30]. Bu bölgenin 1700 °C' de % 68 mol Al₂O₃'dan % 72 mol Al₂O₃'ya, 1800 °C' de % 66 mol Al₂O₃'dan % 80 mol Al₂O₃'ya kadar olan

bölge olarak bulmuşlardır. Tabary ve arkadaşları ise en geniş ölçümü yaparak bu bölgeyi % 64,5- 76,5 mol Al_2O_3 olarak tanımlamışlardır [31].

Çizelge 2.1: AlN- Al_2O_3 faz diyagramında bulunan AlON fazları [5,35].

Gösterim	% AlN (mol)	Formül	Kristal Yapı
2H	100	AlN	Politip
32H	93,3	$\text{Al}_{16}\text{O}_3\text{N}_{14}$	Politip
2H^δ	~91	$\text{Al}_{12}\text{O}_3\text{N}_{10}$	Politip
20H	88,9	$\text{Al}_{10}\text{O}_3\text{N}_8$	Politip
27R	87,5	$\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7$	Politip
16H	85,7	$\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_6$	Politip
21R	83,3	$\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_5$	Politip
12H	80	$\text{Al}_6\text{O}_3\text{N}_4$	Politip
γ -AlON	35,7	$\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$	Spinel
γ' -AlON	~21,0	$\text{Al}_{19.7}\text{O}_{29.5}\text{N}_{2.5}$	Spinel
ϕ' -AlON	16,7	$\text{Al}_{22}\text{O}_{30}\text{N}_2$	Spinel
δ -AlON	10	$\text{Al}_{19}\text{O}_{27}\text{N}$	Spinel
ϕ -AlON	7,1	$\text{Al}_{27}\text{O}_{39}\text{N}$	Monoklinik
α - Al_2O_3	0	Al_2O_3	Rombohedral

Çalışmaların çoğunda AlON' nun sadece 1600 °C' nin üzerinde stabil olduğuna karar verilmiştir. Lejus ve Gilles AlON numunlerinin grafit potada 1400 °C' ye ısıtıldığında α - Al_2O_3 ve AlN' e dönüştüğünü gözlemlemiştir [15-16]. Sappei ve arkadaşları ise AlON tozlarının 1400 °C' de azot atmosferi altında 4 saat tutulması ile tozların tamamıyla α - Al_2O_3 ve AlN' e dönüştüğünü bildirmişlerdir [32]. Irene, Silvestri ve arkadaşları 900 °C' de silisyum altlık üzerinde ince AlON tabakalarının oluştuğunu gözlemlemiştir [33,34].

Al_2O_3 -AlN faz diyagramı çeşitli konsantrasyon oranlarına göre değişen 13 farklı faz içermektedir [5]. Çizelge 2.1' de listelenen bu fazlar kristalografik yapılarına göre iki

ayrı gruba ayrılmaktadır. İlk grup AlN wurtzite yapısına dayanan AlN politipleri iken ikinci grup sipinel yapısındadır.

2.2 AlON' nun Özellikleri

AlON' nun özellikleri ilk olarak 1980 yılında McCauley ve Corbin tarafından yayımlanmıştır [24,25,37]. Alüminanın özelliklerine benzer olarak yüksek sertlik, elastik modül ve eğilme mukavemetine sahiptir. AlON bu üstün özellikleri sayesinde optik transaparanlık ve yüksek mekanik özelliklerin bir arada istendiği ileri teknoloji alanında birçok uygulama alanı bulmaktadır. AlON seramiklerin mekanik özelliklerini [37-46], termal özelliklerini, [39,40,43,45], dielektrik özelliklerini [37,43] ve optik özelliklerini [36,43,45,47] inceleyen birçok çalışma yayımlanmıştır.

AlON' nun mikroyapısı büyük taneler ve (sinterleme prosesine bağlı olarak 80-250 mm arasında) tane sınırlarında porlu bir yapı olarak tanımlanmıştır [36,44,48]. Taneler genellikle aynı boylardadır. Literatürde AlON' nun özellikleri farklı konsantrasyon ve farklı prosesler sebebiyle değişiklik göstermektedir. Çizelge 2.2' de AlON' nun bazı fiziksel ve mekanik özellikleri McCauley tarafından listelenmiş olup Al_2O_3 , AlN ve $MgAl_2O_4$ ile kıyaslanmıştır [49].

2.2.1 Mekanik özellikler

Çizelge 2.2' den görüldüğü gibi AlON' nun mekanik özellikleri Al_2O_3 ve AlN ile benzerlik göstermektedir. Mekanik özellikler sadece 1100 °C' nin biraz üzerinde değişiklik göstermektedir [39]. Oksidasyon transaparanlığı engellediği, mikroçatlaklar oluşturduğu ve eğilme mukavemetini düşürdüğü için, bu sıcaklık AlON için üst limit olarak görülmektedir.

Saydam AlON' nun mekanik özellikleri inceleyen deneyler yapıldığında, AlON' nun polikristalin alüminadan % 95 daha mukavemetli fakat daha fazla kırılğan olduğu bulunmuştur [50,51]. Bu sebeple AlON' nun dinamik yükler içeren uygulama alanlarında kullanılması uygundur.

Çizelge 2.2: AlON, α -Al₂O₃, AlN ve saydam spinel (MgAl₂O₄)’in özellikleri [5].

Özellik	AlON	α -Al ₂ O ₃	AlN	MgAl ₂ O ₄
Yoğunluk (g/cm ³)	3,71	3,98	3,26	3,58
Sertlik (GPa)	13,8	15	12	12,1
Young Modülü (GPa)	320	415	310	275
Eğilme Mukavemeti (MPa)	300	380	400	185
Kırılma Tokluğu (Mpa.m ^{1/2})	2,4-2,9	3,5	3,0-4,0	1,7
Bulk Modülü (GPa)	210	255	200	-
Kayma Modülü (GPa)	125	150-170	130	110
Poisson Oranı	0,25	0,23	0,23-0,24	0,26
Hugoniot elastik limiti (GPa)	10,5-10,9	5-14	7,0-9,4	-
Ergime noktası (°C)	2165	2050	-	2135
Isıl genleşme katsayısı (K ⁻¹) (25-1000°C)	7.6·10 ⁻⁶	8.1·10 ⁻⁶	5.6·10 ⁻⁶	8.0·10 ⁻⁶
Termal iletkenlik (W/m°C)	10	33	180-220	15
Kırılma indisi (0.55 mm’ de)	1,785	1,768	2,23	1,71
Elektriksel bant aralığı (eV)	6,2	9,9	6	-
Dielektrik katsayısı (1 MHz)	8,56	9,9	8,2	-
Dielektrik katsayısı (7 MHz)	8,6	9,9	8,2	-

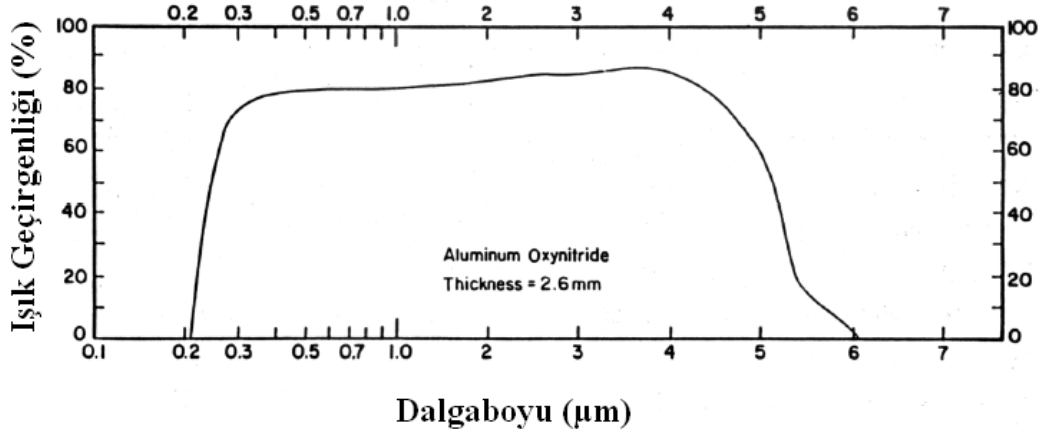
2.2.2 Optik özellikler

AlON’nun optik özellikleri literatürde birçok çalışmada incelenmiştir [36,52,43,44]. Raytheon tarafından üretilen 2,6 mm kalınlığındaki AlON numuneye ait doğrusal ışık geçirgenliği değerleri şekil 2.2’ de verilmiştir.

AlON’nun transparanlık aralığı ultraviyole dalga boyunda ~0.25 mm’ dan görünür ışık dalga boyunda ve IR dalga boyunda ~5.2 mm’ ye kadar uzanmaktadır. Bu transparanlık aralığı safir ve MgAl₂O₄ ile benzerlik gösterdiğinden AlON seramikler ekonomik olmayan kristal büyütme yöntemleri ile üretilen safirin yerine

kullanılabilmektedir. Eşitlik 2.1’ de belirtildiği gibi transparanlık numunenin kalınlığına bağlıdır.

$$I = I_0 \exp (-\alpha_a l) \quad (2.6)$$



Şekil 2.2: AlON’nun UV, görünür ve IR dalgaboylarında doğrusal ışık geçirgenliği değerleri [52].

2.3 Saydamlık

Saydam malzemeler, objelerin diğer taraftan açıkça görülmelerine olanak sağlar. Yarı saydam malzemeler ise ışığın geçmesine izin verir fakat tamamen net değildir. Şekil 2.3, saydam ve yarı saydam malzemeler arasındaki farkı açıklamaktadır.



Şekil 2.3: Işık geçirgenliğinin açıklanması a) yarı saydam malzeme, b) saydam malzeme [53].

Saydam malzemeler gelen ışığı düşük miktarda dağıtarak yüksek ışık geçirgenliğine sahip olurken, yarı saydam malzemelerde tam tersi olarak gelen ışık yüksek miktarda dağılır ve malzeme düşük ışık geçirgenliğine sahiptir. Saydamlığı etkileyen faktörleri

incelediğimizde, ışığın cisim ile ilişkisi ve malzemenin mikroyapısı göz önüne alınmalıdır.

2.3.1 Işık-cisim ilişkisi

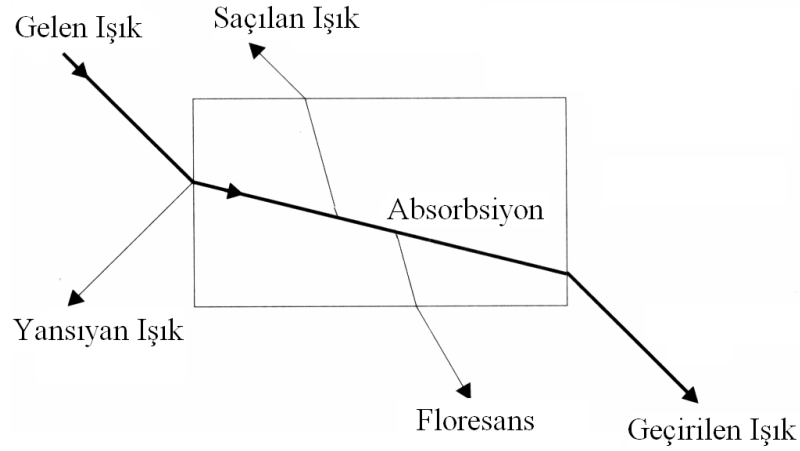
Işık, saydam malzeme ile çeşitli şekillerde etkileşimde bulunabilir. Bunlar:

- Gelen ışığın herhangi bir yüzeyden yansıması (R)
- Işığın malzemenin içine girerek saçılması (S)
- Işığın malzemenin içine absorpsiyonu (A)

Bu ilişki eşitlik 2.1 ile açıklanmaktadır.

$$I_0 = I_R + I_S + I_A + I_T \quad (2.1)$$

Burada I ışık şiddeti olup, I_T geçirilen ışık şiddetidir. Şekil 2.4 bu ilişkiyi tanımlamaktadır.



Şekil 2.4: Saydam malzeme ile ışık arasındaki ilişki [54].

Işık bir ortamdan diğer bir ortama geçerken ışığın hızı ve yönü değişir buna kırılma denir. Bir malzemenin kırılma indisi (n) ışığın vakumdaki hızının (c), malzeme içindeki hızına (v) oranı olarak tanımlanır. Bu ilişki eşitlik 2.2' de verilmektedir.

$$n = c/v \quad (2.2)$$

Kırılma indisi dalgaboyuna ve kristalografik yönlerle bağlıdır. Kübik simetriye sahip malzemeler için kırılma indisi önemli bir biçimde değişiklik göstermemektedir. Snell

kuralına göre bir ışık demeti kırıldığı zaman yönünü değiştirmektedir. Snell kuralı eşitlik 2.3 ile verilmektedir.

$$n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2 \quad (2.3)$$

Burada θ_1 geliş açısı, θ_2 kırılma açısı, n_1 ve n_2 iki ortamın kırılma indisidir. Eğer absorblanan ışık tekrar yayılırsa buna floresans denir. Genellikle düşük enerjide meydana gelir [47,54].

2.3.1.1 Yansıma

Yansıma sıklıkla yüzey pürüzlülüğüne bağlıdır. Malzemeyi yansıtıcı veya yayıcı yapmaktadır. Yansıyan ışık eşitlik 2.4' teki Fresnel formülü ile tanımlanmaktadır.

$$R = (n_2 - n_1)^2 / (n_2 + n_1)^2 \quad (2.4)$$

Havanın kırılma indisi yaklaşık olarak 1'dir. AlON için bu değer 0,55 μm dalgaboyunda 1,785'dir [49]. Hava ortamında AlON için R değeri 0,08' dir.

$$r = 2R / 1 + R \quad (2.5)$$

AlON camlar için hava ortamında r değeri 0,15' tir. Başka bir deyişle transaparan AlON için doğrusal ışık geçirgenliği değeri en fazla % 85' tir.

Yayıcı yansımanın sebebi yüzey pürüzlülüğüdür. Pürüzlü yüzeye gelen ışık farklı yönlerde doğru yansır. Bu yansımalar iyi bir parlatma ile azaltılabilir.

2.3.1.2 Absorbsiyon

AlON yalıtkan bir malzemedir. Band teorisine göre yalıtkan malzemeler boş bir iletim bantına sahiptir ve valans bantı tamamen elektronlar ile doludur. Bant aralığı oldukça geniştir. AlON için bu değer 6,2 eV' tur. Işık fotonları bir elektronu valans bantından iletim bantına geçirmek için yeterli enerjiye sahip değildir, yani absorbe edilemez. Bu sebeple malzeme bu dalga boylarında saydam görünür. Bant aralığı malzemenin UV- cutoff değeri ile tanımlanır. Bu değer AlON için 0,2 μm ' dir.

Empiriterler ve hatalar, bant aralığında saydamlık dalgaboyu aralığı içinde absorbsiyona neden olan yeni enerji seviyeleri oluşturarak malzemenin saydamlığını

yok eder. Küçük metal parçası veya iyonu olabilen bu empüriteler absorbsiyon merkezi olarak bilinir. Absorbsiyon merkezleri malzeme içinde eşit oranda dağıldığında bir miktar ışık malzeme içinde absorbe edilir. Bu Lambert kuralı olarak eşitlik 2.6' da verilmiştir.

$$I = I_0 \exp (-\alpha_a l) \quad (2.6)$$

Burada I ışığın malzemeden ayrılma şiddeti, I_0 gelen ışığın şiddeti, l malzeme kalınlığı ve α_a doğrusal absorbsiyon katsayısıdır. Absorbsiyon derecesi büyük oranda ışığın dalgaboyu ile değişmektedir.

2.3.1.3 Saçılma

Saçılma, malzeme içindeki saçılma merkezleri denen tane sınırları, yabancı maddeler, latis hataları veya boşlukları gibi farklı homojensizliklerden kaynaklanır. Transparan malzeme içindeki saçılma merkezleri, giriş yönünde ışık şiddetinin giderek azalmasına sebep olur. Işık, farklı yönlerde doğru saçılır. Saçılma hem malzeme yüzeyi hem de malzeme içinde meydana gelebilir.

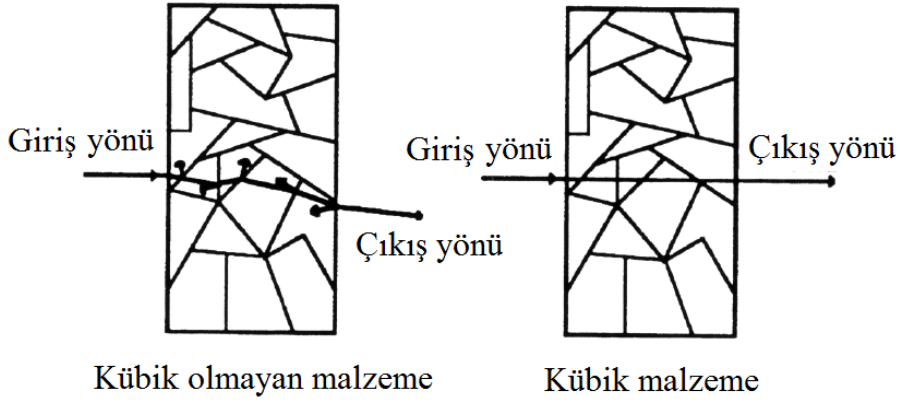
Saçılma merkezlerine sahip bir ortamdan geçen ışık demetinin şiddetinin azalması eşitlik 2.7 ile açıklanabilir.

$$I = I_0 \exp (-\alpha_s l) \quad (2.7)$$

Burada I_0 gelen ışık demeti şiddeti, I malzeme içindeki bir l mesafesinden geçen ışık şiddeti, α_s doğrusal saçılma katsayısıdır. Eşitliğin oluşması Lambert kuralı ile aynıdır fakat burada saçılma merkezleri şiddetin azalmasına sebep olmaktadır.

2.3.2 Işık saçılımının mikroyapısal kaynakları ve saydamlığa etkisi

Eğer ışık, polikristalin anizotropik bir malzemede içinden rasgele yönlenmiş taneden diğer bir taneye geçerse, ışık her bir tanede kırılır. Şekil 2.5' te gösterildiği gibi kırılma indisi kristal boyunca yönlerde bağlıdır. Sonuç olarak kübik malzemelerde kırılma indisi sabittir ve eğer ince tane sınırına sahipse saçılma meydana gelmez [36].



Şekil 2.5 : Tane sınırlarında ışık saçılımı sadece anizotropik malzemelerde meydana gelir [47].

Genel olarak saçılma, ışığın malzeme içinden geçerken kırılma indisindeki değişiminden kaynaklanır. Kırılma indisi değişikliklerinin veya saçılmanın sebebi şunlar olabilir:

1. Yabancı cisimler: empüriteler, kübik yapıda olmayan ALON fazı kalıntıları, AlN kristalleri veya porozite.
2. Tane sınırlarında ikincil fazlar.
3. Bileşimdeki aşamalı değişiklikler.
4. Dislokasyon gibi yapısal hatalar.
5. Malzeme içindeki gerilmeler.
6. Yüzey saçılmaları.

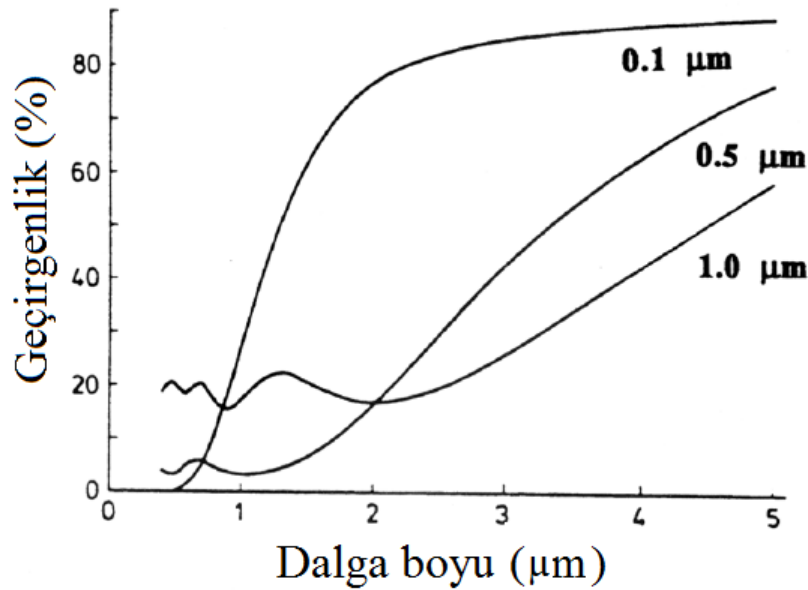
2.3.2.1 Poroziteden kaynaklanan ışık saçılımı

Seramik malzeme ile gaz dolu por arasındaki kırılma indisi arasındaki büyük fark, porların ışığı saçmasına sebep olur ($n_{\text{pore}} \approx 1$, $n_{\text{ALON}} \approx 1.79$). Alümina gibi sert seramiklerde yaklaşık % 0,5 porozite genellikle tolere edilebilir fakat yüksek ışık geçirgenliği elde etmek için porozitenin % < 0,05' e düşürülmesi gerekmektedir. MgAl_2O_4 ve ALON gibi iri taneli kübik malzemeler saydam olarak sinterlenebilir.

