

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**REAKTİF SPARK PLAZMA YÖNTEMİ İLE KALSİYUM KARBONAT
KATKILI ALÜMİNYUM OKSİNİTRÜRÜN ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Samet KAYA

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

ŞUBAT 2022

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**REAKTİF SPARK PLAZMA YÖNTEMİ İLE KALSİYUM KARBONAT
KATKILI ALÜMİNYUM OKSİNİTRÜRÜN ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Samet KAYA
(506171438)**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN

ŞUBAT 2022

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506171438 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Samet KAYA**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**REAKTİF SPARK PLAZMA YÖNTEMİ İLE KALSİYUM KARBONAT KATKILI ALÜMİNYUM OKSİNİTRÜRÜN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİ**”başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

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

Prof. Dr. Onuralp YÜCEL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ahmet TURAN
Yeditepe Üniversitesi

Teslim Tarihi : 15 Mart 2022
Savunma Tarihi : 17 Şubat 2022





Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans danışmanlığını üstlenen, yaptığım çalışmalarda bana yol gösterici olan hocam Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e

Çalışmalarımda, laboratuvarımdan ve laboratuvardaki cihazlardan faydalanmama imkan veren sayın hocalarım Prof. Dr. Onuralp Yücel, Prof. Dr. Gültekin GÖLLER ve Prof. Dr. Mustafa Kamil ÜRGEN'e

Yapmış olduğum deneysel çalışmaların gerçekleşmesinde çok büyük emeğe sahip, bilgi birikimlerini benimle paylaşarak yol gösterici olan Arş. Gör. Demet AYDOĞMUŞ, Arş. Gör. Leyla YANMAZ ve Yük. Müh. Tuğçe DEDEAĞAÇLI'a

Desteklerinden dolayı Dr. Barış YAVAŞ, Arş. Gör. Fatih KIRBIYIK, Yük. Müh. Burak Çağrı OCAK, Arş. Gör. Utku Orçun GEZİCİ ve Arş. Gör. Burçak AVCI'a

Karakterizasyon çalışmalarımda yardımcı olan Tek. Hüseyin SEZER'e

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteklerini esirgemeyen aileme

Teşekkürlerimi sunarım.

Mart 2022

Samet Kaya

(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	5
2.1 Alüminyum Oksinitrür (ALON).....	5
2.2 Al ₂ O ₃ -AlN Faz Sistemi	5
2.3 ALON Seramiğinin Özellikleri	10
2.3.1 Mekanik özellikler	10
2.3.2 ALON seramiğinin optik özellikleri.....	12
2.4 Transparanlık.....	13
2.4.1 Işık-cisim ilişkisi	13
2.4.2 Transparanlığa etki eden mikroyapısal kaynaklar	16
2.5 ALON Seramiğinin Sentezi ve Üretim Yöntemleri	21
2.6 Sinterleme	22
2.6.1 Sinterleme mekanizmaları.....	23
2.6.2 Katı faz sinterlemesi.....	23
2.6.3 Sıvı faz sinterlemesi	24
2.7 Basınçsız Sinterleme	24
2.8 Basınç Yardımlı Sinterleme	25
2.8.1 Sıcak pres (HP)	25
2.8.2 Sıcak izostatik presleme (HIP).....	27
2.8.3 Spark plazma sinterleme (SPS).....	29
2.9 Mikrodalga Sinterleme.....	34
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37
3.1 Kullanılan Hammaddeler	37
3.2 Deneylerin Yapılışı	40
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	49
4.1 XRD Sonuçları ve Önerileri.....	49
4.2 ALON Seramiklerin Reaktif Sinterleme Davranışı Sonuçları ve Önerileri	58
4.3 Yoğunluk Ölçümü Sonuçları ve Önerileri	60
4.4 Sertlik ve Kırılma Tokluğu Sonuçları ve Önerileri.....	63
4.5 Mikroyapı İncelemeleri.....	67
4.6 Işık Geçirgenliği Ölçüm Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi.....	71

5. GENEL SONUÇLAR	75
KAYNAKLAR.....	79
ÖZGEÇMİŞ.....	85



KISALTMALAR

HP : Sıcak Presleme

HIP : Sıcak İzostatik Presleme

SPS : Spark Plazma Sinterlemesi

SS : Spark Sinterleme

PAS : Pasif Aktifleştirilmiş Sinterleme

ECAS : Elektrik Akımı Yardımlı Sinterleme

XRD : X-ışınları Difraktometresi

EDS : Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

CRN : Karbotermal Redüksiyon Nitrürleme

ARN : Alüminotermik Redüksiyon Nitrürleme

CIP : Soğuk İzostatik Presleme



SEMBOLLER

°C	: Sıcaklık (Celcius)
MPa	: Mukavemet (Megapaskal)
GPa	: Mukavemet (Gigapaskal)
kW	: Güç (Kilowatt)
GHz	: Frekans (Gigahertz)
dk	: dakika
K_{ic}	: Kırılma Tokluğu
AlON	: Alüminyum Oksinitrür
CaCO₃	: Kalsiyum Karbonat
CaO	: Kalsiyum Oksit
MgF₂	: Magnezum Florit
MgAl₂O₄	: Magnezyum Alüminat
C	: Karbon
Y	: Yttriyum
La	: Lantanyum
MgO	: Magnezyum Oksit
Y₂O₃	: Yttria
Si₃N₄	: Silisyum Nitrür
N₂	: Azot
Al	: Alüminyum
NH₃	: Amonyak
h-BN	: Hegzagonal Bor Nitrür



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : AlON, α -Al ₂ O ₃ , AlN ve saydam spinel (MgAl ₂ O ₄)'in mekanik, kimyasal, elektriksel ve optik özellikleri [8].	2
Çizelge 2.1 : Al ₂ O ₃ -AlN sistemi fazlarının, kristal yapıları ve simetri grupları [19].	8
Çizelge 2.2 : AlON-AD-99,5 Al ₂ O ₃ mekanik özellikleri [26].	11
Çizelge 2.3 : Bilinen denkleşmemiş AlON fazı üretim reaksiyonları [8].	22
Çizelge 3.1 : Başlangıç tozlarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.	37
Çizelge 3.2 : Birinci grup deney parametreleri.	44
Çizelge 3.3 : İkinci grup deney parametreleri.	45
Çizelge 3.4 : Parlatma parametreleri.	48
Çizelge 4.1 : XRD-Rietveld analizi (katkı miktarı ve ısıtma hızı etkisi).	51
Çizelge 4.2 : XRD-Rietveld analizi (sinterleme süresinin etkisi).	53
Çizelge 4.3 : XRD-Rietveld analizi (sinterleme sıcaklığının etkisi).	54
Çizelge 4.4 : XRD-Rietveld analizi (katkı miktarının etkisi).	56
Çizelge 4.5 : XRD-Rietveld analizi (katkı miktarının etkisi).	58
Çizelge 4.6 : Birinci ve ikinci grup numunelerin yoğunluk değerleri.	62
Çizelge 4.7 : Birinci grup deneylerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.	63
Çizelge 4.8 : İkinci grup deneylerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.	65
Çizelge 4.9 : 1635 °C'de 30 dk sinterlenen ağırlıkça %0,5 CaCO ₃ içeren numunenin EDS analizi.	68
Çizelge 4.10 : Çeşitli dalga boylarındaki doğrusal ışık geçirgenliği değerleri.	72