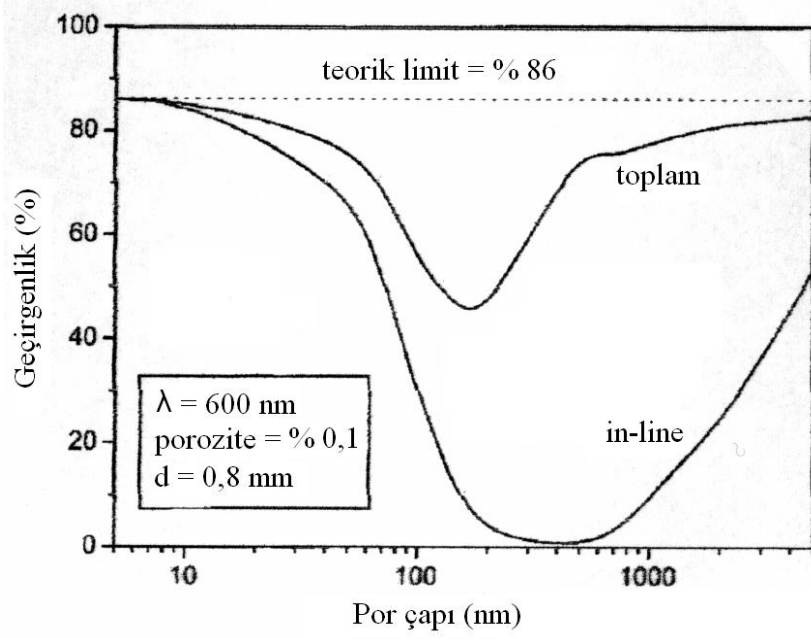
Peerlen and Metselaar yüksek yoğunluklu, 0,5 mm kalınlıkta alümina numune için porozitenin sebep olduğu saçılmayı % 0,2 olarak hesaplamışlardır [55]. Alümina numunenin dalga boyuna göre doğrusal geçirgenlik değerleri şekil 2.6' da verilmiştir. Aslında por boyutu uniform değildir fakat bir çeşit dağılıma sahiptir. Lognormal por boyu dağılımından sonra, eğriler değişmiştir ve $r > 0,2 \mu\text{m}$ için dalgalanmanın genliği azalmıştır.

Apetz ve Van Bruggen klasik Rayleigh-Gans-Debye ışık saçılımı modelini uygulamıştır ve belli bir dalga boyunda farklı boylardaki porların sebep olduğu ışık geçirgenliğindeki azalmayı hesaplamışlardır [53]. Şekil 2.7' de veriler görülmektedir. Porlar, homojen seramik matriks içinde rasgele dağılmış ve sabit boyuta sahiptir. Minimum doğrusal ışık geçirgenliği değeri, yaklaşık olarak porların boyunun gelen ışığın dalga boyu kadar büyük olması durumunda bulunmuştur. Işık geçirgenliğinin toplam poroziteye dayandığı eşitlik şu şekilde yazılabilir.

$$T(p_2) = (1-R) [T(p_1) / (1-R)]^{p_2/p_1} \quad (2.8)$$



Şekil 2.6 : 0,5 mm kalınlığında, % 0,2 poroziteye sahip alümina numunenin dalga boyuna göre geçirgenlik değerleri [55].



Şekil 2.7 : 600 nm dalga boyunda 0,8 mm kalınlığındaki alümina numunenin hesaplanan toplam ve doğrusal ışık geçirgenliği değerleri [53].

2.3.2.2 Tane boyutunun ışık saçılımına etkisi

Tane boyutunun ışık saçılımına etkisi, Schroeder ve Rosolowski tarafından birçok saydam polikristalin malzeme kullanarak araştırılmıştır [56]. Saydam alümina numuneler için, tane boyu arttıkça saçılma açısının azaldığı bulunmuştur. Bunun sebebi çift kırılmalı tane sınırı saçılımı baskın bir mekanizma olmasıdır. Eğer ikinci fazlar veya por oluşumu meydana gelirse tane boyunun düşmesi, saçılmayı azaltmanın bir yoludur. Tane boyutunu küçük tutmaya çalışmak diğer saçılma merkezlerinin büyümesini de engelleyebilir. Krell ve arkadaşları tarafından yapılan son çalışmada, mikronaltı tanelere sahip ince, parlatılmış alümina numuneler % 55-65 doğrusal ışık geçirgenliğine sahiptir.

Saydam ALON numuneler elde etmek için porozite, kritik mikroyapısal bir belirleyici niteliklidir. Bunun temel sebebi porların kırılma indisi (~ 1), ALON' nun kırılma indisine yakındır ve sinterlenmiş seramik malzeme içindeki porozitenin yüzdesi normal olarak % 0,05' den fazla olmalıdır. Bu sebeple, transaparan ALON elde etmek için neredeyse % 100 teorik yoğunluğa ulaşılmalıdır.

2.4 ALON' nun Sentezi ve Üretim Yöntemleri

γ -alüminyum oksinitrür spinelin (ALON) sentezi çizelge 2.3' te görüldüğü gibi birçok yöntemle yapılabilir. literatürde geniş bir şekilde incelenen iki ana sentez prosesi ve birkaç ikincil proses vardır.

Transparan ALON' nun üretimi, opak tek faz ALON' nun sentezinden çok daha zordur. Çünkü transparan ALON % 100 yoğun ve saf olmalı, ikincil fazların bünyede olmaması gerekmektedir.

ALON seramikler (kuru preslenmiş+soğuk izostatik preslenmiş, slip döküm ile şekillendirilmiş, gel-casting ile hazırlanmış) basınçsız sinterleme yöntemleriyle, veya sıcak pres (HP), sıcak izostatik pres (HIP) ve mikrodalga sinterleme yöntemleri ile basınçsız sinterlemeye göre daha düşük sıcaklıkta üretilebilmektedirler.

Çizelge 2.3: ALON fazı sentezi için bilinen kimyasal reaksiyonlar [5].

Eşitlik	Gerekli sıcaklık (°C)	Referanslar
$Al_2O_{3(k)} + AlN_{(k)} \rightarrow AlON_{(k)}$	≥ 1650	11, 15, 23, 24, 30, 37, 58
$Al_2O_{3(k)} + C_{(k)} + N_{2(g)} \rightarrow AlON_{(k)} + CO_{(g)}$	≥ 1700	59, 60
$Al_2O_{3(k)} + C_{(k)} + \text{hava} \rightarrow AlON_{(k)} + CO_{(g)}$	≥ 1700	10
$Al_2O_{3(k)} + Al_{(s)} + N_{2(g)} \rightarrow AlON_{(k)}$	> 1500	27
$Al_2O_{3(k)} + Al_{(s)} + \text{hava} \rightarrow AlON_{(k)}$	> 2045	17, 19
$Al_2O_{3(k)} + NH_{3(g)} + H_{2(g)} \rightarrow AlON_{(k)} + H_2O$	> 1650	12
$Al_{(s)} + \text{hava} \rightarrow AlON_{(k)}$	~ 1500	18
$AlCl_{3(g)} + CO_{2(g)} + NH_{3(g)} + N_{2(g)} \rightarrow AlON_{(k)} + CO_{(g)} + N_{2(g)} + HCl_{(k)}$	900	33, 34
$Al_2O_{3(k)} + BN_{(k)} + N_{2(g)} \rightarrow AlON_{(k)}$	≥ 1700	61

Genellikle, yüksek yoğunluklu, saydam AlON seramikleri elde etmek için iki farklı yol vardır. Bunlar:

1. Al_2O_3 and AlN toz karışımlarından hareketle reaksiyon sinterleme.
2. Sentezlenmiş AlON tozlarının geleneksel yöntemlerle sinterlenmesi.

İki yöntem de benzer karakteristik adımlara sahiptir [52]. Bunlar:

1. Genellikle alümina bilyeler ile alkol ortamında tozların karıştırılması. (sintreleme katkıları ilave edilebilir.)
2. Toz karışımın AlON tozları oluşumu için yüksek sıcaklık reaksiyonu.
3. Bağlayıcı veya sinterleme katkılarının ilavesi ile tozların bilyalı öğütülmesi.
4. Tozların kurutulması.
5. Tozların kalıba doldurulması.
6. Yaklaşık % 60 teorik yoğunluğa ulaşılan presleme. (Bu adımın ardından soğuk izostatik presleme uygulanabilir.)
7. Bağlayıcı uçurma. (eğer karışıma eklenmişse)
8. % 100 yoğun, saydam, yaklaşık 100-200 μm tane boyutunda AlON seramik için uzun sürelerde ve yüksek sıcaklıkta sinterleme.
9. Zımparalama.
10. Yüksek ışık geçirgenliğine sahip olması ve minimum saçılma için parlatma.

2.4.1 Reaksiyon sinterleme

Al_2O_3 ve AlN karışımlarının 1650 °C üzerinde reaksiyonu, AlON tozlarının üretilmesi, reaksiyon sinterleme ve sıcak izostatik presleme ile meydana gelir. Reaksiyon sinterleme için verilen stokiometrik oran eşitlik 2.9' da verilmiştir.



Normal AlON üretim prosesi Al_2O_3 ve AlN toz karışımlarının alümina bilya ve alkol ile bilyalı öğütülmesi, presleme ve azot atmosferi altında yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesidir.

Eşitlik 2.9' daki reaksiyonun sıcaklık ve süre üzerine etkisi Bandyopadhyay ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır [62]. % 35,7 AlN oranındaki toz karışımından AlON seramiklerin oluşumunun 1560 °C ile 1630 °C arasında başladığını ve 1670 °C' nin üzerinde AlON fazının önemli ölçüde arttığını bulmuşlardır. Tek faz AlON ≥ 1800 °C' de 2,5 saat süre ile sinterleme ile elde edilmiştir.

Kim ve arkadaşları % 1-25 mol AlN içeren Al_2O_3 ve AlN toz karışımlarından hareketle 1 atm azot gazı altında, 1600-1800 °C aralığında reaksiyon sinterleme deneyleri yapmışlardır [63]. 1750 °C' de sinterlenmiş % 1 mol AlN içeren numunenin yoğunluğu, Al_2O_3 ' in teorik yoğunluğuna yakın bulunmuştur. AlN içeriği arttıkça sinterlenen numunelerin yoğunluklarında düşüş gözlenmiştir. Bunun sebebi bileşimdeki AlN miktarı arttıkça AlN ile Al_2O_3 reaksiyona girerek AlON fazını oluşturmasıdır.

2.4.2 Alüminanın karbotermal redüksiyonu

Alümina ve karbonun azot atmosferi altında 1700 °C' nin üzerinde reaksiyonu sonucu AlON fazı elde edilebilmektedir. Eşitlik 2.10' da AlON oluşumu gösterilmektedir.



Bu eşitlik genelde alüminanın karbotermal redüksiyonu olarak adlandırılır. Yamaguchi ve Yanagida ilk kez alüminanın karbotermal redüksiyonunu yayımladığında, AlON sentezi için öne çıkan bir yöntem oldu [10]. Bu yöntem kullanılarak birçok çalışma yapılmıştır [38,59,64-67].

Alümina ve karbon tozları alkol ortamında bilyalı öğütücüde karıştırılarak kurutulmaktadır. Toz karışımı belli bir sıcaklıkta reaksiyona girerek AlON tozu oluşturur. Sonrasında bu toz karışımı preslenerek sinterlenir. Ayrıca alümina ve

karbon tozları karışımından hareketle reaksiyon sinterleme yöntemi ile de AlON seramikler elde edilebilir.

2.4.3 Diğer sentezleme yöntemleri

AlON fazı çizelge 2.3' te verilen diğer sentezleme yöntemleri ile de elde edilebilmektedir. Eşitlik 2.10' daki karbon gibi alüminyum ve amonyak da redükleyici etken olarak kullanılabilir. $Al_2O_3 + Al$ karışımı hava ortamında, $Al_2O_3 + NH_3$ azot gazı ortamında reaksiyona girerler [12, 17]. Sıvı alüminyumun hava ile reaksiyonu sonucunda AlON fazı oluşabilmektedir [18].

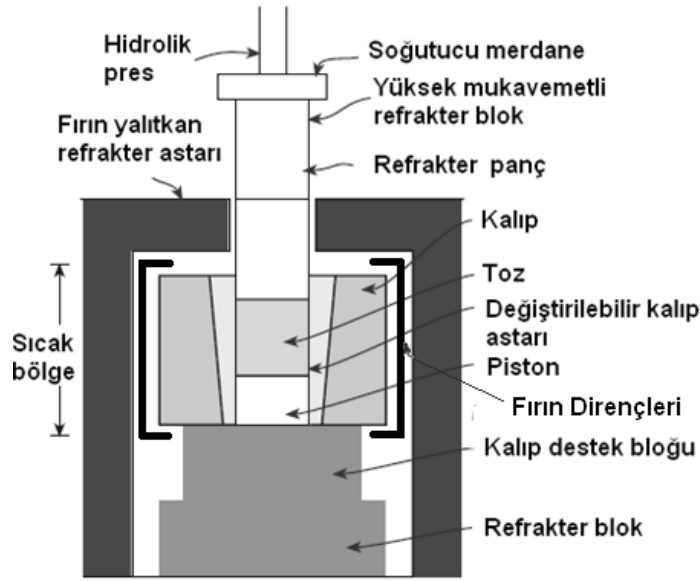
2.4.4 Sıcak pres (HP)

Sıcak presleme, rijit bir kalıp içerisinde eksenel basınç ve fırın dirençlerinin yarattığı ısı ile sinterleme yapılabilen bir prosestir. Kuvvet genellikle üst panç ile hidrolik bir sistem tarafından uygulanır. Eksenel bir kuvvet uygulanmasına rağmen kalıp yüzeylerinde meydana gelen sürtünme nedeniyle merkezden yanlara doğru değişen bir kuvvet dağılımı gözlenir. Sıcak presleme yavaş bir prosestir. Kullanılan kalıp aksamı nedeniyle sıcaklık kontrolü zordur. Sinterleme esnasında vakum altında çalışmanın getirdiği avantajlar ise porozitenin ortadan kalkması, fırın dirençlerinin ve sinterlenen malzemenin korunmasıdır. Sıcak preslemede toplam deformasyon miktarı, kalıp kenarlarının deformasyonu sınırlamaları nedeniyle sıcak ekstrüzyon ve sıcak dövmeğe göre daha az olmasına rağmen genellikle yüksek yoğunluklu parçaların üretimi mümkündür. En önemli problem uygun kalıp malzemesinin seçimidir. Kalıbın, presleme sıcaklığında plastik deformasyon göstermeden uygulanan basınca dayanması, sıcak tozla reaksiyona girmemesi gerekir. En çok kullanılan kalıp malzemesi grafitir. Berilyum, sement karbürler, nikel ve kobalt esaslı süperalaşımlar sıcak preslemenin kullanıldığı malzemelerdendir [68].

Sıcak Preslemenin avantajları aşağıdaki gibidir:

1. Kullanılan toz yüksek kalitede olmak zorunda değildir.
2. Homojen olmayan karıştırma sebebiyle oluşan geniş porlar kolaylıkla ortadan kaldırılır.

3. Geleneksel basınçsız sinterleme yöntemi için gerekli yoğunlaştırma sıcaklığından daha düşük sıcaklık gereklidir.
4. Yoğunlaşma sağlanırken sıcaklık düşük tutulduğundan büyük tane büyümesi veya ikincil tekrar kristalleşme gerçekleşmez.
5. B_4C , SiC , Si_3N_4 gibi kovalent bağlı malzemeler katkı maddesi olmadan yoğunlaştırılabilir.



Şekil 2.8 : Sıcak Pres Şematik Görünümü [68].

Sıcak preslemenin dezavantajı ise yüksek sıcaklıklarda kullanılan kalıpların pahalı olması ve genellikle uzun ömürlü olmamasıdır. Sıcak preslemede üretilen malzemeler soğuk preslemede olduğu gibi düz tabaka, blok, silindir gibi basit şekillerle sınırlıdır. Birçok karmaşık ve geniş şekilde malzemeyi sıcak presleme ile üretmek zor, bazen imkansızdır.

AlON seramiklerin üretiminde başlıca yöntem basınçsız sinterleme olmasına rağmen sıcak pres kullanılarak birçok çalışma yapılmıştır. Bu teknikle yapılan çalışmalarda sentezlenerek elde edilen AlON tozlarının sıcak preslenmesi veya Al_2O_3 ve AlN toz karışımlarının reaktif sıcak preslenmesi söz konusudur.

Turpin-Launay ve arkadaşları Al_2O_3 ve AlN toz karışımlarını reaktif sıcak presleme yöntemi ile $1850\text{ }^{\circ}C$ ' de, 30 dakika bekleme süresi ile 32,5 MPa basınç altında, azot atmosferinde sinterleyerek γ - $AlON$ elde etmişlerdir [61].

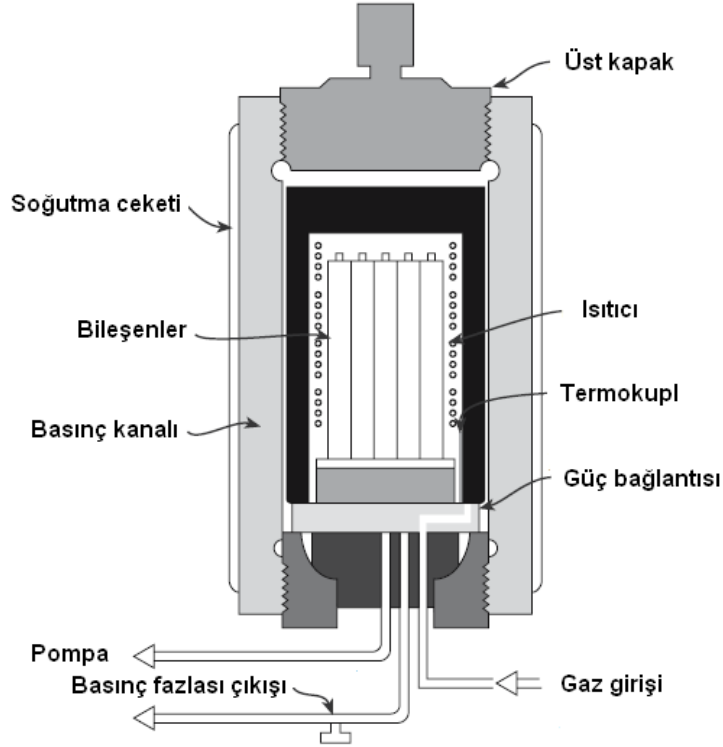
Benzer bir proses Wang ve arkadaşları tarafından uygulanmıştır. % 3 mol Al ekledikleri toz karışımını $1800\text{ }^{\circ}C$ ' de 3 saat süre ile 25 MPa basınç altında azot atmosferinde sıcak presleme tekniği ile sinterlemişlerdir ve % 98 yoğunlukta $AlON$ seramik üretmişlerdir [28].

Martin ve Calès sıcak pres yöntemi ile yarı saydam $AlON$ seramikleri elde etmişlerdir [69]. Karbotermal redüksiyon ile üretilen $AlON$ tozlarının 1700 - $1750\text{ }^{\circ}C$ ' de 50 MPa basınç altında sıcak pres ile sinterlenen $AlON$ seramiklerde % 98 teorik yoğunluğa ulaşılmıştır. Küçük tane boyuna sahip $AlON$ seramiklere ($10\text{ }\mu m$) 1920 - $1940\text{ }^{\circ}C$ ' de 10 ile 20 saat arasında tavlama işlemi uygulanmıştır. En yüksek ışık geçirgenliğine sahip, % 100 yoğunlukta ve $200\text{ }\mu m$ tane boyuna sahip numuneler, en yüksek sıcaklıkta ve en uzun süre ile sinterlenen numunelerdir. Bu numunelerde % 25 görünür ışık geçirgenliği ve $4\text{ }\mu m$ ' de maksimum % 55 geçirgenlik değeri elde edilmiştir.

2.4.5 Sıcak izostatik presleme (HIP)

Sıcak izostatik pres, sıcaklık ve basıncın eşzamanlı uygulanmasıyla kullanılır. Bu proses HIP olarak tanımlanır [70]. Seramik ürünlerdeki yoğunluğu arttırmak için genellikle sıcak preslemeye başvurulur. Bu yöntemde basınç gaz vasıtasıyla üç eksenli eşeksenel olarak uygulanarak tozların içerisinde bulunduğu kap, kendisini çevreleyen genellikle grafitten yapılmış dirençlerle ısıtılarak sinterleme işlemi gerçekleştirilir. Soğuk izostatik preslemeden farkı, basınç kamarasının bir fırın sistemi ile ısıtılmasıdır. Basınç argon veya helyum gazı ile sağlanır. Soğuk izostatik preslemede kullanılan plastik veya torbalar yerine metalik veya cam kalıplar kullanılır. Sıcak izostatik presleme koşulunda cam, viskoz akma göstererek toz ile birlikte homojen olarak deforme olur. Kalıp malzemesi seçiminde en önemli parametre etkin sinterleme sıcaklığında kalıbın basıncı iletilecek deformasyonu gösterebilmesidir. Camlar, çelik, paslanmaz çelik, titanyum, tantalum en çok kullanılan kalıp malzemeleridir. Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 gibi seramik malzemelerin; $WC-Co$, $TiC-Fe$, $Al_2O_3-ZrO_2$ gibi kesici takım uçlarının; nikel ve titanyum alaşımları gibi

havacılık malzemelerinin, alaşım çeliklerinin, kompozitlerin ve elektronik seramiklerin üretiminde kullanılmaktadır [68,70].



Şekil 2.9 : Sıcak İzostatik Pres Şematik Görünümü [68].

Uygulanan sıcaklık 2000 °C' ye çıkabilirken, basınç 30-100 MPa arasında değişir. Sıcak izostatik preslemede yaygın olarak Argon gazı kullanılırken, oksitleyici veya reaktif gazlar da kullanılabilir. Sıcak izostatik presin iki farklı çeşidi vardır. Birincisi etrafı bir hazne ile çevrilmiş model, ikincisi ise hazne ile çevrilmemiş modeldir. İkinci modelde numune önce şekillendirilip sinterlenir, sonra sıcak izostatik preslenir [68].

Sıcak izostatik presin en önemli avantajı tane büyümesi olmadan yoğun malzemeler üretilmesidir. Dezavantajı ise maliyetinin yüksek oluşudur [68].