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Lejus tarafından oluşturulan Al_2O_3 -AlN sistemi 6 fazlı ilk faz diyagramı [16].....	6
Şekil 2.2 : Al_2O_3 -AlN sistemi faz diyagramı [4].	7
Şekil 2.3 : Al_2O_3 ve AlN hesaplı faz diyagramı 27R: $\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7$ 21R: $\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_5$	9
Şekil 2.4 : Al_2O_3 -CaO ikili denge faz diyagramı [25].	10
Şekil 2.5 : Transparan zırh malzemelerinin balistik performansları [27].	12
Şekil 2.6 : AlON seramiğinin UV-IR arası spektrum boyunca doğrusal ışık geçirgenliği [28].....	13
Şekil 2.7 : Işık geçirgenliğinin (a) yarı-saydam malzemelerde, (b) saydam malzemelerde davranışı [30].....	13
Şekil 2.8 : Saydam bir malzeme ile gelen ışık arasındaki ilişki [30].....	14
Şekil 2.9 : Gelen ışığın farklı ortamlara geçerken davranışları [31].....	15
Şekil 2.10 : 0,5 mm kalınlık, %0,2 porozite değerlerine sahip Al_2O_3 numunesinin dalga boyu ile ışık geçirgenliği arasındaki ilişkisi [35].....	18
Şekil 2.11 : 0,8 mm kalınlık, %0,1 porozite değerlerine sahip Al_2O_3 numunesinin 600 nm dalga boyundaki ışık geçirgenliği değerleri [30].....	18
Şekil 2.12 : Al_2O_3 -AlN sisteminin kristal kimyası [10].	19
Şekil 2.13 : Tane sınırı, yüzey pürüzlülüğü ve por kaynaklı saçılma mekanizmaları [30].....	20
Şekil 2.14 : Sinterleme esnasındaki temel sürekleşici kuvvetler [41].....	23
Şekil 2.15 : Sıcak presleme yöntemi [48].	26
Şekil 2.16 : Sıcak izostatik presleme yöntemi [53].	28
Şekil 2.17 : SPS yöntemi şeması (a) ve mekanizması (b) [58].	30
Şekil 2.18 : Boyun verme oluşumu [59].	32
Şekil 3.1 : Baikowski firmasında temin edilen α - Al_2O_3 XRD-paterni.	38
Şekil 3.2 : Başlangıç tozları XRD paterni a) CaCO_3 , b)AlN, c) Al_2O_3 (Inframat Advanced Materials).....	39
Şekil 3.3 : Al_2O_3 tozunun partikül boyut dağılımı.....	39
Şekil 3.4 : AlN tozunun partikül boyut dağılımı.	40
Şekil 3.5 : CaCO_3 tozunun partikül boyut dağılımı.	40
Şekil 3.6 : Deneysel çalışmaların akış şeması.	41
Şekil 3.7 : Grafit kalıplara konulma.	42
Şekil 3.8 : SPS-740 MK VII SPS cihazı.....	43
Şekil 3.9 : Numunenin kesilmiş hali.....	46
Şekil 3.10 : Numunenin bakalite alınmış hali.....	47
Şekil 4.1 : 20/60 MPa kademeli basınç, 30 dk süre ile ağ. %0,1 CaCO_3 içeren numunelerin XRD paterni.....	49
Şekil 4.2 : 1625 °C sinterleme sıcaklığı, 30 dk sinterleme süresi, ağ. %0,1 CaCO_3 , hızlı ısıtma hızında, 40/60 MPa kademeli basınç ile üretilen numunenin XRD paterni.	50