Clay ve arkadaşları $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve AlN tozlarına Li_2CO_3 katkısı ilave ederek hazırladıkları toz karışımını sıcak izostatik pres ile 1600-2000 °C' de 1-15 saat bekleme sürelerinde azot atmosferi altında sinterlemiştir. En iyi ışık geçirgenliğine sahip numune, 1900 °C' de 2 saat süre ile basınçsız sinterlendikten

sonra 2000 C' de 2 saat süre ile sıcak izostatik pres ile üretilen % 30 mol AlN ve kütlece % 16 LiAl₅O₈ içeren 6,2 mm kalınlığındaki LiAlON numunedir [71].

2.4.6 Mikrodalga sinterleme

Cheng ve arkadaşları mikrodalga sinterleme yöntemi ile % 100 yoğunlukta, yüksek ışık geçirgenliğine sahip AlON seramikleri üretmişlerdir [72-74]. Mikrodalga sinterleme yönteminde malzeme mikrodalga enerjiyi bünyesinde absorbe eder ve bu enerjiyi malzemeyi ısıtması için dönüştürür. Bu sebeple ısıtma çok hızlı gerçekleşir. Mikrodalga sinterleme yönteminde reaksiyon ve sinterleme işlemi geleneksel sinterleme yöntemlerine göre daha hızlı gerçekleşmektedir. AlON seramikler, α -Al₂O₃ ve AlN toz karışımına % 0,5 Y₂O₃ eklenerek üretilmiştir. % 3 bağlayıcı eklenen toz karışımı bilyalı öğütücüde 24 saat süre karıştırılmıştır. Bu karışım peletlenerek izostatik olarak preslenmiştir. Yaklaşık 100 °C/dakika ısıtma hızında 1800 °C' de 60 dakika süre ile sinterlenen numuneler 45-50 µm tane boyutunda yüksek ışık geçirgenliğine sahiptir.

2.4.7 Spark plazma sinterleme

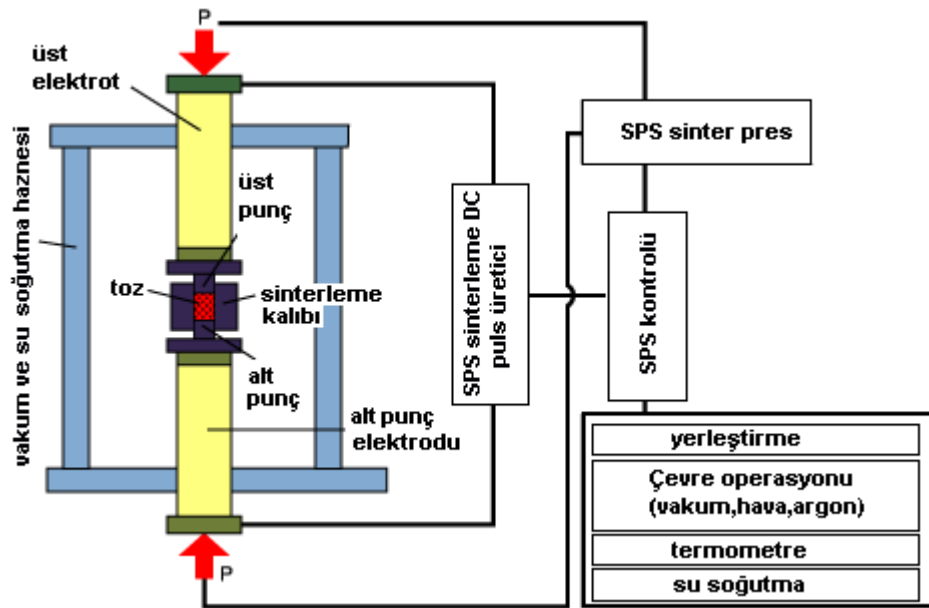
SPS yöntemi, 90'lı yıllarda diğer basınçlı sinterleme yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Spark plazma sinterleme (SPS) tekniği enerji tasarrufuna ve yüksek sinterleme hızlarına olanak tanıyan yeni bir sinterleme teknolojisi olup, bu yöntemde basınçlı sinterleme, sıcak presleme, sıcak izostatik presleme gibi geleneksel sinterleme metotlarına kıyasla % 20 ila % 30 daha az enerji kullanarak bulk malzeme elde etmek mümkündür. Japonya başta olmak üzere birçok ülkede SPS hakkındaki araştırmalar artan hızla devam etmektedir [68].

SPS tekniğinin temel çalışma prensibi yüksek akım yoğunluğundaki doğru elektrik akımının grafit kalıp sistemi ve kompakt hale gelmesi istenen tozun içinden geçirilmesidir. Bu sayede diğer bilinen sinterleme yöntemlerinin tersine SPS tekniğinde numune içeriden ısınır. SPS sisteminde sisteme bağlı harici bir ısıtıcı yoktur, bunun yerine elektrik akımını oluşturan ve kalıp sistemine gönderen bir elektrik akım jeneratörü vardır. Bu sayede 600 °C/dakika gibi yüksek ısıtma ve soğutma hızlarına çıkılabilir ve dolayısıyla sinterleme süresi dakikalar içerisinde tamamlanabilir [68].

SPS prosesi önemli olarak dört alanda getirdiği yeniliklerle öne çıkmıştır.

- Hızlı sıcaklık artışı, tane boyutu kontrolü, kontrollü sıcaklık gradyenti.
- Katı-katı, birbirine benzeyen ve benzemeyen malzemelerin sinterlenebilmesi.
- Yüzey işlem tekniklerinde ve yüzey sertleştirme işlemlerinde, intermetalik malzemeler ve birbirine benzer olmayan metal ve cam gibi malzemelerin sinterlenmesi.
- Polimerlerin katılaşmasından tek kristallerin geliştirilmesi, ötektik katıların sentezi ve diğer prosesler.

Spark plazma sinterleme yönteminin 5 önemli etkisi, spark plazma oluşumu, elektrik alanının etkisi, iletkendeki elektrik akımının veya yarı iletken ve yalıkan üzerindeki akımın etkisi, spark plazma etkisi, hızlı ısıtma ve soğutma olarak sayılabilir [68,74]. Elektrik alanının ve elektrik akımının etkisi sinterleme ve reaksiyonlar açısından önemli değildir. Yalıtımın olmaması, ısıtma elemanlarının yüksek ısıtma kapasitesine sahip olması ve grafit kalıbın elektrik akımı sayesinde ısıtılması hızlı ısıtma ve soğutma ile sonuçlanır.



Şekil 2.10 : Spark Plazma Sinterleme Sisteminin Şematik Görüntüsü [68].

SPS sisteminde, dik ve tek eksenli basınçlama makinası, su soğutma sistemi vakum bölgesi, atmosfer kontrolü, doğru akım jeneratörü, SPS kontrol kısmı bulunmaktadır. Tozlar kalıp ile üst ve alt punchlar arasında tutulur. Basınç ve spark oluşumu sonucu

sıcaklık çok kısa sürede 1000 - 2500 °C lere ulaşır ve yüksek kalitede sinterlenmiş numune oluşur.

SPS' te DC akımın kullanılmasıyla sinterleme esnasında partiküller üzerinde yüzey aktifliği ve temiz bir yüzey elde etme etkisi bulunmaktadır. Yüksek yoğunluklar, düzgün mikroyapı, düzgün tane sınırları ve düşük yüzey empürileri elde edilebilmektedir. Kullanım kolaylığı, sinterleme hızı ve enerjisinin tam olarak kontrolü sağlayan güvenilir bir yöntem olması geleneksel yöntemlerle üretilmesi zor olan tozların üretilmesinde endüstriyel anlamda çekici bir yöntemdir. Karbür ve nitrürler gibi kovalent bağlanma karakteristiklerine sahip malzemelerde yüksek yoğunluk eldesi zor olduğundan SPS tekniği, bu malzemelerin sinterleme sıcaklığını düşürmekte, yoğunluk artışı ve mikroyapı kontrolü ile mekanik özelliklerini geliştirmektedir [68].

SPS prosesinin temeli elektriksel kıvılcım (spark) boşaltılması olgusuna dayanır. Yüksek enerji sonucunda kıvılcım darbesi belirli sıcaklıkta kıvılcım plazması yaratır. Sıcak pres ve sıcak izostatik prese göre, SPS yüksek enerji darbelerini bir yerde toplayarak tanelerarası bağlanmada önemli gelişmeler göstermiştir. Geleneksel sinterleme yöntemlerine göre 200 °C ile 500 °C arasında daha düşük sıcaklıklarda sinterlemeye olanak sağlar. Buharlaşma, ergime ve sinterleme sıcaklık artış süresi de dahil 5 ile 20 dakika arasında tamamlanır.

SPS yöntemi ile Al_2O_3 , mullit, ZrO_2 , MgO , SiO_2 , TiO_2 , HfO_2 , SiC , B_4C , TaC , TiC , WC , ZrC , VC , Si_3N_4 , TaN , TiN , AlN , ZrN , VN , TiB_2 , HfB_2 , LaB_2 , VB_2 , LiF , CaF_2 , MgF_2 gibi seramik malzemeler sinterlenebilir. Literatürde SPS yöntemi ile sinterlenmiş seramik numunler ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır [68].

Frage ve arkadaşları kütlece % 0,25 LiF içeren YAG tozlarının spak plazma sinterlemesi ile transparan çok kristalli YAG seramikleri üretmişlerdir. 1300 °C' de 2 saat bekleme süresi ile 80 MPa basınç altında SPS ile ürettikleri YAG seramiklerde saydamlık elde etmişlerdir [75].

Guillard ve arkadaşları SPS sıcaklığı, bekleme süresi ve basınç gibi parametrelerin SiC ' ün yoğunluk ve tane büyümesi üzerine etkisini incelemişlerdir. Spark plazma sinterleme deneyleri 1750-1850 °C arasında 1-10 dakika bekleme süreleri ile

yapılmıştır. 1850 °C’ de 5 dakika bekleme süresi ile 75 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen numunede % 92 teorik yoğunluğa ulaşılmıştır [76].

Literatürde AlON seramiklerin SPS ile üretilmesi ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır. İlk defa bu çalışma ile SPS yöntemi ile üretilen AlON seramiklerde SPS sıcaklığı, bekleme süresi, ısıtma hızı ve sinterleme katkılarının, AlON fazı oluşumu üzerine etkisi ve elde edilen AlON seramiklerin optik özelliklerini geliştirmek amacı ile ilave edilen katkıların etkisi incelenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada AlN (Grade E, Tokuyama Soda Ltd) ve % 99,99 saflıkta iki farklı α -alümina tozu kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan AlN'ün toz özellikleri Çizelge 3.1' de iki farklı Al₂O₃ toz özellikleri ise Çizelge 3.2'de verilmiştir. Şekil 3.1 ve Şekil 3.2 kullanılan tozların XRD analizini göstermektedir.

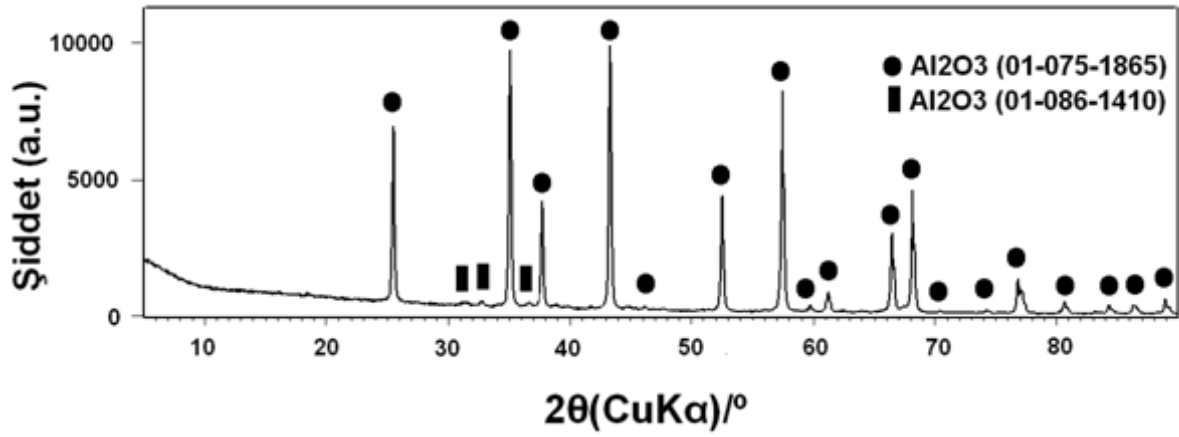
Çizelge 3.1 : Deneylerde kullanılan AlN tozunun bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri.

Kimyasal Kompozisyon [kütlece %]	
O	0,83
C	0,034
Ca	0,007
Si	0,001
Fe	<0,001
Partikül boyutu (μm)	1,01
Yüzey Alanı (m^2/g)	3,31

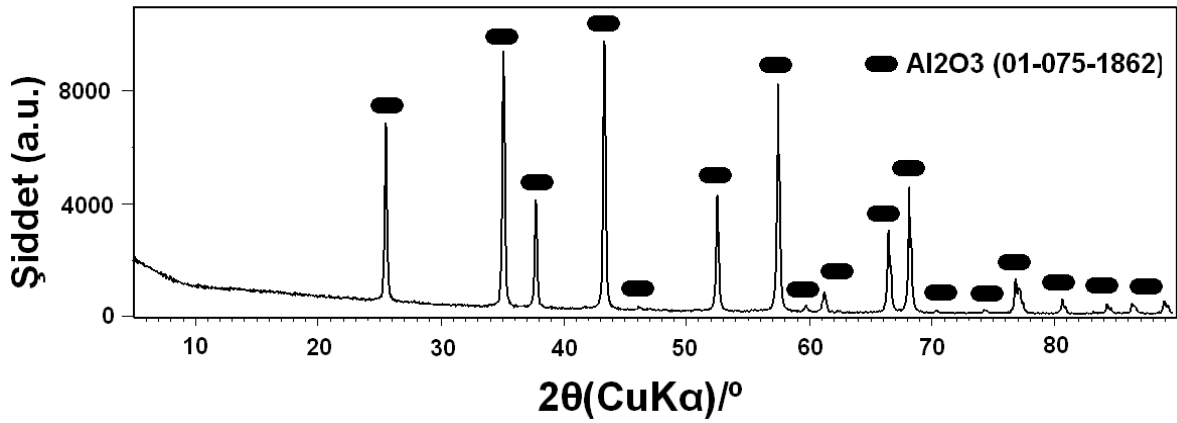
Çizelge 3.2: Deneylerde kullanılan iki farklı Al₂O₃ tozunun kimyasal ve fiziksel özellikleri.

	Inframat Advanced Materials	Taimei Chemicals (TM-DAR)
Saflık (%)	>99.99%	>99.99%
Partikül boyutu (nm)	~100	100
Yüzey Alanı (m^2/g)	13-15	14,5
Yoğunluk (sinterlenmiş) (g/cm^3)	3,97	3,96

Inframat Advanced Materials firmasından temin edilen tozun Şekil 3.1'deki XRD analizi incelendiğinde, yapıda iki farklı kristal yapısında (rombohedral ve monoklinik) alüminaya rastlanmıştır. Diğer toz ise Şekil 3.2'de görüldüğü gibi sadece rombohedral alümina fazı içermektedir. Monoklinik kristallerde latis parametrelerinin değerleri birbirinden farklı iken, rombohedral kristallerde eşit latis parametreleri söz konusudur.



Şekil 3.1 : Inframat Advanced Materials şirketinden temin edilen toza ait XRD analizi.



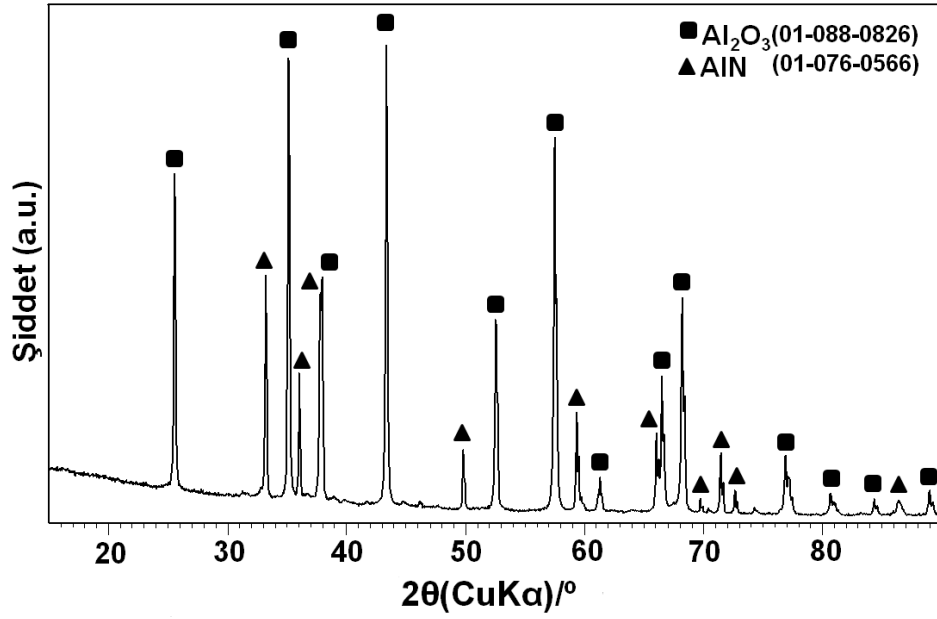
Şekil 3.2 : Taimei Chemicals şirketinden temin edilen TM-DAR marka tozun XRD analizi.

3.2 Deneylerin Yapılışı

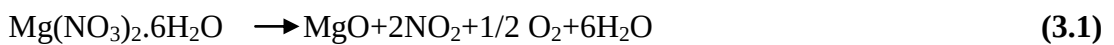
İlk grup deneylerde, AlN ve Al₂O₃ tozlarından hareketle % 100 AlON fazı oluşturmak amacı ile 40 MPa sabit basınçta, azot atmosferinde farklı SPS sıcaklığı, bekleme süresi ve ısıtma hızlarında deneyler yapılmıştır. Inframat Advanced Materials alümina tozu ile % 35,7 mol AlN kullanılarak hazırlanan toz karışımının spark plazma sinterleme parametreleri Çizelge 3.3' te verilmiştir. Şekil 3.3' te SPS deneyleri için hazırlanan başlangıç tozunun XRD analizi verilmiştir. İkinci grup deneylerde ise elde edilen AlON seramiklerin optik özelliklerini geliştirmek amacı ile çeşitli katkıları ilave edilerek 40 MPa sabit basınç, 50 °C/dk sabit ısıtma hızı, 30 dk sabit bekleme süresi ve azot atmosferinde SPS deneyleri yapılmıştır. TM-DAR alümina ile % 30 mol AlN ve çeşitli katkıların eklendiği toz karışımının spark plazma sinterleme parametreleri Çizelge 3.4' te belirtilmiştir.

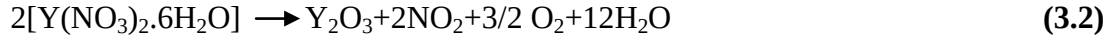
Çizelge 3.3 : İlk grup deney parametreleri.

Numune Kodu	SPS Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (dk)	Isıtma Hızı (°C/dk)
1.1	1400	15	100
1.2	1430	15	100
1.3	1500	15	100
1.4	1520	15	100
1.5	1500	15	50
1.6	1500	30	50
1.7	1500	45	50
1.8	1550	30	50
1.9	1580	30	50
1.10	1650	30	50

**Şekil 3.3 : Al₂O₃/AlN başlangıç tozunun XRD analizi.**

SPS deneyleri için hazırlanan % 35,7 ve % 30 mol AlN, Al₂O₃ ve katkıları içeren toz karışımı, % 99 saflıkta 10 mm çapında alümina bilyeler ile etanol yardımıyla bilyalı öğütücüde 24 saat süre boyunca karıştırılmıştır. Etüvde kurutulan toz karışımı 150 µm’lik elek kullanılarak elenmiştir. İkinci grup deneylerde nitrat formunda eklenen Mg(NO₃)₂.6H₂O ve Y(NO₃)₂.6H₂O katkılarının dekompozisasyona uğrayarak MgO ve Y₂O₃ dönüşmesi için elenen toz karışımı 750 °C’ de 1 saat süre tutulmuştur. Nitrat formundaki katkıların ayrışma denklemleri Eşitlik 3.1 ve 3.2’de verilmiştir.





Çizelge 3.4 : İkinci grup deney parametreleri.

Numune Kodu	Numune İçeriği	SPS Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (dk)
2.1	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,5 MgO	1650	30
2.2	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,5 MgO	1600	30
2.3	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,8 La ₂ O ₃	1600	30
2.4	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,8 La ₂ O ₃	1550	30
2.5	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,5 MgO+% 0,8 La ₂ O ₃	1650	30
2.6	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 1 Y ₂ O ₃	1600	30
2.7	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,5 MgO+ % 0,8 La ₂ O ₃ +% 1 Y ₂ O ₃	1600	30
2.8	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,04 MgO	1600	30
2.9	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,008 La ₂ O ₃	1600	30
2.10	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,5 MgO	1625	60

Dekompozisasyon sonrasında SPS deneyleri için hazır olan tozlar herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan, kalınlığı 2 mm olacak şekilde tartılmış, 50 mm çapındaki grafit kalıplara dökülmüş ve sinterleme işlemi SPS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (SPS-7.40MK-VII, SPS Syntex Inc.).

İlk grup SPS deneyleri için hazırlanan toz karışımının XRD analizi şekil 3.3’ te verilmiştir. Analiz sonucuna göre toz karışımının sadece AlN ve Al₂O₃’ ten oluştuğu görülmektedir.