Şekil 4.3 : 1635 °C sinterleme sıcaklığı, 30 dk sinterleme süresi, ağ. %0,3 CaCO ₃ , hızlı ısıtma hızında, 40/60 MPa kademeli basınç ile üretilen numunenin XRD paterni.	51
Şekil 4.4 : Yaklaşık 1560 °C’lerde, 40/60 MPa kademeli basınç uygulanan a) 30 dk ağ. %0,3 CaCO ₃ katkılı 50 °C/dk ısıtma hızında b) 30 dk, ağ. %0,5 CaCO ₃ katkılı 50 °C/dk ısıtma hızında c) 40 dk, ağ. %0,5 CaCO ₃ katkılı, 50 °C/dk ısıtma hızında, d) 12 dk, ağ. %0,5 CaCO ₃ katkılı yavaş ısıtma hızında üretilen numunelerin XRD paternleri.	52
Şekil 4.5 : Yavaş ısıtma hızında, ağ. %0,5 CaCO ₃ , 40/60 MPa kademeli basınç uygulanan, 1560 °C, 1600 °C ve 1635 °C’de üretilen numunelerin XRD paternleri.	54
Şekil 4.6 : Yavaş ısıtma hızı ile 40/60 MPa kademeli basınç uygulanarak 1640 °C’de, 30 dk süreyle spark plazma sinterlenen ağ. %0,5 ve %0,4 CaCO ₃ içeren numunelerin XRD paterni.....	55
Şekil 4.7 : 50 °C/dk ısıtma hızı ile 40 MPa basınç uygulanarak 1650 °C’de, 30 dk süreyle spark plazma sinterlenen ağ. %0,5 CaCO ₃ , %0,4 CaCO ₃ , %0,3 CaCO ₃ ve %0,3 CaO içeren numunelerin XRD paterni.	57
Şekil 4.8 : 1650 °C sinterleme sıcaklığında, 50 °C/dk ısıtma hızında, 30 dk, 40 MPa basınç altında üretilen, ağırlıkça %0,5 CaCO ₃ (AlON2-4), ağırlıkça %0,3 CaCO ₃ (AlON2-6) ve ağırlıkça %0,3 CaCO ₃ miktarına denk gelen CaO (AlON2-7) katkılı numunelerin çekilme grafiği.	59
Şekil 4.9 : 1635 °C ve 1640 °C sinterleme sıcaklığında, yavaş ısıtma hızı rejiminde, 30 dk, 40/60 MPa kademeli basınç altında üretilen ağ. %0,5 CaCO ₃ katkılı, Inframat ve Baikowksi alümina başlangıç tozu kullanarak hazırlanan numunelerin çekilme grafiği.	60
Şekil 4.10 : Ağ. %0,3-%0,4-%0,5 CaCO ₃ katkılı, 1650 °C sinterleme sıcaklığında, 50 °C/dk ısıtma hızı ile 40 MPa basınç uygulanarak 30 dk sinterleme sürelerinde reaktif spark plazma sinterlenen numunelerin a) sertlik b) kırılma tokluğu grafiği.	66
Şekil 4.11 : 1635 °C’de yavaş ısıtma hızı ile 40-60 MPa kademeli basınç altında 30 dk sinterlenen ağırlıkça %0,5 CaCO ₃ a) x750 b) x2000 ve 1560 °C’de 50 °C/dk ısıtma hızı ile 40-60 MPa basınç altında 30 dk sinterlenen ağırlıkça %0,5 CaCO ₃ içeren numunelerin c) x750 d) x2000 kırık yüzey görüntüleri.....	69
Şekil 4.12 : 1650 °C’de 50 °C/dk ısıtma hızı ile 40 basınç altında 30 dk sinterlenen a,d) ağ. %0,3 CaCO ₃ b,e) ağ.%0,4 CaCO ₃ c,f) ağ. %0,5 CaCO ₃ katkılı numunelerin x750 ve x1000 büyütmelelerdeki kırık yüzey görüntüleri. ...	70
Şekil 4.13 : 1650 °C’de 50 °C/dk ısıtma hızı ile 40 basınç altında 30 dk sinterlenen ağ. %0,3 CaCO ₃ katkısındaki CaO miktarına denk CaO katkılı numunenin a) x750 ve b) x1000 c) x2000 kırık yüzey görüntüleri.	71
Şekil 4.14 : Ağ. %0,4 CaCO ₃ katkılı, 1650 °C’de, 50 °C/dk ısıtma hızında, 40 MPa basınçta elde edilen numune (AlON2-5).	73
Şekil 4.15 : Numune kodları AlON1-6, AlON1-7, AlON1-8, AlON1-13, AlON2-1, AlON2-4, AlON2-5, AlON2-6 ve AlON2-7 olan numunelerin % doğrusal ışık geçirgenliği değerleri.	73

REAKTİF SPARK PLAZMA YÖNTEMİ İLE KALSİYUM KARBONAT KATKILI ALÜMİNYUM OKSİNİTRÜRÜN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Seramik malzemelerin yüksek sertlik, elastik modül, kimyasal kararlılık ve aşınma direnci gibi özellikleri, bu malzemeleri, havacılık, uzay, savunma, maden gibi birçok sektörlerde özel kılmıştır. Alüminyum oksinitrür (AlON), yüksek mekanik ve optik özelliklerin bir arada bulunduğu ileri teknolojik seramik bir malzemedir. AlON seramiğini özel kılan, kübik spinel kristal yapıya sahip olmasının getirdiği transparan özelliğidir. Bu özellikleri sayesinde AlON seramiği, kızılötesi camlar, lazer camları, füze başlıkları, saydam zırhlar gibi birçok uygulamalarda kullanılmaktadır.

Seramik malzemelerde atomlar, yüksek enerjili kovalent ve/veya iyonik bağlarla bağlı olduğundan, bu bağları kırarak olan enerji, çok yüksek sıcaklıklarda sağlanmaktadır. AlON seramiği, daha önce yapılmış çalışmalar incelendiğinde basınçsız sinterleme, sıcak presleme (HP), sıcak izostatik presleme (HIP), mikrodalga sinterleme ve spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi ile üretilmektedir.