AlN/Al₂O₃ toz karışımı 100°C/dk ve 50 °C/dk olmak üzere iki farklı ısıtma hızıyla 40 MPa basınçta azot atmosferinde SPS yöntemi ile sinterlenmiştir. İlk olarak 100°C/dk ısıtma hızıyla yapılan deneylerde 1400, 1430 1500 ve 1520 °C’ de 15

dakika bekleme süresi ile azot atmosferinde 40 MPa basınç altında AlN/Al₂O₃ toz karışımı SPS ile sinterlenmiştir. SPS sıcaklığının AlON fazı oluşumuna etkisi incelenmiştir. 50 °C/dk ısıtma hızıyla yapılan deneyler ise 1500 °C’ de 15, 30 ve 45 dakika bekleme süresi ile 40 MPa basınç altında azot atmosferinde SPS ile sinterlenmiştir. Bu grup deneylerde ısıtma hızının ve bekleme süresinin AlON fazı oluşumuna etkisi gözlemlenerek optimum bekleme süresi ve ısıtma hızı tespit edilmiştir. Toz karışımı 50 °C/dk ısıtma hızında 30 dakika bekleme süresi ile 40 MPa basınç altında azot atmosferinde 1500, 1550, 1580 ve 1650 °C’ de SPS sıcaklığı artırılarak sinterlenmiştir. 50 mm çapında ve 2 mm kalınlığında AlON seramikler elde edilmiştir.

İkinci grup deneylerde elde edilen AlON seramiklerin optik özelliklerini iyileştirmek amacıyla çizelge 3.4’ te verilen oranlarda katkıları ile SPS deneyleri yapılmıştır. Kullanılan alümina ve AlN mol oranı değiştirilmiştir. TM-DAR alümina ile % 30 mol AlN toz karışımına çeşitli oranlarda MgO, La₂O₃, Y₂O₃, MgO+La₂O₃, MgO+La₂O₃+ Y₂O₃ katkıları ilave edilerek 50 °C/dk ısıtma hızında 30 dakika bekleme süresi ile 40 MPa basınç altında azot atmosferinde SPS deneyleri gerçekleştirilmiştir. % 30 mol AlN içeren alümina ve AlN toz karışımına % 0,5 oranında eklenen MgO katkısı ile hazırlanan toz karışımı 1625 °C’ de 60 dakika bekleme süresi ile 50 °C/dk ısıtma hızında, 40 MPa basınç altında, azot atmosferinde SPS ile sinterlenmiştir. Bu deneyde uzun bekleme süresinin AlON fazı oluşumu üzerindeki ve elde edilen AlON seramiğin saydamlığı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

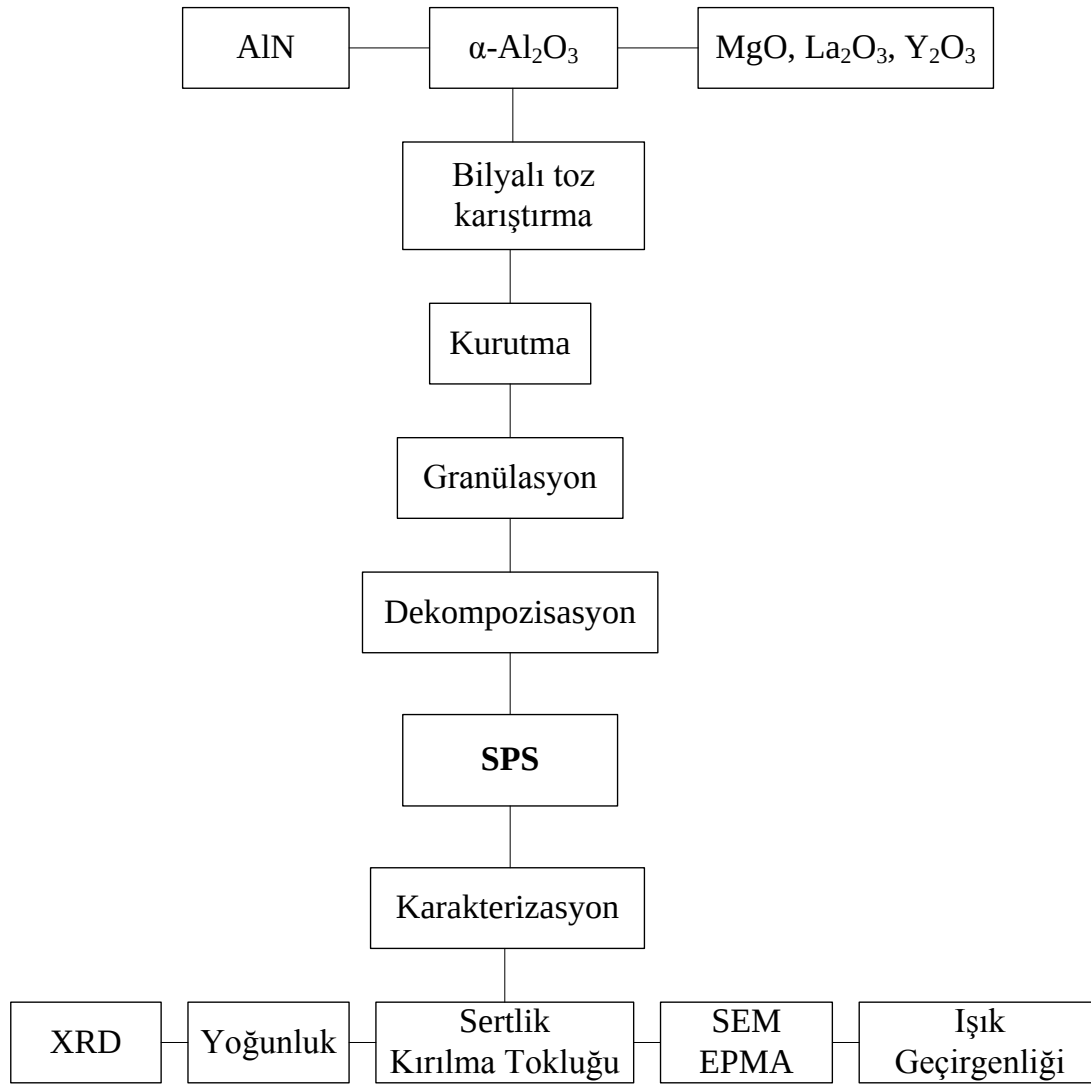
Elde edilen numunelerde AlON fazı oluşumları X-ışınları difraktrometresi (XRD, Panalytical X-Pert Pro) ile belirlenmiştir.

Sinterleme sonucu elde edilen numuneler, grafitten arındırılmak için kumlanmıştır. Numunelerin yoğunlukları Archimed prensibine göre önce kuru daha sonra saf suda yaş ağırlıkları tartılarak ölçülmüştür.

$$F_{\text{net}} = m_b \times g - B \quad (3.3)$$

$$B = \rho \times V_f \times g \quad (3.4)$$

$$R = V_f / V_b \quad (3.5)$$



Şekil 3.4 : Deneysel çalışmalara ait akış şeması.

F_{net} : efektif yer çekimi

m_b : numune kütlesi

g : yerçekimine bağlı hızlanma

B : sıvıdaki kaldırma kuvveti

ρ : sıvı yoğunluğu

V_f : yer değiştiren sıvının hacmi

R : su üstünde kalan kısmın oranı

V_b : numune hacmi

Elde edilen değerler (3.6) formülüne göre nispi yoğunluk değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

$$d_T = d_1 / d_2 \times 100 \quad (3.6)$$

d_1 : numunenin ölçüm sonrası bulunan yoğunluk değeri

d_2 : numunenin toz karışım oranları baz alınarak hesaplanmış teorik yoğunluğu

d_T : elde edilen nispi yoğunluk

Sertlik ölçümleri için numuneler 100 Pa basınç altında sıcak bakalite alınmış, daha sonra 9 ve 3 μm kalınlığında elmas solüsyonlar ile ince parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri Struers Duramin A300 model mikrosertlik cihazı ile 1 kg yük uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde, kare tabanlı piramit üzerinde zıt yüzeyleri arasında 136° tepe açılı elmas piramit Vickers ucu kullanılmıştır. Elde edilen ortalama çatlak boylarından yola çıkarak kırılma tokluğu değerleri ise Eşitlik 3.7' ye göre hesaplanmıştır.

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{C^{3/2}} \quad (3.7)$$

K_{IC} : Kırılma tokluğu

E: Elastisite modülü

H: Numune Sertlik Değeri

P: Uygulanan yük

C: Ortalama çatlak boyu

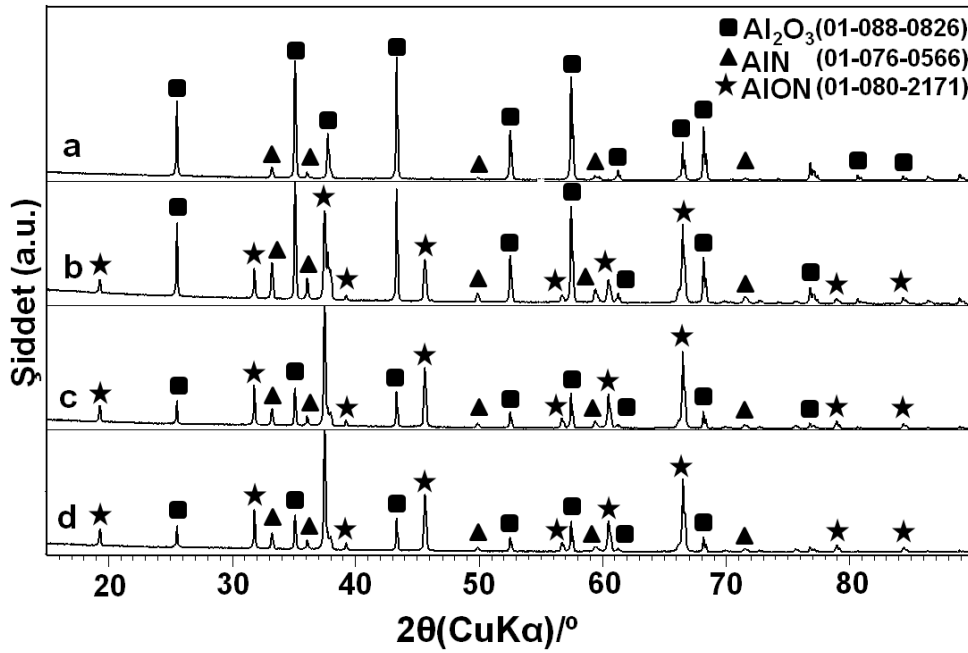
Elde edilen numunelerin mikroyapıları, taramalı elektron mikroskobu (SEM; Model JSM 7000F, JEOL, Tokyo, Japan) ve elektron prop mikroanaliz cihazı (EPMA; Cameca SX 100) kullanılarak görüntülenmiştir. Parlak yüzey görüntüleri için numuneler 9 ve 3 μm 'luk elmas solüsyonlar ile ince parlatma yapıldıktan sonra SEM analizi yapılmıştır. EPMA' dan alınan görüntüler kırık yüzeyden alınmıştır ve bu görüntüler hiç bir işleme tabi tutulmadan izlenmiştir.

Gözle görünür şekilde ışık geçirgenliğine sahip olan numunelerin kalınlığı ~0,5 mm'ye indirilerek 9, 3 ve 1 μm 'luk elmas sölüsyonlar kullanılarak ince parlatma yapılmıştır. Işık geçirgenliği değerleri iki farklı cihaz ile (Agilent marka UV-Vis Spektrofotometre ve Aquila 6000 UV- Visible NKD) ölçülmüştür.

4. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ

4.1 XRD Analiz Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi

Spark plazma sinterleme yöntemi ile elde edilen AlON seramiklerin faz dönüşümü tespiti için XRD yöntemi kullanılmıştır. İlk grup deneylerde % 100 AlON fazı oluşturmak amacı ile 40 MPa basınçta, azot atmosferinde artan SPS sıcaklıklarında deneyler yapılmıştır. % 35,7 AlN içeren toz karışımının SPS deneyleri üç alt gruba ayrılmıştır. İlk grup deneylerde 100 °C/dk ısıtma hızında 1400, 1430, 1500, 1520 °C’ de 15 dk bekleme süresinde AlON fazı oluşumu incelenmiştir. Şekil 4.1’ de elde edilen AlON seramiklerin XRD analiz sonuçları verilmektedir.



Şekil 4.1 : a) 1400 °C, b) 1430 °C, c) 1500 °C, d) 1520 °C’ de 15 dk bekleme süresi ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelerin XRD analizleri.

XRD analizlerine göre 1400 °C’ de 15 dk bekleme süresi ile spark plazma sinterlenen numunede AlON fazı oluşmamıştır. XRD analizinde sadece AlN ve Al₂O₃ tespit edilmiştir. Aynı sinterleme parametrelerinde SPS sıcaklığı 1430 °C’ ye

yükseltildiğinde AlON fazı oluşmaya başlamıştır. SPS sıcaklığı 1500 ve 1520 °C' ye yükseltildiğinde de AlON fazında bir artış gözlemlenmiştir. Kütlece % AlON fazı oluşum miktarlarının tespiti için XRD - Ritvelt analizi yapılmıştır. XRD - Ritvelt analizi sonuçları Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : 1400, 1430, 1500, 1520 °C' de 15 dk bekleme süresi ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelerin XRD - Ritvelt analizi sonuçları.

Numune Kodu	SPS Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (dk)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Al ₂ O ₃ Miktarı (%)	AlN Miktarı (%)	AlON Miktarı (%)
1.1	1400	15	100	95,2	4,8	-
1.2	1430	15	100	55,7	12,1	32,2
1.3	1500	15	100	26,4	8,4	65,2
1.4	1520	15	100	25,0	8,7	66,3

XRD - Ritvelt analizi sonuçlarına göre 100 °C/dk ısıtma hızında, 40 MPa basınç altında, azot atmosferinde, 1520 °C' de 15 dk bekleme süresi ile spark plazma sinterlenen numunede % 66,3 AlON fazına ulaşılmıştır. SPS sıcaklığı arttırıldıkça AlON fazı oluşum miktarı da artma eğilimindedir.

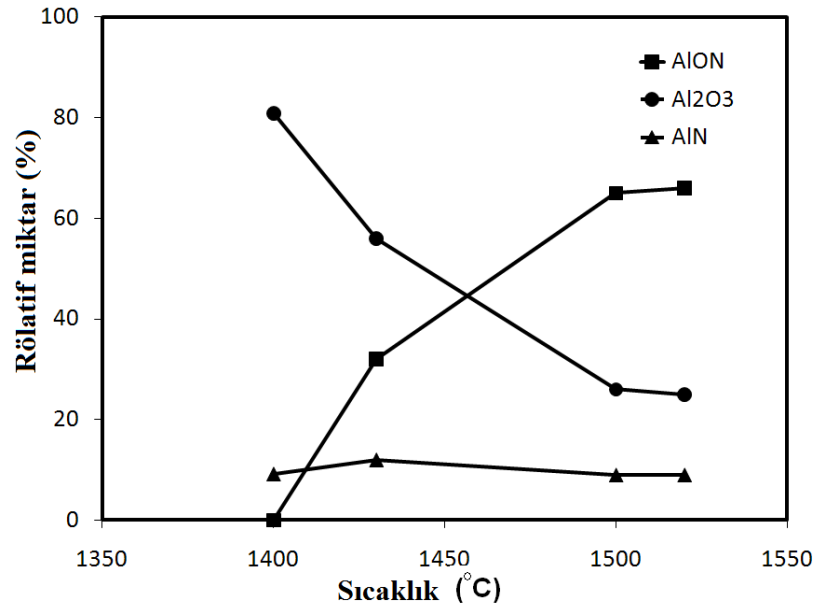
Meydana gelen faz dönüşümleri sonucu oluşan AlON fazı, azalan Al₂O₃ ve AlN fazları XRD - Ritvelt analizine göre çizilen Şekil 4.2' de açıkça görülmektedir. AlON fazı artan sıcaklık ile birlikte artsa da numunelerin bünyesinde hala reaksiyona girmemiş Al₂O₃ ve AlN bulunmaktadır. Bu sebeple Al₂O₃ ve AlN' ün reaksiyona girebilmesi için yeterli zamanı vermek adına deney parametrelerinden ısıtma hızını düşürerek, bekleme süresinin arttırılmasına karar verilmiştir.

İkinci grup deneylerde reaksiyona girmemiş Al₂O₃ ve AlN fazı sebebiyle ısıtma hızı bekleme süresinin AlON fazı oluşum miktarı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 50 °C/dk ısıtma hızında, 40 MPa basınç altında, azot atmosferinde 1500 °C' de 15, 30 ve 45 dk bekleme sürelerinde SPS deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.3' te elde edilen AlON seramiklerin XRD analiz sonuçları verilmektedir.

XRD analizi verilerine göre artan spark plazma sinterleme sıcaklığı ile AlON fazı gözle görülür biçimde artış göstermiştir. 1500 °C' de 15 dk bekleme süresi ile

sinterlenen numunede AlON fazı % 82,8' e yükselmiştir. 1500 °C' de ısıtma hızının 50 °C/dk' ya düşürülmesi ve bekleme süresinin 30 dk' ya yükseltilmesi AlON fazının % 95,3' e ulaşmasını sağlamıştır.

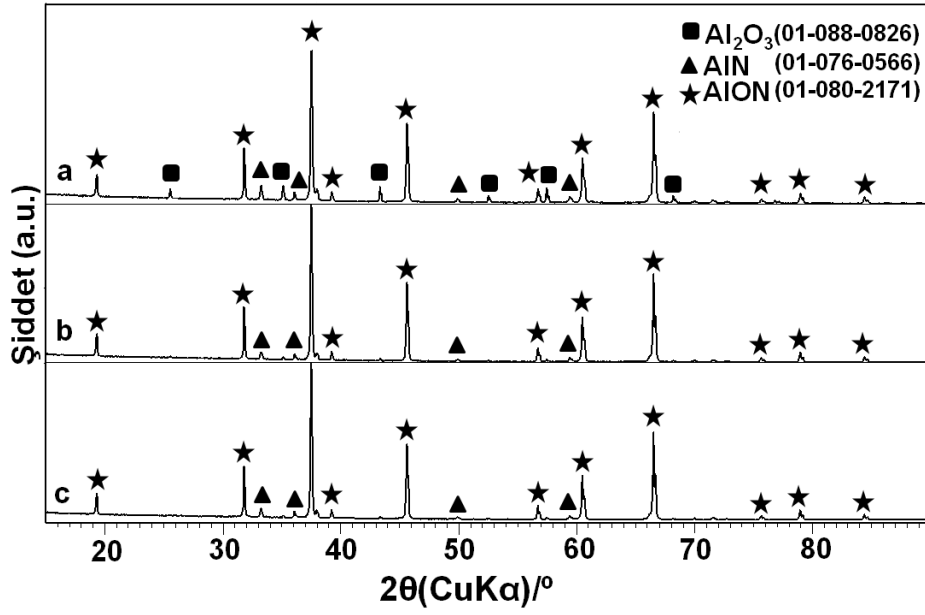
1500 °C' de 15, 30, 45 dk bekleme süresi ile sinteilenen numunelerin XRD - Ritvelt analizi sonuçları Çizelge 4.2' de verilmiştir. Şekil 4.4' te açıkça görüldüğü gibi 30 dk bekleme süresinin ardından yapılan XRD - Ritvelt analizi sonuçlarına göre numunede reaksiyona girmemiş Al₂O₃ kalmamıştır. AlON fazının % 100' e yükselmesini sağlamak amacıyla bekleme süresi 45 dk' ya çıkarılması olumlu sonuç vermemiş oluşan AlON fazı miktarı düşmüş, reaksiyona girmemiş AlN miktarı artmıştır.



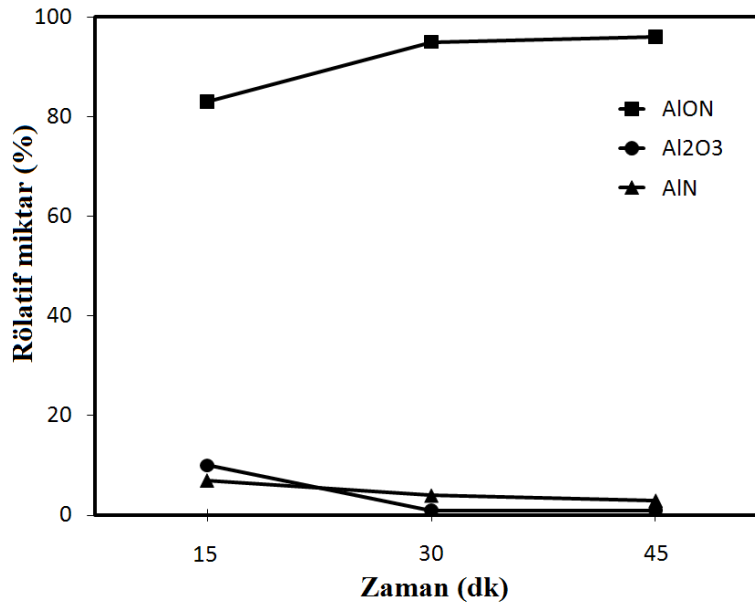
Şekil 4.2 : 1400, 1430, 1500, 1520 °C' de 15 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinteilenen numunelerin XRD - Ritvelt analizine göre faz dönüşümü miktarları.

Çizelge 4.2 : 1500 °C' de 15, 30, 45 dk bekleme süresi ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinteilenen numunelerin XRD - Ritvelt analizi sonuçları.

Numune Kodu	SPS Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (dk)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Al ₂ O ₃ Miktarı (%)	AlN Miktarı (%)	AlON Miktarı (%)
1.5	1500	15	50	9,9	7,3	82,8
1.6	1500	30	50	-	4,7	95,3
1.7	1500	45	50	-	5,2	94,8



Şekil 4.3 : 1500 °C’ de a) 15 dk, b) 30 dk, c) 45 dk bekleme süresi ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelerin XRD analizleri.

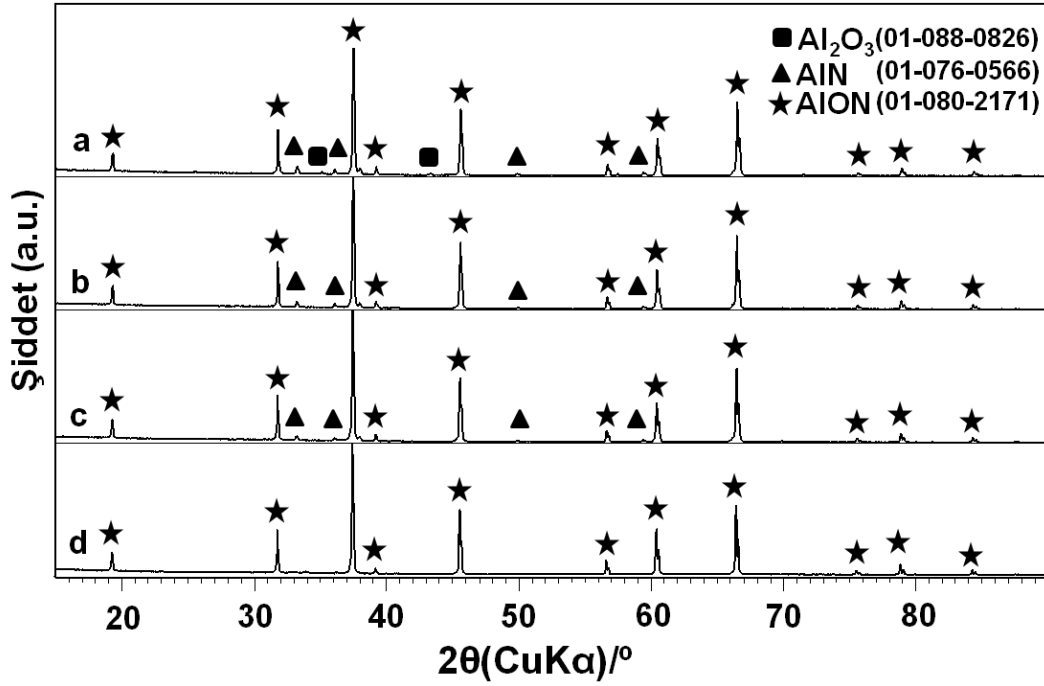


Şekil 4.4 : 1500 °C’ de 15, 30, 45 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelerin XRD - Ritvelt analizine göre faz dönüşümü miktarları.

Üçüncü grup deneylerde % 100 AlON fazına ulaşmak amacıyla 50 °C/dk ısıtma hızında, 40 MPa basınçta, azot atmosferinde 1500, 1550, 1580 ve 1650 °C’ de spark

plazma sinterleme deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.5’ te bu sıcaklıklarda elde edilen AlON seramiklerin XRD analiz sonuçları verilmiştir.

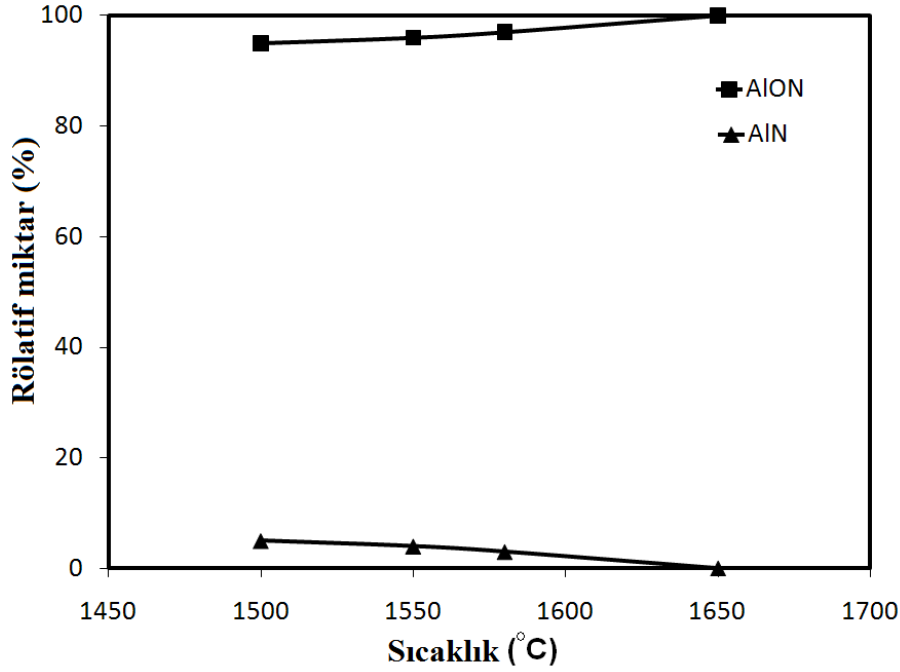
XRD analizi verilerine göre 1500 °C’ de 30 dk bekleme süresi ile sparak plazma sinterlenen numunede oluşan AlON fazı miktarı % 95,3 iken SPS sıcaklığının 1650 °C’ ye yükseltilmesi ile % 100 AlON fazına ulaşılmıştır. Çizelge 4.3’ te XRD - Ritvelt analizi sonuçları verilmiştir. Şekil 4.6’ da görüldüğü gibi artan spark plazma sinterleme sıcaklığı ile bünyedeki AlN oranı azalarak tam dönüşüm gerçekleşmiştir.



Şekil 4.5 : a) 1500 °C, b) 1550 °C, c) 1580 °C, d) 1650 °C’ de 30 dk bekleme süresi 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelerin XRD analizleri.

Çizelge 4.3 : 1500, 1550, 1580, 1650 °C’ de 30 dk bekleme süresi ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelerin XRD - Ritvelt analizi sonuçları.

Numune Kodu	SPS Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (dk)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Al ₂ O ₃ Miktarı (%)	AlN Miktarı (%)	AlON Miktarı (%)
1.6	1500	15	50	-	4,7	95,3
1.8	1550	30	50	-	3,4	96,6
1.9	1580	30	50	-	2,8	97,2
1.10	1650	30	50	-	-	100



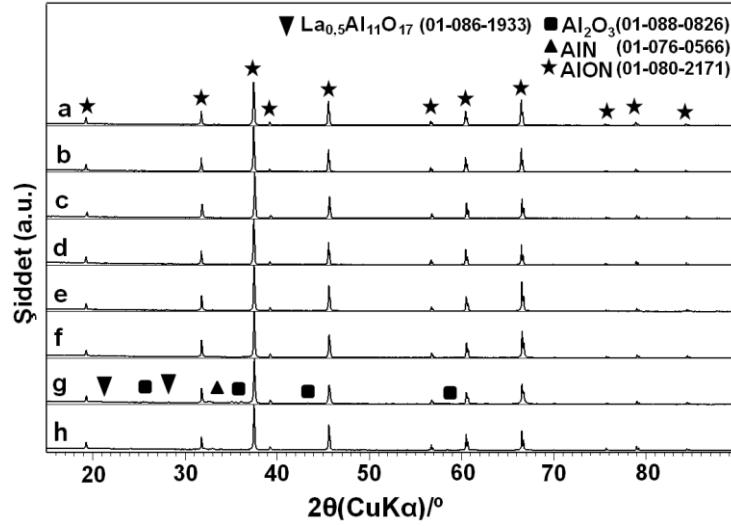
Şekil 4.6 : 1500, 1550, 1580, 1650 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelerin XRD - Ritvelt analizine göre faz dönüşümü miktarları.

% 30 mol AlN, TM-DAR alümina ve % 0,5 MgO, % 0,8 La₂O₃, % 1 Y₂O₃, % 0,04 MgO ve % 0,008 La₂O₃ katkılarının eklendiği toz karışımının faz dönüşümlerini tespit etmek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır.

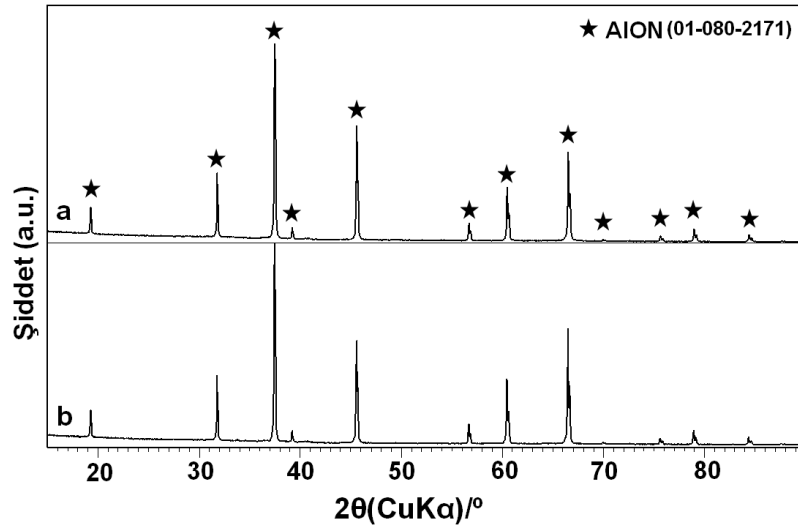
Şekil 4.7’ teki XRD analizi verilerine göre 1550 °C’ de % 0,8 La₂O₃, 1600 °C’ de % 0,8 La₂O₃, 1600 °C’ de % 0,5 MgO, 1650 °C’ de % 0,5 MgO, 1600 °C’ de % 1 Y₂O₃, 1650 °C’ de % 0,5 MgO+ % 0,8 La₂O₃ katkıları ile 50 °C/dk ısıtma hızında, 40 MPa basınç altında, azot atmosferinde, 30 dk bekleme süresi ile ve 1625 °C’ de % 0,5 MgO katkısı ile 50 °C/dk ısıtma hızında, 40 MPa basınç altında, azot atmosferinde, 60 dk bekleme süresi ile spark plazma sinterlenen numunelerde % 100 AlON fazı oluşumu gerçekleşmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre numunelerde herhangi bir ikinci faz oluşmamıştır.

Sadece 1600 °C’ de % 0,5 MgO + % 0,8 La₂O₃ + % 1 Y₂O₃ katkısı ile spark plazma sinterlenen numunede tam AlON dönüşümü gözlenmemiş ve % 0,4 La_{0,5}Al₁₁O₁₇ fazının varlığı tespit edilmiştir.

% 30 mol AlN, TM-DAR alümina, % 0,04 MgO ve % 0,008 La₂O₃ içeren toz karışımının faz dönüşümü tespiti için yapılan XRD analizi sonuçları Şekil 4.8' te verilmiştir. XRD - Ritvelt analizi sonuçlarına göre elde edilen AlON seramiklerde % 100 faz dönüşümü gerçekleşmiştir.

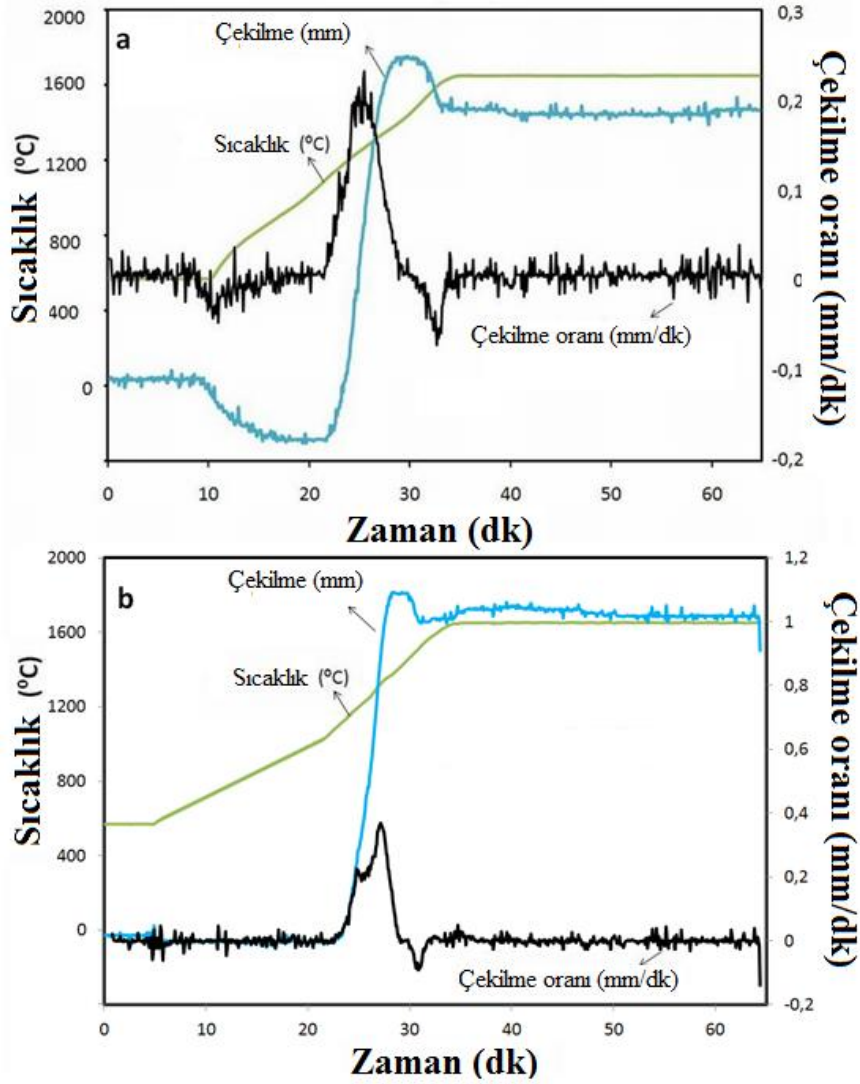


Şekil 4. 7 : a) 1550 °C' de % 0,8 La₂O₃, b) 1600 °C' de % 0,8 La₂O₃, c) 1600 °C' de % 0,5 MgO, d) 1650 °C' de % 0,5 MgO, e) 1600 °C' de % 1 Y₂O₃, f) 1650 °C' de % 0,5 MgO+ % 0,8 La₂O₃, g) 1600 °C' de % 0,5 MgO+ % 0,8 La₂O₃+% 1 Y₂O₃ katkıları ile 30 dk bekleme süresi ile h) 1625 °C' de % 0,5 MgO katkısı ile 60 dk bekleme süresi ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelerin XRD analizleri.



Şekil 4.8 : a) 1600 °C' de % 0,04 MgO, b) 1600 °C' de % 0,008 La₂O₃ katkıları ile 30 dk bekleme süresi ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelerin XRD analizleri.

4.2 AlON Seramiklerin Çekilme Davranışları ve Davranışların İrdelenmesi



Şekil 4.9 : a) Katkısız b) % 3 MgO katkılı numunelere ait çekilme davranışları.

Şekil 4.9’ da katkılı ve katkısız AlON seramiklere ait Spark Plazma Sinterleme prosesi sırasında elde edilen çekilme davranışlarını gösteren eğriler verilmiştir. Şekil 4.9 a’ da katkısız 1650 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numuneye ait, şekil 4.9 b’ de ise % 3 MgO içeren toz karışımının 1650 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numuneye ait veriler gösterilmektedir. Katkısız numunede 600 ile 1650 °C aralığında 1245 ve 1650 °C’ de iki adet çekilme piki gözlemlenmektedir. 1136 °C’ de toz karışımı hala AlN ve Al₂O₃ fazlarına sahip iken sinterleme başlamaktadır. 1397 °C’ de AlN ve Al₂O₃ fazlarının reaksiyona girmesi ile ani bir genişleme meydana

gelmiştir. Spark plazma sinterleme sıcaklığı 1542 °C' ye ulaştığında çekilme oranı artmaya başlamıştır. % 0,5 MgO içeren katkılı numunede çekilme 1152 °C' de başlamıştır. 1419 °C' de AlN ve Al₂O₃ fazlarının reaksiyona girmesi genleşme meydana gelmiş fakat çekilme 1650 °C' ye kadar devam etmiştir. Katkısız numunede çekilme oranı 0,2 mm/dk iken katkılı numunede 1 mm/dk' dır. MgO katkısı ile numune aynı sıcaklıkta daha fazla çekilmiştir.

4.3 Yoğunluk Ölçüm Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi

Spark Plazma Sinterleme yöntemi ile sinterlenen numunelerin Archimed yöntemiyle elde edilen yoğunluk değerleri Çizelge 4.4' te verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Birinci grup deneylere ait ölçülen yoğunluk değerleri.

Numune Kodu	SPS Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (dk)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Yoğunluk (g/cm ³)
1.1	1400	15	100	3,91
1.2	1430	15	100	3,72
1.3	1500	15	100	3,68
1.4	1520	15	100	3,67
1.5	1500	15	50	3,67
1.6	1500	30	50	3,66
1.7	1500	45	50	3,65
1.8	1550	30	50	3,66
1.9	1580	30	50	3,67
1.10	1650	30	50	3,66

AlON'nun teorik yoğunluğu 3,71 g/cm³ olarak verilmiştir. Ölçülen yoğunluk değerleri XRD analizleri ile uyum göstermektedir.

İlk grup deneylerden, 1400 °C' de 15 dk bekleme süresi ile spark plazma sinterlenen numunede ölçülen 3,91 g/cm³ yoğunluk, reaksiyona girmemiş Al₂O₃ sebebi ile Al₂O₃' nın yoğunluk değerine (3,97 g/cm³) yakın bir değer olarak ölçülmüştür.

İkinci ve üçüncü grup deneylerde ısıtma hızının düşürülmesi, bekleme süresinin arttırılması ve spark plazma sinterleme sıcaklığının arttırılması ile reaksiyona giren Al₂O₃ ve AlN miktarında artış sebebiyle elde edilen numunelerde AlON fazı artış göstermiştir. Buna bağlı olarak da numunelerin yoğunluk değerleri düşmüştür.

Elde edilen ALON seramiklerin yoğunluk değerleri birbirine çok yakın bulunmuştur. Numunelerdeki ALON fazının aynı olması ve ALON fazı miktarlarının birbirine yakın olması sebebiyle ölçülen yoğunluk değerleri birbiri arasında büyük bir değişim göstermemiştir.

% 100 ALON fazının elde edildiği 1650 °C’ de 30 dk bekleme süresi ile sinterlenen numunenin yoğunluk değeri 3,66 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Bu numune için hesaplanan rölatif yoğunluk değeri % 98,7’ dir. Rölatif yoğunluk değeri göz önüne alındığında bu değer, numunedeki porozitenin varlığını göstermektedir.

ALON seramiklerde bünyedeki porozite miktarını azaltarak numunelerin yoğunluğunu arttırmak ve buna bağlı olarak saydam seramikler elde etmek amacı ile Al₂O₃/AlN toz karışımına çeşitli katkıları eklenmiştir. Çizelge 4.5’ te bu katkılara sahip ikinci grup deneylere ait ölçülen yoğunluk değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.5 : İkinci grup deneylere ait ölçülen yoğunluk değerleri.

Numune Kodu	Numune İçeriği	SPS Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)
2.1	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,5 MgO	1650	3,63
2.2	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,5 MgO	1600	3,66
2.3	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,8 La ₂ O ₃	1600	3,63
2.4	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,8 La ₂ O ₃	1550	3,66
2.5	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,5 MgO+% 0,8 La ₂ O ₃	1650	3,60
2.6	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 1 Y ₂ O ₃	1600	3,65
2.7	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,5 MgO+ % 0,8 La ₂ O ₃ +% 1 Y ₂ O ₃	1600	3,63
2.8	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,04 MgO	1600	3,65
2.9	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,008 La ₂ O ₃	1600	3,66
2.10	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,5 MgO	1625	3,63

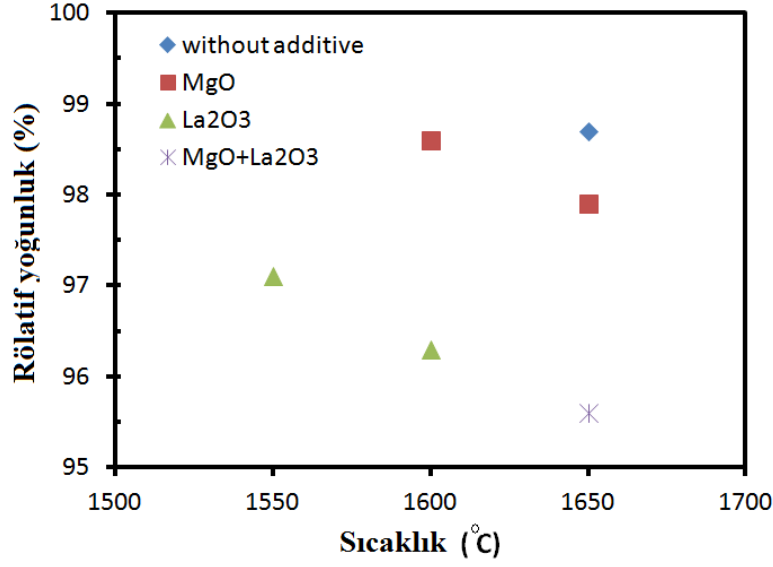
2.1 ve 2.2 kodlu numuler k tलेce % 0,5 MgO içermekte olup 1650 ve 1600  C’ de 50  C/dk ısıtma hızında, 40 MPa basınçta, azot atmosferi altında 30 dk bekleme süresi ile spark plazma sinterlenmiştir. Numunelerin yapılan XRD analizi sonuçları benzerlik göstermektedir fakat ölçülen yoğunluk değerleri incelendiğinde 1650  C’ de sinterlenen numune daha düşük yo unlu a sahiptir. Aynı zamanda 1650  C’ de sinterlenen numune daha yüksek ışık geçirgenliği değerine sahiptir.

% 0,8 La₂O₃ içeren 2.3 ve 2.4 kodlu numunlerde de benzer durum söz konusudur. 1600  C’ de sinterlenen numune 1550  C’ de sinterlenen numuneden daha düşük yo unlu a sahiptir. Spark plazma sinterleme sıcaklığı arttıkça numunelerin yoğunluk değerlerinde d     gözlemlenmiştir.

% 0,04 MgO ve % 0,008 La₂O₃ içeren numunlerde eklenen katkının az miktarda olması sebebiyle ölçülen yoğunluk değerleri, 1.10 kodlu 1650  C’ de spark plazma sinterlenerek % 100 AlON fazı elde edilen numunenin 3,66 g/cm³ ölçülen yoğunluğu ile aynı bulunmuştur. Eklenen katkılar sayesinde AlON fazı aynı yoğunlukta 50  C daha düşük sıcaklıkta elde edilmiştir.

% 100 veya yüksek oranda AlON fazına sahip tüm numunelerde ölçülen yoğunluk değerleri birbirine yakındır. Bu durumun sebebi numunelerin hepsinin aynı oranda AlON fazına sahip olmasıdır.

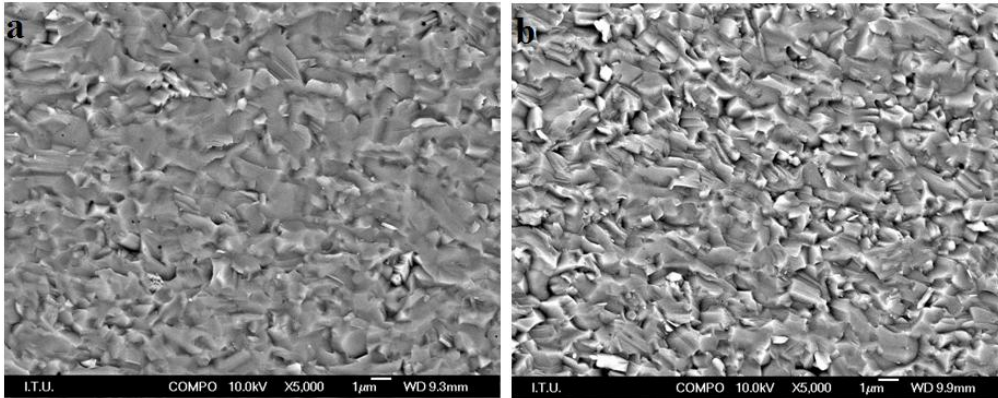
Şekil 4.10’ da 1650  C’ de 60 dk bekleme süresi ile spark plazma sinterlenen, % 100 AlON fazına sahip, katkısız numune ile katkılara sahip numunlerin hesaplanan rölatif yoğunluk değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Katkıların rölatif yoğunluk değerlerine etkisi incelenmiştir. Eklenen katkılar AlON’ nun rölatif yoğunluk değerlerinde azalmaya sebep olmuştur. En yüksek rölatif yoğunluk değeri % 98,7 ile katkısız AlON numunesinden elde edilmiştir. MgO ilavesi ile La₂O₃ ilavesi kar ıla tırıldı ında MgO ilavesinde daha yüksek rölatif yoğunluk değeri hesaplanmıştır. İkili MgO ve La₂O₃ katkısında ise rölatif yoğunluk değeri % 95,6 ile en düşük değer olarak hesaplanmıştır.



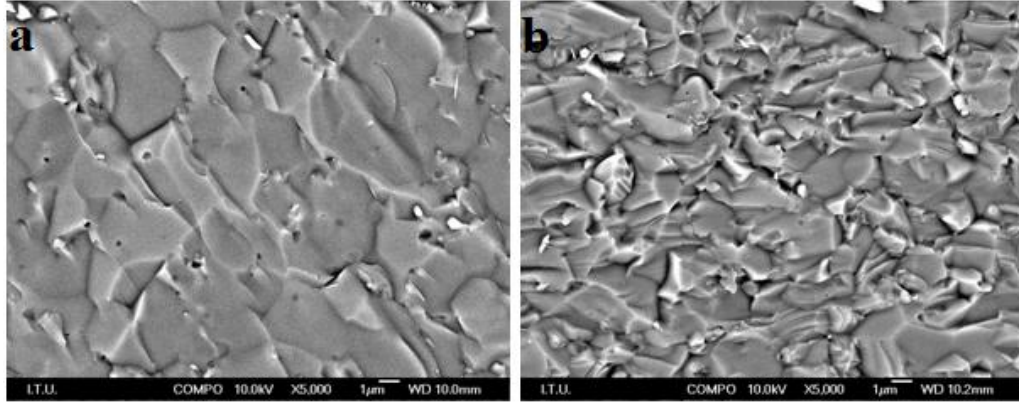
Şekil 4.10 : Farklı sıcaklıklarda 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen katkılı ve katkısız AlON numunlerinin hesaplanan rölatif yoğunluk değerleri.

4.4 Mikroyapı İncelemeleri

SPS yöntemi ile elde edilen birinci grup deneylere ait AlON seramiklerin tane boyutlarının incelenebilmesi için kırık yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu ile alınmıştır. Şekil 4.11’ de 1430 ve 1520 °C’ de 40 MPa basınçta 15 dk süre ile sinterlenen numunelerin görüntüleri verilmiştir. Numunelerin kırık yüzey görüntüleri incelendiğinde homojen yapıda küçük taneler görülebilmektedir. Her iki numunede de benzer bir yapı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.11 : Birinci grup deneylere ait kırık yüzey SEM görüntüsü (X 5000) a. (1.2) 1430 °C’de 15 dakika süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numune b. (1.4) 1520 °C’de 15 dakika süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numune.

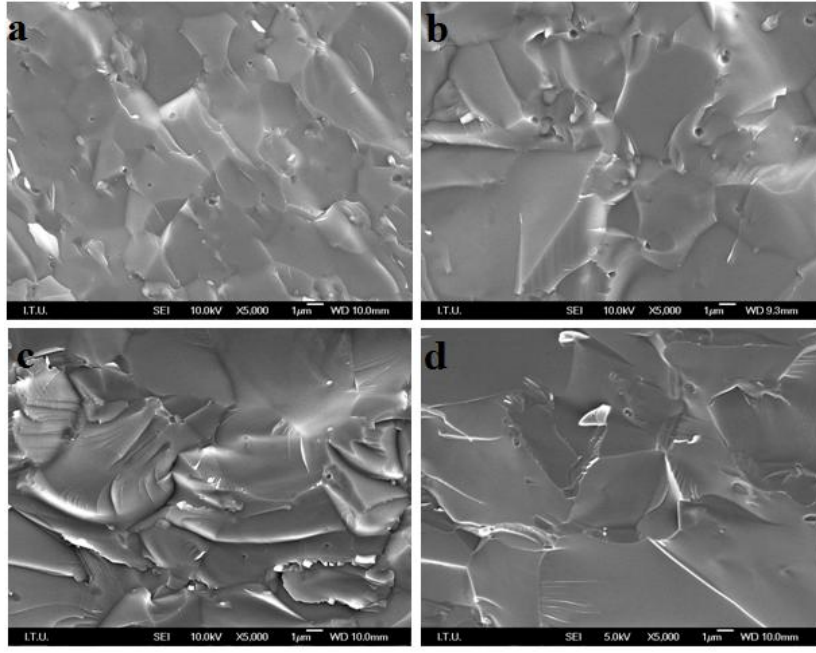


Şekil 4.12 : Birinci grup deneylere ait kırık yüzey SEM görüntüsü (X 5000) a. (1.6) 1500 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numune b. (1.7) 1500 °C’ de 45 dk süre ile sinterlenen numune.

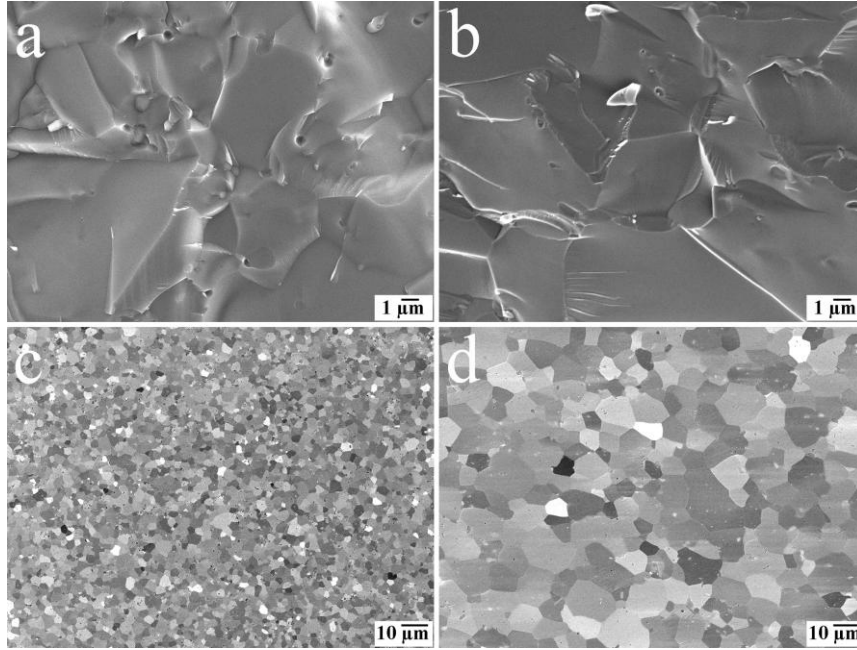
Şekil 4.12’ de 1500 °C’ de 30 ve 45 dk süre ile spark plazma sinterlenen numunelere ait kırık yüzey SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 12’ deki görüntüler ile karşılaştırıldığında spark plazma sinterleme sıcaklığı ve bekleme süresinin arttırılması ve ısıtma hızının düşürülmesi ile AION seramiklerin tane boyutlarında artma gözlemlenmiştir. AION seramikler için saydamlığın elde edilebilmesi için büyük taneler gerekmektedir. Bekleme süresinin 30 dk’ dan 45 dk’ ya çıkarılması ile daha büyük taneler elde edilememiştir.

1.6 kodlu numunede bünyedeki porlar gözle görülmektedir. Yapıdaki porozite yoğunluğun ve sertliğin düşük olmasına ve numunelerin transparan olmamasına sebep olmaktadır. % 100 AION fazına sahip 1.10 kodlu numunenin ışık geçirgenliğine sahip olamamasının sebebi bünyesindeki porozitedir.

Şekil 4.13’ te 1500, 1550, 1580 ve 1650 °C’ de 30 dk süre ile spark plazma sinterlenen numunelerin kırık yüzey SEM görüntüleri verilmektedir. Spark plazma sinterleme sıcaklığının artması ile yapıdaki AION fazı artmakta ve buna bağlı olarak numunelerin tane boyutu büyümektedir. 1500 ile 1650 °C’ de sinterlenen numuneler aynı büyütmeye karşılaştırıldığında tanelerin büyüdüğü, yapıdaki porozitenin azaldığı gözlemlenebilmektedir.



Şekil 4.13 : Birinci grup deneylere ait kırık yüzey SEM görüntüsü (X 5000) a. (1.6) 1500 °C b. (1.8) 1550 °C c. (1.9) 1580 °C d. (1.10) 1650 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numune.

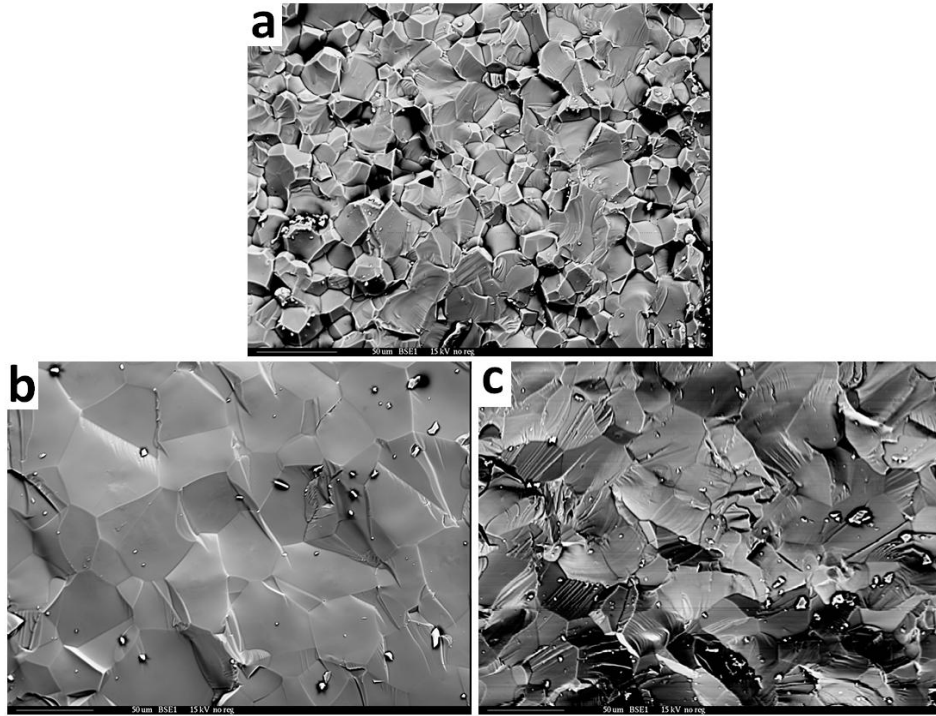


Şekil 4.14 : Birinci grup deneylere ait a. (1.8) 1550 °C b. (1.10) 1650 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü (X 5000) c. (1.8) 1550 °C d. (1.10) 1650 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunenin yüzey SEM görüntüsü (X 750).

Şekil 4.14’ te 1550 ve 1650 °C’ de 30 dk süre ile sinterlenen numunelerin kırık yüzey ve yüzey görüntüleri verilmiştir. Yüzey görüntüsü elde etmek için

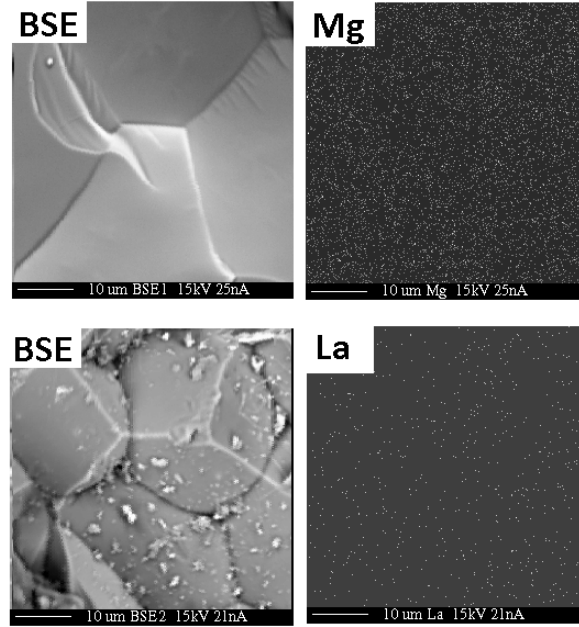
numunelerin yüzeyleri elmas solisyonlar ile parlatılarak, herhangi bir dağlama işlemine tabi tutulmadan SEM görüntüleri alınmıştır. Görüntülerden anlaşıldığı gibi spark plazma sinterleme sıcaklığının artması numunelerde tane büyümesine neden olmuştur.

Şekil 4.15’ te 1600 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen katkısız numune, % 0,5 MgO içeren 1650 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numune, % 0,8 La₂O₃ içeren 1600 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunelere ait EPMA görüntüleri verilmektedir. Görüntüler karşılaştırıldığında MgO ve La₂O₃ katkılarının AlON seramiklerde büyük oranda tane büyümesi sağladığı görülmektedir. Tane büyümesine bağlı olarak katkılı numunelerde saydamlık özelliği gelişmiştir. Özellikle MgO katkısı daha olumlu bir etki göstermiştir. Numunelerde homojen ve boşluksuz bir yapı gözlemlenmektedir.



Şekil 4.15 : İkinci grup deneylere ait EPMA görüntüleri a. (1.10) 1650 °C’ de 30 dk bekleme süresi ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numune b. (2.1) 1650 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen % 0,5 MgO içeren numune c. (2.3) 1600 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen % 0,8 La₂O₃ içeren numune.

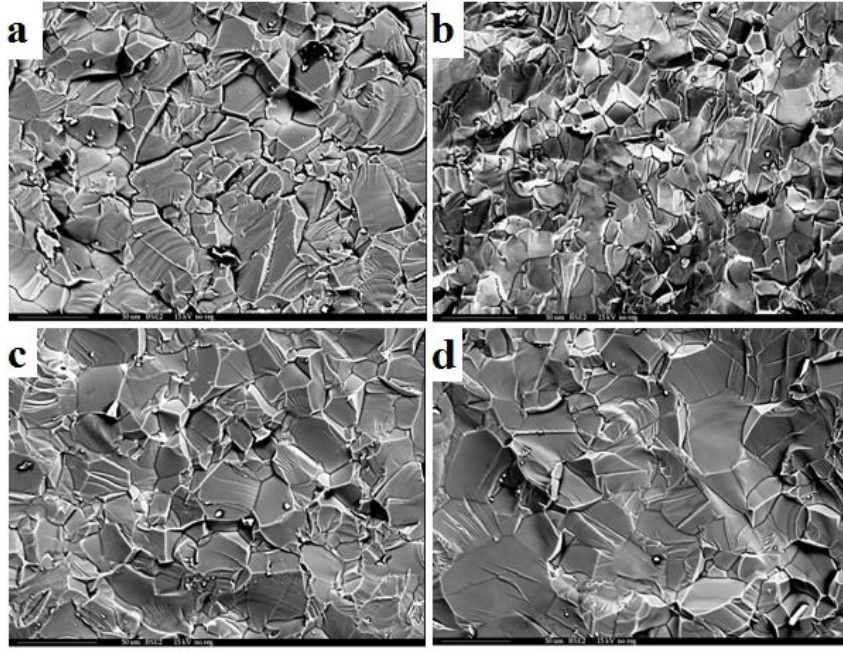
Bu numunelerde yapıdaki Mg ve La dağılımını tespit etmek amacıyla EPMA' da haritalama yapılmıştır. Şekil 4.16' de Mg ve La dağılım sonuçları görülmektedir. Mg ve La katkıları numune içine homojen bir şekilde dağılmıştır.



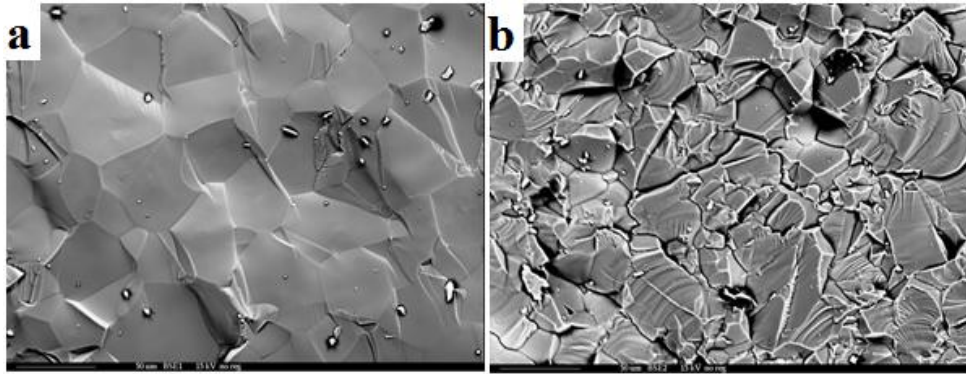
Şekil 4.16 : Katkılı numunelere yapılan Mg ve La analizi % 0,5 MgO içeren 1650 °C' de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numune ve % 0,8 La₂O₃ içeren 1600 °C' de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numune.

Şekil 4.17' de katkılı numunelere ait EPMA görüntüleri verilmektedir. % 0,5 MgO, % 1 Y₂O₃, % 0,5 MgO+ % 0,8 La₂O₃+ % 1 Y₂O₃ katkıları içeren toz karışımının 1600 °C' de, % 0,8 La₂O₃ katkısı içeren toz karışımının 1550 °C' de spark plazma sinterlenmesi ile elde edilen AlON seramiklere ait kırık yüzey EPMA görüntüleri incelenmektedir. Görüntüler incelendiğinde AlON seramiklere ait tane ve tane sınırları tespit edilebilmektedir. La₂O₃ içeren numune diğer numunelere göre daha küçük tane yapısına sahiptir. MgO ve Y₂O₃ içeren numuneler benzer tane yapısı göstermektedir. Üçlü katkılara sahip numune MgO ve Y₂O₃ katkısı sayesinde daha büyük tanelere sahiptir.

Şekil 4.18' da % 0,5 MgO içeren numunelerin kırık yüzey görüntüleri karşılaştırılmıştır. 1650 ve 1600 °C' de sinterlenen numunelere incelendiğinde 1650 °C' de sinterlenen numunenin daha büyük tanelere sahip olduğu görülebilmektedir. SPS sıcaklığı arttıkça AlON seramiklerin tane boyunun büyüdüğü tespit edilmiştir.



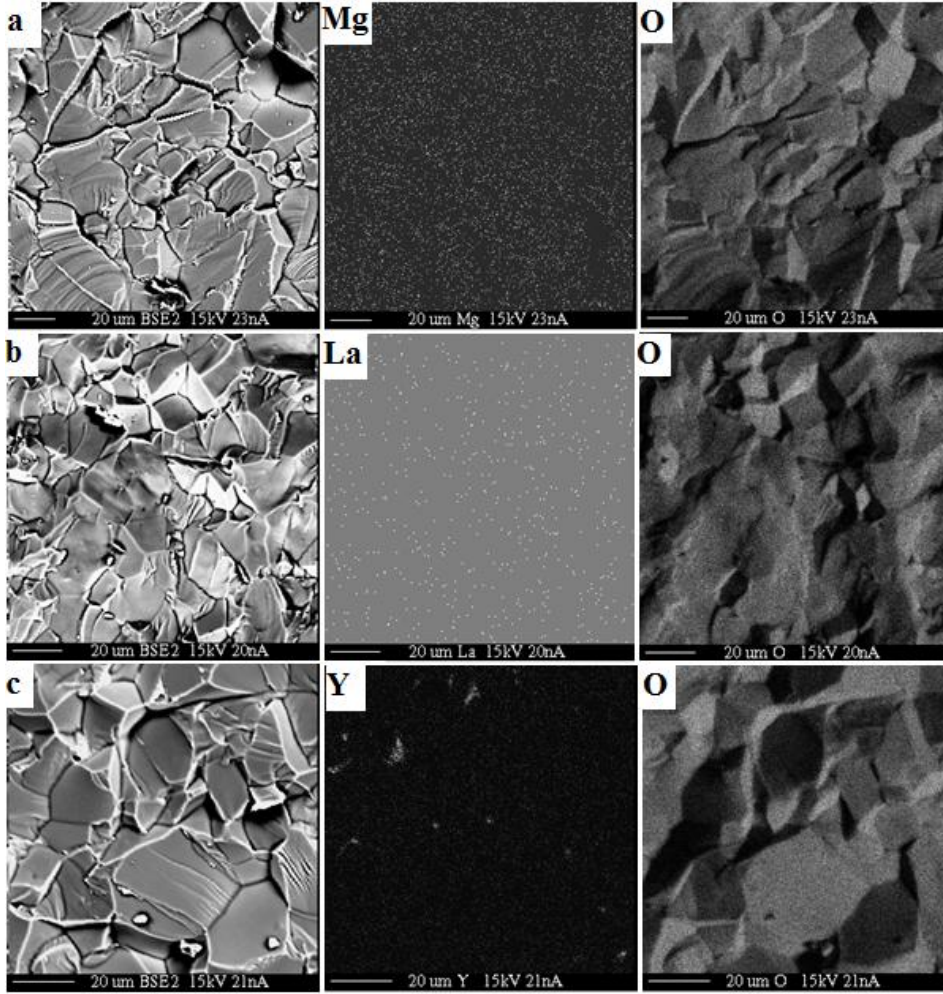
Şekil 4.17 : Katkılı numunlere ait EPMA görüntüleri a.(2.2) % 0,5 MgO, b. (2.4) % 0,8 La₂O₃, c. (2.6) % 1 Y₂O₃, d. (2.7) % 0,5 MgO + % 0,8 La₂O₃ + % 1 Y₂O₃.



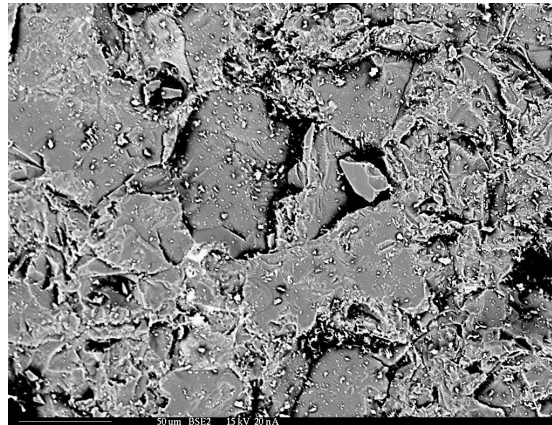
Şekil 4.18 : Katkılı numunlere ait EPMA görüntüleri a. (2.1) 1650 °C b. (2.2) 1600 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen % 0,5 MgO içeren numuneler.

Şekil 4.19’ de EPMA’ da katkılı numunelerin Mg, La, Y ve O dağılımları verilmiştir. % 0,5 MgO ve % 1 Y₂O₃ katkıları içeren toz karışımının 1600 °C’ de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunelerin ve % 0,8 La₂O₃ katkıları içeren toz karışımının 1550 °C’ de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin EPMA haritalama sonuçlarına göre, Mg, La, Y ve O numunelerin içine homojen olarak dağılmıştır.

Şekil 4.20’ de % 0,5 MgO içeren toz karışımının 1625°C’ de 60 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak azot atmosferi altında spark plazma sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin EPMA görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.19 : Katkılı numunelere uygulanan Mg, La, Y ve O dağılımları a. (2.2) % 0,5 MgO içeren toz karışımının 1600 °C’ de b. (2.4) % 0,8 La₂O₃ içeren toz karışımının 1550 °C’ de c. (2.6) % 1 Y₂O₃ içeren toz karışımının 1600 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenmesi sonucu elde edilen numuneler.

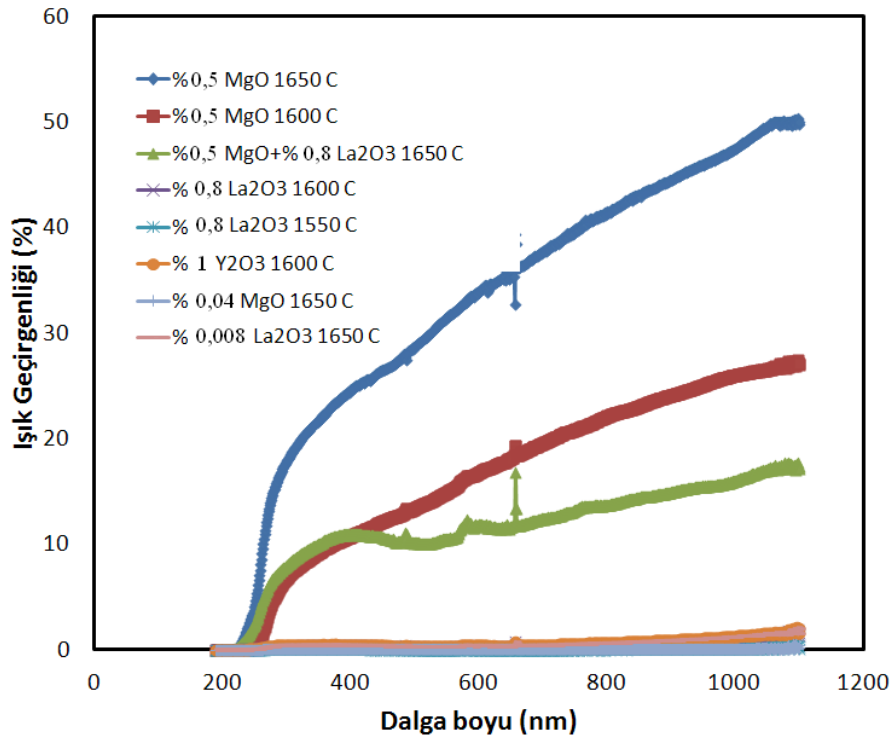


Şekil 4.20 : Katkılı numunelere ait EPMA görüntüleri (2.10) 1625°C’ de 60 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen % 0,5 MgO içeren numune.

4.5 Işık Geçirgenliği Ölçüm Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi

Inframat Advanced Materials firmasından alınan tozlar kullanılarak yapılan birinci grup deneylerde numunelerin hiçbirinde saydamlık elde edilememiştir. Numunelerin opak olmasının temel sebebi öncelikle numunelerde tam AlON fazının elde edilememesi, numunlerdeki porozite ve kullanılan Al_2O_3 'nın monoklinik yapıda bulunmasıdır. Bilindiği gibi, monoklinik kristal yapılarının latis parametreleri birbirinden farklıdır. Bu farklılığın, ışık saçılımına neden olduğu düşünülmektedir.

TM-DAR Al_2O_3 ve çeşitli katkılar kullanılarak yapılan ikinci grup deneylerde numunelerin bazılarında saydamlık sağlanmıştır. Elde edilen AlON seramiklerde % 100 AlON fazı bulunmakta, EPMA görüntülerinde ise porlu bir yapı görünmemektedir. Ayrıca kullanılan katkıları sayesinde AlON seramiklerde gözle görülür bir tane boyu artışı gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak ta numunelerde saydamlık elde edilmiştir. Kübik spinel kristal yapıya sahip AlON seramikler için tane boyu arttıkça, AlON seramiklerin ışık geçirgenlik özelliği de artmaktadır. Elde edilen bulgular AlON seramiklerin bu özelliği ile uyum göstermektedir.



Şekil 4.21 : Katkılı numunelerin gönderilen ışığın dalga boyuna göre % doğrusal geçirgenlik değeri.

Şekil 4.21’ de UV-Vis Spektrofotometresi ile katkılı numunelere ait geçirgenlik değerlerinin, 190-1100 nm dalgaboyu aralığında ölçülmesi sonucu elde edilen grafik görülmektedir. Spektrofotometrede bilindiği gibi ışık kaynağının dik gelen açısı altında numunenin geçirgenlik değerleri ölçülmüştür. Aynı dalgaboylarındaki değerleri Çizelge 4.6’ da verilmiştir. En yüksek doğrusal geçirgenlik değeri, % 0,5 MgO içeren 50 °C/dk ısıtma hızı kullanılarak 40 MPa basınç altında 1650 °C’de 30 dakika süre ile spark plazma sinterlenen 0,5 mm kalınlığındaki numunede görülmüştür. Görünür ışıktaki, 600 nm dalgaboyunda % 33,9 doğrusal geçirgenlik değerine ulaşılmıştır.

Çizelge 4.6 : Katkılı numunelerin spektrofotometre kullanılarak çeşitli dalga boylarında ölçülen doğrusal ışık geçirgenlik değerleri.

Numune Kodu	T (550 nm)	T (680 nm)	T (1100 nm)
2.1	% 31	% 37	% 50
2.2	% 15	% 19	% 27
2.3	% 0,3	% 0,3	% 1,6
2.4	% 0,02	% 0,02	% 0,4
2.5	%10	%12	%17

Aynı dalga boyunda numunelerin ışık geçirgenlikleri incelendiğinde, eklenen katkılar arasında MgO, AlON seramiklerin doğrusal ışık geçirgenliği değerini en fazla arttıran katkıdır. MgO içeren numuneler kıyaslandığında ise SPS sıcaklığı yüksek olan üretimde daha büyük tane yapısı elde edildiği için doğrusal ışık geçirgenliği değeri daha yüksektir. 2.3 ve 2.4 kodlu La_2O_3 içeren numunelerde yarı saydamlık gözlemlenmiş fakat doğrusal ışık geçirgenliği elde edilememiştir. MgO ve La_2O_3 katkılarını beraber içeren 2.5 kodlu numunede de MgO varlığı sebebiyle doğrusal ışık geçirgenliği elde edilebilmiştir.

2.10 kodlu % 0,5 MgO katkısı içeren toz karışımın 1625 °C’ de 60 dk süre ile 40 MPa basınç altında, azot atmosferinde sinterlenmesi sonucu yarı saydam AlON seramik malzeme elde edilmiş olup, doğrusal ışık geçirgenliği elde edilememiştir.

Numunelerin mikroyapıları incelendiğinde, tane boyutu saydam AlON seramiklere göre hala küçüktür. Bu da elde edilen AlON seramiklerin ışık geçirgenliği değerini düşürmüştür. 1625 °C’ de 60 dk uzun bekleme süresi ile 40 MPa basınç altında, azot atmosferinde sinterlenen numunede büyük tane boyu elde edilememiş buna bağlı olarak da ışık doğrusal geçirgenliği elde edilememiştir.

Numunelerin doğrusal ışık geçirgenliğinin azalmasının bir sebebi de spark plazma sinterleme işlemi sırasında kullanılan grafit kalıp ve kağıtlardaki C' nun SPS işlemi sırasında numunleri kirletmesidir.

Şekil 4.22' de % 0,5 MgO içeren toz karışımının 1650 °C' de 30 dk süre ile sinterlenmesi sonucu elde edilen ALON seramiğe ait Şekil 4.23' te % 0,5 MgO içeren toz karışımının 1600 C' de 30 dk süre ile sinterlenmesi sonucu elde edilen ALON seramiğe ait fotoğraf görülmektedir.



Şekil 4.22 : % 0,5 MgO içeren toz karışımının 1650 °C' de 30 dakika süre ile spark plazma sinterlenmesi ile elde edilen numune.



Şekil 4.23 : % 0,5 MgO içeren toz karışımının 1600 °C' de 30 dakika süre ile spark plazma sinterlenmesi ile elde edilen numune.

4.6 Sertlik ve Kırılma Tokluğu Ölçüm Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi

Birinci grup deneylere ait $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ tozlarından hareketle yapılan deneyler sonucu elde edilen numunelerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri Çizelge 4.7' de verilmiştir.

Yapılan ölçümler sonucu elde edilen sertlik değerleri 16,7 ile 19,1 GPa, hesaplanan kırılma tokluğu ise 3,6 ile 4,8 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ değerleri arasında değişmiştir. AlON fazının elde edilemediği 1400 °C' de 15 dk ile spark plazma sinterlenen numunede en yüksek sertlik değerine ulaşılmıştır. Bunun sebebi yapıda reaksiyona girmemiş, sertliği AlON'un sertliğinden daha yüksek Al_2O_3 fazının bulunmasıdır. Sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinde AlON fazının oluşmadığı numunede en yüksek değerler elde edilmiştir. Artan AlON fazı ile sertlik ve kırılma tokluğu değerleri azalma göstermiştir.

% 100 AlON fazının elde edildiği 1650 °C' de 30 dk bekleme süresi ile sinterlenen numunenin sertlik değeri $16,7 \pm 0,7$ GPa, kırılma tokluğu değeri ise $4,0 \pm 0,3$ $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ olarak bulunmuştur. Geleneksel sinterleme yöntemleri ile elde edilmiş AlON seramiklerin sertliği 13,8 GPa olarak verilmektedir [5]. SPS yöntemi ile elde ettiğimiz AlON seramiklerde daha yüksek sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Geleneksel yöntemlere göre daha kısa sürede daha yüksek sertlik değerlerine ulaşılması AlON seramiklerin üretilmesinde SPS yönteminin avantajını göz önüne sermektedir.

Çizelge 4.7 : Birinci grup deneylere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

Numune Kodu	SPS Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (dk)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Sertlik (GPa)	K_{1c} ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)
1.1	1400	15	100	$19,1 \pm 0,4$	$4,8 \pm 0,3$
1.2	1430	15	100	$18,4 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,4$
1.3	1500	15	100	$18,8 \pm 0,3$	$4,6 \pm 0,6$
1.4	1520	15	100	$19,0 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,4$
1.5	1500	15	50	$18,0 \pm 0,4$	$4,0 \pm 0,5$
1.6	1500	30	50	$16,9 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,3$
1.7	1500	45	50	$16,8 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,6$
1.8	1550	30	50	$17,4 \pm 0,4$	$3,6 \pm 0,7$
1.9	1580	30	50	$17,1 \pm 0,6$	$4,1 \pm 0,3$
1.10	1650	30	50	$16,7 \pm 0,7$	$4,0 \pm 0,3$

Çizelge 4.8 : İkinci grup deneylere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

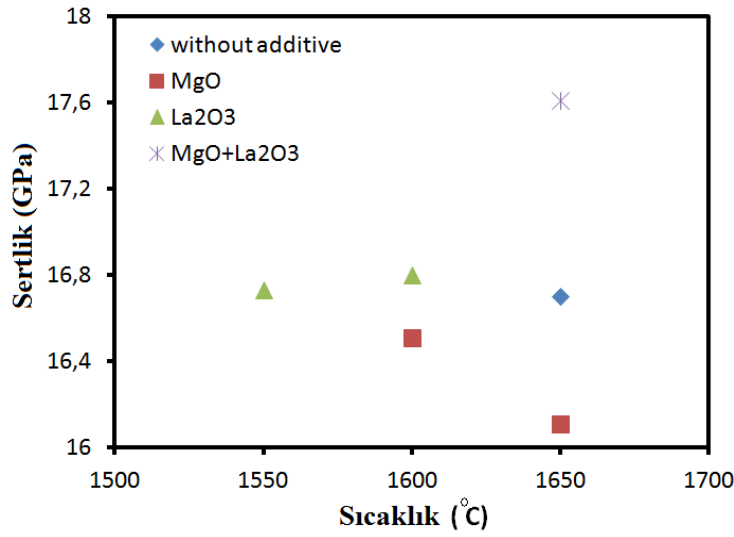
Numune Kodu	Numune İçeriği	SPS Sıcaklığı (°C)	Sertlik (GPa)	K _{1c} (MPa.m ^{1/2})
2.1	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,5 MgO	1650	16,1±0,3	4,9±0,4
2.2	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,5 MgO	1600	16,5±0,3	4,9±0,4
2.3	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,8 La ₂ O ₃	1600	16,8±0,3	4,9±0,3
2.4	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,8 La ₂ O ₃	1550	16,7±0,4	4,9±0,2
2.5	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,5 MgO+% 0,8 La ₂ O ₃	1650	17,6±0,5	4,8±0,1
2.6	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 1 Y ₂ O ₃	1600	16,3±0,2	4,9±0,4
2.7	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,5 MgO+ % 0,8 La ₂ O ₃ +% 1 Y ₂ O ₃	1600	18,0±0,5	4,9±0,4
2.8	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,04 MgO	1600	16,8±0,3	4,9±0,5
2.9	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,008 La ₂ O ₃	1600	17,2±0,3	4,9±0,3
2.10	Al ₂ O ₃ +AlN+ % 0,5 MgO	1625	16,0±0,5	4,9±0,2

Çizelge 4.8’ de ikinci gruba ait katkılı numunelerin ölçülen sertlik ve hesaplanan kırılma tokluğu değerleri verilmiştir. Sertlik değerleri 16,0 ile 18,0 GPa arasında değişiklik göstermektedir. Kırılma tokluğu değerleri ise 4,8 ve 4,9 MPa.m^{1/2} olarak hesaplanmıştır. Katkılı numunelere ait ölçülen sertlik değerleri 1.10 kodlu numunenin sertlik değerine yakın değerler bulunmuştur. Yoğunluk değerlerinde olduğu gibi sertlik değerlerinde de ölçülen değerler birbiri ile uyumludur. Kırılma tokluğu değeri genel olarak bütün numunelerde 4,9 MPa.m^{1/2} olarak hesaplanmıştır. Eklenen katkıların sertlik ve kırılma tokluğuna etkisi gözlemlenmemiştir. Bunun sebebi gene yapıda bulunan AlON fazının aynı olmasıdır.

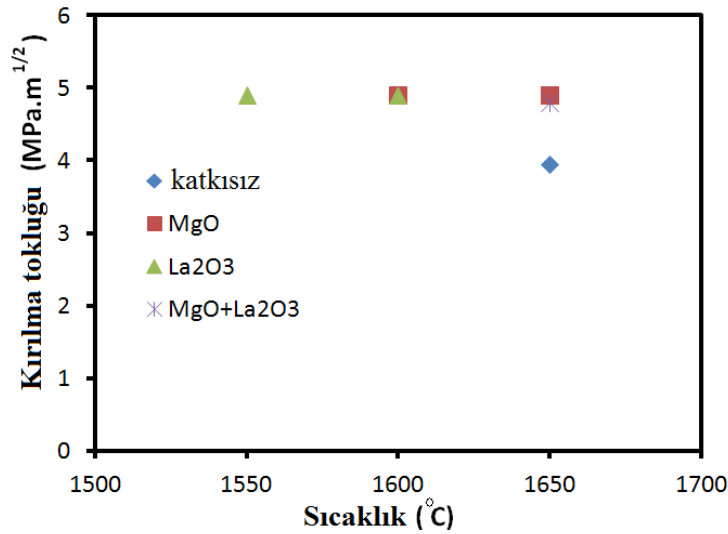
Şekil 4.24’ te katkılı ve katkısız numunelerin ölçülen sertlik değerleri karşılaştırılmalı olarak görülmektedir. Birbirine çok yakın sertlik değerleri olmasına rağmen MgO ve

La₂O₃ katkıları karşılaştırıldığında La₂O₃ içeren numunelerin daha yüksek sertliğe sahip olduğu görülmektedir.

Şekil 4.25’ te hesaplanan kırılma tokluğu değerleri katkılı ve katkısız numuneler için karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Katkısız numune için hesaplanan 4,0 MPa.m^{1/2} kırılma tokluğu değeri MgO ve La₂O₃ katkısından sonra 4,9 MPa.m^{1/2} değerine yükselmiştir. Kırılma tokluğundaki bu artış yapıdaki porların giderilmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.24 : Farklı sıcaklıklarda 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen katkısız ve % 0,5 MgO, % 0,8 La₂O₃ katkıları içeren numunlerinin ölçülen sertlik değerleri.



Şekil 4.25 : Farklı sıcaklıklarda 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen katkısız ve % 0,5 MgO, % 0,8 La₂O₃ katkıları içeren numunlerinin hesaplanan kırılma tokluğu değerleri.

5. GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmada AlN ve iki farklı Al_2O_3 tozdan hareketle reaktif spark plazma sinterleme yöntemi kullanılarak saydam AlON seramiklerin üretilmesi amaçlanmıştır.
2. Inframat Advanced Materials firmasından temin edilen Al_2O_3 toz kullanılarak gerçekleştirilen birinci grup deneylerde, % 100 AlON fazına ulaşmak amacıyla SPS sıcaklığı, bekleme süresi ve ısıtma hızı gibi SPS parametrelerinde değişiklikler yapılarak çeşitli oranlarda AlON fazı içeren seramikler elde edilmiştir. 1650 °C’ de 30 dk bekleme süresi ile azot atmosferinde 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunede Al_2O_3 ve AlN tozlarının reaksiyona girerek % 100 AlON fazına dönüşmesi ile AlON seramikler elde edilmiştir.
3. TM-DAR tozlar ile yapılan ikinci grup deneylerde, elde edilen AlON seramiklerin optik özelliklerini geliştirmek amacıyla toz karışımına % 0,5 MgO, % 0,8 La_2O_3 , % 1 Y_2O_3 , % 0,04 MgO, % 0,008 La_2O_3 katkıları eklenmiştir. Bu numunelere ait XRD analizleri incelendiğinde % 100 AlON oluşumu gözlemlenmiştir. Numunelerde herhangi bir ikinci faz tespit edilmemiştir. Sadece 1600 °C’ de % 0,5 MgO + % 0,8 La_2O_3 + % 1 Y_2O_3 katkısı ile spark plazma sinterlenen numunede tam AlON dönüşümü gözlenmemiş ve % 0,4 $\text{La}_{0,5}\text{Al}_{11}\text{O}_{17}$ fazının varlığı tespit edilmiştir.
4. Inframat Advanced Materials tozlarından hareketle sinterlenen numunelerden elde edilen yoğunluk değerleri 3,91 ile 3,65 g/cm³ değerleri arasında değişmiştir. 3,91 g/cm³ olan ölçülen en yüksek yoğunluk değeri, 1400 °C’ de 15 dk bekleme süresi ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunede elde edilmiştir. SPS parametreleri değiştikçe artan AlON fazı ile birlikte AlON seramiklerin yoğunluk değeri düşme eğilimi göstermiştir. 1650 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen, % 100 AlON fazına ulaşılmış numuneden ölçülen yoğunluk değeri 3,66 g/cm³’tür. Hesaplanan rölatif yoğunluk değeri % 98,7 olarak bulunmuştur. İkinci grup deneylere ait ölçülen

yoğunluk değerleri, eklenen katkıların etkisi ile düşüş göstermiştir. En yüksek ışık geçirgenliğine sahip numune olan % 0,5 MgO katkısı ile 1650 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunenin ölçülen yoğunluk değeri 3,63 g/cm³ olarak bulunmuştur.

5. Birinci grup deneylerde, spark plazma sinterleme sıcaklığı ve bekleme süresinin artırılması ve ısıtma hızının düşürülmesi ile AlON seramiklerin tane boyutlarında artma gözlemlenmiştir. AlON seramikler için saydamlığın elde edilebilmesi için büyük taneler (80-250 µm aralığında) gerekmektedir. 1.6 kodlu 1500 °C’ de 30 dk süre ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunede yapıdaki porlar gözle görülmektedir. Yapıdaki porozite gelen ışığın bu porlar tarafından saçılmasına ve numunelerin saydam olmamasına sebep olmaktadır. Katkılı spark plazma sinterleme çalışmalarında ise % 0,5 MgO içeren 1650 ve 1600 °C’ de spark plazma sinterlenen numunelerin kırık yüzeyleri incelendiğinde, 1650 °C’ de sinterlenen numunenin daha büyük tanelere sahip olduğu ve yapıda por bulunmadığı saptanmıştır. SPS sıcaklığı arttıkça AlON seramiklerin tane boyunun büyüdüğü tespit edilmiştir.
6. Inframat Advanced Materials firmasından alınan tozlar kullanılarak yapılan birinci grup deneylerde numunelerin hiçbirinde saydamlık elde edilememiştir. Numunelerin opak olmasının temel sebebi öncelikle numunelerde tam AlON fazının elde edilememesi, numunlerdeki porozite, kullanılan Al₂O₃’nin monoklinik yapıda bulunması ve elde edilen AlON seramiklerin küçük tane yapısında olmasıdır. TM-DAR Al₂O₃ ve % 0,5 MgO katkısı içeren toz karışımının 1650 ve 1600 °C’ de 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenmesi ile elde edilen AlON seramiklerde saydamlık sağlanmıştır. Elde edilen AlON seramiklerde % 100 AlON fazı bulunmakta, EPMA görüntülerinde ise porlu bir yapı görünmemektedir. Ayrıca kullanılan katkıları sayesinde AlON seramiklerde gözle görülür bir tane boyu artışı gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak ta numunelerde saydamlık elde edilmiştir. En yüksek doğrusal geçirgenlik değeri, % 0,5 MgO içeren 50 °C/dk ısıtma hızı kullanılarak 40 MPa basınç altında 1650 °C’de 30 dakika süre ile spark plazma sinterlenen 0,5 mm kalınlığındaki numunede görünür ışıktaki, 600 nm dalgaboyunda % 33,9 olarak ölçülmüştür. Daha büyük tane yapısına sahip AlON seramikler elde edildiğinde ışık geçirgenliği değerinin artması beklenmektedir.

7. Birinci grup deneylere ait numunelerin ölçülen sertlik değerleri 16,7 ile 19,1 GPa, hesaplanan kırılma tokluğu ise 3,6 ile 4,8 MPa. m^{1/2} değerleri arasında değişmiştir. AlON fazının elde edilemediği 1400 °C’ de 15 dk bekleme süresi ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunede 19,1 ± 0,4 GPa olan en yüksek sertlik değerinr ulaşılmıştır. % 100 AlON fazının elde edildiği 1650 °C’ de 30 dk bekleme süresi ile sinterlenen numunenin sertlik değeri 16,7 ± 0,7 GPa, kırılma tokluğu değeri ise 4,0 ± 0,3 MPa.m^{1/2} olarak bulunmuştur. Katkılı spark plazma deneylerinde sertlik değerleri 16,1 ile 18,0 GPa arasında değişiklik göstermektedir. Kırılma tokluğu değeri genel olarak bütün numunelerde 4,9 MPa.m^{1/2} olarak hesaplanmıştır. Eklenen katkıların sertlik ve kırılma tokluğuna etkisi gözlemlenmemiştir. En yüksek doğrusal geçirgenlik değerine sahip % 0,5 MgO içeren 1650 ° C’ de 30 dk bekleme süresi ile 40 MPa basınç uygulanarak spark plazma sinterlenen numunenin ölçülen sertlik değeri 16,1±0,3 GPa, hesaplanan kırılma tokluğu değeri ise 4,9±0,4 MPa.m^{1/2}, dir.

KAYNAKLAR

- [1] Boey, F. Y. C., Song, X. L., Gu, Z. Y., Tok, A., 1999: AlON phase formation in a tape-cast $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:AlN}$ composite. *Journal of Materials Processing Technology*, 89–90 478–480.
- [2] Cheng, J., Agrawal, D., Roy, R., 2009: Microwave synthesis of aluminum oxynitride (ALON). *Journal of Materials Science Letters*, 18 (1999) 1989 – 1990.
- [3] McCauley, J., 2009: ALON: A brief history of its emergence and evolution. *Journal of the European Ceramic Society*, 29 223–236.
- [4] Miller, L. and Kaplan, W. D., Solubility Limits of La and Y in Aluminum Oxynitride (ALON) at 1870°C.
- [5] Corbin, N. D., 1989: Aluminum oxynitride spinel: a review, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 5 143-154.
- [6] Pallone, A., Demaree J., and Adams J., 2004: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 219-220: 755-758.
- [7] Sekine, T., Li, X., Kobayashi, T., Yamashita, Y., Patel, P. and McCauley, J.W., 2003: *J. Applied Physics*, 94[8]: 4803-4806.
- [8] Miller, L., Avishai A. and Kaplan, W.D., 2006: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 89[1]: 350-353.
- [9] Ashuach, Y., 2003: The Influence of Sintering Additives on the Microstructure and Properties of ALON, Research Thesis, Senate of the Technion – Israel Institute of Technology
- [10] Yamaguchi, G. and Yanagida, H., 1959: Study on the reductive spinel - a new spinel formula $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ instead of the previous one Al_3O_4 , *J. Chem. Soc. Japan*, 32 1264-1265.
- [11] Long, G. & Foster, L. M., 1961: Crystal phases in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$, *J. Am. Ceram.Soc.*, 44 255-258.

- [12] Collongues, R., Gilles, J. C. and Lejus, A.M., 1962: Action de l' ammoniac sur différents oxides super-réfractaires, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **11-12** 2113-2117.
- [13] Adams, I., AuCoin, T. R. and Wolff, G. A., 1962: Luminescence in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$, *J. Electrochem. Soc.*, **109** 1050-1054.
- [14] Lejus, A. M., 1962: Préparation par réaction à l'etat solide et principales propriétés des oxynitrures d'aluminium, *Bull. Soc. Chim, Fr.*, **11-12** 2123-2126.
- [15] Lejus, A. M., 1964: Formation at high temperature of nonstoichiometric spinels and of derived phases in several oxide systems based on alumina and in the system aluminaaluminum nitride, *Rev. Int. Hautes Tempér et Réfract*, **1** 53-95.
- [16] Gilles, J. D., 1965: Formation d'owynitrures a partir des oxides réfractaires, *Rev. Hautes Tempér et Réfract*, **2** 237-262.
- [17] Collongues, R., Gilles, J. C., Lejus, A. M., Perez y Jorba, M. and Michel, D., 1967: Recherches sur les oxynitrures metalliques, *Mat. Res. Bull.*, **2** 837-848.
- [18] Michel, D. and Huber, M., 1970: Étude sur monocristaux de l'ordonnancement des defaults dans l'oxynitride d'aluminium d, *Rev. Hautes Tempér et Réfract*, **7** 145-150.
- [19] Michel, D., 1972: Contribution a l'étude de phénomènes d'ordonnancement de defaults dans des monocristaux de matériaux réfractaires a base d'alumine et de zircone, *Rev. Hautes Tempér et Réfract*, **9** 225-242.
- [20] Lefebvre, A., Gilles, J. C. and Collongues, R., 1972: Antiphases périodiques dans un spinelle non-stoechiometrique ($9\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$) prepare a haute temperature, *Mat. Res. Bull.*, **7** 557-566.
- [21] Gauckler, L. J. and Petzow, G., 1977: Representation of multicomponent silicon nitride based systems, In Nitrogen Ceramics, The Netherlands: Noordhoff Publishing Co., edited by F. L. Riley, p. 41-60.
- [22] Sakai, T., 1978: Hot pressing of the $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ system, *J. Ceram. Assoc. Japan (Yogyo-Kyokai-shi)*, **86** 125-130.

- [23] Sakai, T., 1981: High temperature strength of AlN hot-pressed with Al₂O₃ additions, *J. Am.Ceram. Soc.*, **64** 135-137.
- [24] McCauley, J. W. and Corbin, N. D., 1979: Phase relations and reaction sintering of transparent cubic aluminum oxynitride spinel (ALON), *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** 476-479.
- [25] McCauley, J. W. and Corbin, N. D., 1983: High temperature reactions and microstructure in the Al₂O₃-AlN system, In *Progress in Nitrogen Ceramics*, edited by F. L. Riley (Martinus Nijhoff, The Netherlands, p. 111-118.
- [26] Willems, H. X., Hendrix, M. M. R. M., Metselaar, R. and de With, G., 1992: Thermodynamics of Alon I: stability at lower temperatures, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **10** 327-337.
- [27] Tabary, P. and Servant, C., 1998: Thermodynamic reassessment of the AlN-Al₂O₃ system, *Calphad*, **22** [2] 179-201.
- [28] Wang, X., Li, W. and Seetharaman, S., 2002: Thermodynamic study and synthesis of γ -aluminum oxynitride, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, **31** 1-6.
- [29] Nakao, W., Fukuyama, H. and Nagata, K., 2003: Thermodynamic stability of γ -aluminum oxynitride, *J. Electrochem. Soc.*, **150** J1-J7.
- [30] Takebe, H., Kameda, T., Komatsu, M., Komeya, K. And Morinaga, K., 1989: Fabrication of translucent sintered aluminum oxynitride spinel (ALON), *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter.Edn.*, **97** 166-173.93
- [31] Tabary, P., Servant, C. and Alary, J. A., 2000: Microstructure and phase transformations in the AlN-Al₂O₃ pseudo-binary system, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** 913-926.
- [32] Sappei, J., Goeuriot, P., Thévenot, F., Laurent, Y., Guyader, J. and L'Harridon, P., 1991: Alumina- γ -aluminum oxynitride composites from alumina nitrated by ammonia, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **8** 257-262.
- [33] Irene, E. A., Silvestri, V. J. and Woolhouse, G. R., 1975: Some properties of chemically vapor deposited films of Al_xO_yN_z on silicon, *J. Electronic Mat.*, **4** 409.

- [34] **Silvestri, V. J., Irene, E. A., Zirinsky, S. & Kuptsis, J. D.**, 1975: Chemical vapor deposition of $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ films, *J. Electronic Mat.*, **4** 429-444.
- [35] **Tabary, P. and Servant, C.**, 1999: Crystalline and microstructure study of the $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ section in the Al-N-O system, I. Polytypes and γ -Alon spinel phase, *J. Appl. Cryst.*, **32** 241-252.
- [36] **Hartnett, T. M., Bernstein, S. D., Maguire, E. A. and Tustison, R. W.**, 1997: Optical properties of AlON (aluminum oxynitride), *Proc. SPIE*, **3060** 284-295.
- [37] **Corbin, N. D. and McCauley, J. W.**, 1981: Nitrogen-stabilized aluminum oxide spinel (AlON), *Proc. SPIE*, **297** 19-23.
- [38] **Yawei, L., Nan, L. and Runzhang, Y.**, 1999: Effect of raw materials on carbothermal reduction synthesis of γ -aluminum oxynitride spinel powder, *J. Mater. Sci.*, **34** 2547-2552.
- [39] **Lefort, P., Ado, G. & Billy, M.**, 1988: High-temperature environmental effects on mechanical properties of transparent aluminium oxynitride, *Science of Ceramics*, **14** 697-702.
- [40] **Quinn, G. D., Corbin, N. D. and McCauley, J. W.**, 1984: Thermomechanical properties of aluminum oxynitride spinel, *Ceram. Bull.*, **63** 723-729.
- [41] **Graham, E. K., Munly, W. C., McCauley, J. W. and Corbin, N. D.**, 1988: Elastic properties of polycrystalline aluminum oxynitride spinel and their dependence on pressure, temperature, and composition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** 807-812.
- [42] **Willems, H. X., Van Hal, P. F., de With, G. and Metselaar, R.**, 1993: Mechanical properties of γ -aluminium oxynitride, *J. Mater. Sci.*, **28** 6185-6189.
- [43] **Hartnett, T. M., Maguire, E. A., Gentilman, R. L., Corbin, N. D. and McCauley, J. W.**, 1982: Aluminum oxynitride spinel (AlON) – a new optical and multimode window material, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **3** 67-76.
- [44] **Hartnett, T. M. & Gentilman, R. L.**, 1984: Optical and mechanical properties of highly transparent spinel and AlON domes, *Proc. SPIE*, **505** 15-22.

- [45] Maguire, E. A., Rawson, J. K. and Tustison, R. W., 1994: Aluminum oxynitride's resistance to impact and erosion, *Proc. SPIE*, **2286** 26-32.
- [46] Swab, J., J., LaSalvia, J. C., Gilde, G. A., Patel, P. J. and Motyka, M. J., 1999: Transparent armor ceramics: AlON and spinel, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **20** 79-84.
- [47] Harris, D. C., 1992: Infrared window and dome materials, SPIE Tutorial Texts Series,
- [48] Patel, P. J., Swab, J. J., Gilde, G., 2000: Fracture properties and behavior of transparent ceramics, *Proc. SPIE*, **4102** 15-23.
- [49] McCauley, J. W., 2002: Structure and properties of aluminum nitride and AlON ceramics, U.S. Army Research Laboratory, Aberdeen Proving Ground, MD 21005-5069, Report No. ARL-TR-2740.
- [50] Cazamias, J. U., Bless, S. J., Simha, C. H. M. & Hartnett, T. M., 2000: Dynamic failure of a transparent polycrystalline ceramic, *Shock compression of condensed matter – 1999*, edited by M. D. Furnish, L. C. Chhabildas and R. S. Hixson, p. 611-614.
- [51] Cazamias, J. U. and Bless, J., 1999: Bar experiments on transparent materials, 18th International Symposium on Ballistics 724-730.
- [52] Gentilman, R., Maguire, E., Kohane, T. and Valentine, D. B., 1989: Comparison of large AlON and sapphire windows, *Proc. SPIE*, **1112** 31-39.
- [53] Apetz, R. and van Bruggen, M. P. B., 2003: Transparent alumina: a light scattering model, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** 480-486.
- [54] Tilley, R., 2000: Colour and optical properties of materials, England: John Wiley and Sons, Ltd.
- [55] Peerlen, J. G. J. and Metselaar, R., 1974: Light scattering by pores in polycrystalline materials: transmission properties of alumina, *J. Appl. Phys.* **45** 216-220.
- [56] Schroeder, J. and Rosolowski, J. H., 1981: Light scattering in polycrystalline materials, *Proc. SPIE*, **297** 156-168.

- [57] Krell, A., Blank, P., Ma, H., Hutzler, T., van Bruggen, M. P. B. and Apetz, R., 2003: Transparent sintered corundum with high hardness and strength, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** 12-18.
- [58] Chen, C. F., Savrun, E. & Ramirez, A. F., 1991: Densification and phase transformation of pressureless reactive sintered ALON ceramics, In *Ceramics Today – Tomorrow's Ceramics*, edited by P. Vincenzini (Elsevier, Amsterdam), p. 1295-1309.
- [59] Rafaniello, W. and Cutler, I. B., 1981: Preparation of sinterable cubic aluminum oxynitride by the carbothermal nitridation of aluminum oxide, *Comm. Am. Ceram. Soc.*, **64** C-128.
- [60] Maguire, E. A., Hartnett, T. M. & Gentilman, R. L., 1987: Method of producing aluminum oxynitride having improved optical characteristics, US Patent No. 4686070.
- [61] Turpin-Launay, D., Thevenot, F., Delvoye, F. And Boch, P., 1983: Reactive hot-pressing of γ -aluminum oxynitride, *Mat. Sci. Monogr.*, **16** 891-897.
- [62] Bandyopadhyay, S., Rixecker, G., Aldinger, F., Pal, S., Mukherjee, K. and Maiti, S., 2002: Effect of reaction parameters on γ -ALON formation from Al_2O_3 and AlN, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** 1010-1012.
- [63]. Kim, Y.W. Park, H.C. Lee, Y.B. Oh, K.D. Stevens, R. 2001: Reaction sintering and microstructural development in the system Al_2O_3 -AlN, *Journal of the European Ceramic Society* 21 2383-2391.
- [64] Ish-Shalom, M., 1982: Formation of aluminium oxynitride by carbothermal reduction of aluminium oxide in nitrogen, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1** 147-149.
- [65] Zheng, J. and Forslund, B., 1995: Carbothermal synthesis of aluminum oxynitride (ALON) powder: influence of starting materials and synthesis parameters, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15** 1087-1100.
- [66] Yawei, L., Nan, L. and Runzhang, Y., 1997: The formation and stability of γ -aluminiumoxynitride spinel in the carbothermal reduction and reaction sintering processes, *J. Mater. Sci.*, **32** 979-982.

- [67] Yawei, L., Nan, L. and Runzhang, Y., 1997: Carbothermal synthesis of aluminium oxynitride spinel powders at low temperatures, *J. Mater. Sci. Lett.*, **16** 185-186.
- [68] Haglund, S., and Argen, J., 1998: Solid State sintering of cemented carbides; an experimental study. *Zeitschrift fur metallkunde*, vol. 89, pp. 316-322.
- [69] Martin, C. and Calès, B., 1989: Synthesis and hot pressing of transparent aluminum oxynitride, *Proc. SPIE*, **1112** 20-24.
- [70] Yoshimura, N.H., and Goldenstein, H., 2009: Light Scattering in polycrystalline alumina with bi-dimensionally large surface grains. *J. Eur. Cer. Soc.*, vol. 29, pp. 293-303.
- [71] Clay, D. Poslusny, D. Flinders, M. Jacobs, S.D. Cutler, R.A., 2006: Effect of LiAl_5O_8 additions on the sintering and optical transparency of LiAlON, *Journal of the European Ceramic Society* 26 1351–1362
- [72] Cheng, J., Agrawal, D. and Roy, R., 1999: Microwave synthesis of aluminum oxynitride (ALON), *J. Mater. Sci. Lett.*, **18** 1989-1990.
- [73] Cheng, J., Agrawal, D., Zhang, Y., Drawl, B. and Roy, R., 2000: Fabricating transparent ceramics by microwave sintering, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **79** 71-74.
- [74] Cheng, J., Agrawal, D., Zhang, Y. and Roy, R., 2001: Microwave sintering to fully transparent aluminum oxynitride (ALON) ceramics, *J. Mater. Sci. Lett.*, **20** 77-79.
- [75] Frage, N., Kalabukhov, S., Sverdlov, N., Ezersky, V., Dariel, M. P., 2010: Densification of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) by SPS processing, *Journal of the European Ceramic Society* 30 3331–3337
- [76] Guillard, F., Allemand, A., Lulewicz, J. D., Galy, J., 2007: Densification of SiC by SPS-effects of time, temperature and pressure, *Journal of the European Ceramic Society* 27 2725–2728.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Halide Esra Kanbur

Doğum Yeri ve Tarihi: Çanakkale / 14.06.1985

Lisans Üniversitesi: Dumlupınar Üniversitesi

Yüksek Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi

Yayın Listesi:

- Filiz Cinar Sahin, Halide Esra Kanbur, Burcu Apak, “Preparation of ALON ceramics via reactive spark plasma sintering” , Journal of the European Ceramic Society 32 (2012) 925–929.
- B. Apak, H. E. Kanbur, E. O. Zayim, G. Goller, O. Yucel, F. C. Sahin, “Transparent Polycrystalline Alumina Obtained by SPS: Single and Double Doping Effect”, TMS 2012.
- Halide Esra Kanbur, Burcu Apak, Filiz Cinar Sahin, “ ALON Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering” , EcerS XII 2011.
- F.C. Sahin, B. Apak, İpek. Akin, H.E. Kanbur, D.H. Genckan, A. Turan, G. Goller, O. Yucel, Spark plasma sintering of B₄C- SiC composites, *Solid State Sciences* (2012), doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2012.05.037