Spark plazma sinterlemede, kesikli doğru akım ve tek eksenli yüksek basınç uygulandığından, geleneksel sinterleme yöntemlerine göre daha düşük sıcaklıklarda ve sürelerde sinterleme yapılabilmektedir. Bu durum SPS yöntemini, geleneksel sinterleme yöntemlerine göre avantajlı kılar. Ayrıca, SPS yöntemi ile üretilebilir malzemelerin yelpazesi geniştir, bu yöntemle metalik, seramik veya kompozit malzemeler, bunlara bağlı yalıtkan ve iletken malzemeler üretilebilir. Yalıtkan malzemelerde, grafit kalıp elektrik akımı ile ısıtarak sinterleme için gereken sıcaklığı indirekt sağlarken, iletken malzemelerde, elektrik akımı grafit kalıplardan geçerek, toz tanelerinin aralarında sparklar oluşturur, böylelikle gerekli sıcaklık sağlanır ve sinterleme gerçekleşir. SPS yönteminde diğer sinterleme yöntemlerine göre daha düşük sinterleme sıcaklıkları ve sinterleme sürelerinde sinterleme yapılabilmesine rağmen, kullanılan kalıpların ve baskı elemanlarının karbon (C) esaslı malzemeler olması, AlON seramiğinin transparan özelliğini negatif olarak etkilemektedir. Sinterleme sıcaklıklarında, Ters Boudvard reaksiyonuna göre karbon (C), 695 °C’de karbonmonoksit (CO) dönüşerek, açık porlardan malzemeye girmektedir. Oda sıcaklığında yapıda hapsolan CO, C olarak malzemede kalmaktadır. Karbon kontaminasyonu nedeniyle de transparanlık azalmaktadır. Bu nedenle, C kontaminasyonundan kaçınmak için, kalıp içindeki toz, kalıptan ve baskı elemanlarından izole edilmektedir. Bu nedenle azot, argon, vakum gibi atmosferlerde üretim yapılmaktadır. Kalsiyum karbonat (CaCO₃) katkısının dekompozisyonu ile oluşan kalsiyum oksit (CaO), sinterleme sırasında sıvı faz oluşturarak sinterlemeye katkıda bulunur. Ayrıca, CaCO₃’in dekompozisyonu ile çıkan CO₂’in kısmi basıncı arttığında karbon kirliliğinin azalması düşünülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığı 1 atm basınçta yaklaşık 825 °C’dir.

Bu çalışmada, reaktif SPS yöntemiyle, kalsiyum karbonat (CaCO₃) katkılı AlON seramiği üretimi için deneyler, farklı; SPS sıcaklıkları, ısıtma rejimleri, ısıtma hızları,

basınç değerleri, kalıp hazırlama tekniği, CaCO_3 miktarları ve farklı kaynaktan sağlanan Al_2O_3 tozları ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler, iki farklı kaynaktan sağlanan Al_2O_3 tozlarından yola çıkılarak, birinci grubu deneyler ve ikinci grup deneyler olmak üzere toplam iki grupta yapılmıştır. Birinci grup deneylerde, molce %35,7 AlN ile molce %64,3 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tozları farklı SPS sıcaklıklarında, ısıtma hızlarında, basınçta, katkı miktarlarında, sinterleme sürelerinde, kalıp hazırlama tekniğinde azot atmosferi altında reaktif olarak sinterlenmiştir. İkinci grup deneylerde, molce %35,7 AlN ile molce %64,3 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tozları, farklı katkı ve katkı miktarlarında, 1650 °C ve 1640 °C sinterleme sıcaklıklarında, 40 MPa ve 40-60 MPa kademeli basınç altında, 50 °C/dk ve yavaş ısıtma hızı ile azot atmosferi altında reaktif olarak sinterlenmiştir.

Birinci grup deneylerde, BN sprej kullanılarak hazırlanan kalıpta, ağırlıkça %0,5 ve %0,3 CaCO_3 katkısıyla 30 dakikada ve ağırlıkça %0,5 CaCO_3 katkısıyla 40 dakikada, 1560 °C SPS sıcaklığında, 50 °C/dk ısıtma hızında, 30 dakika sinterleme süresinde, sinterleme süresinin 20. dakikasına kadar 40 MPa, kalan 10 dakikasında 60 MPa basınç uygulanarak üretilen numunede %100 AlON fazı elde edilmiştir. Bu numuneler için ölçülen yoğunluk değerleri sırasıyla 3,68 g/cm³, 3,68 g/cm³, 3,70 g/cm³'tür. Sertlik değerleri sırasıyla 15,84±0,19 GPa, 15,73±0,19 GPa ve 15,80±0,22 GPa'dır, kırılma tokluğu değerleri sırasıyla 2,41±0,23 MPa.m^{1/2}, 2,50±0,24 MPa.m^{1/2} ve 2,37±0,16 MPa.m^{1/2}'tir. Bu numunelerde 2000 nm'de doğrusal ışık geçirgenliği sırasıyla %42,57, %37,94 ve %26,74 değerlerindedir. Ayrıca, farklı kalıp setiyle BN sprej kullanılarak, 1635 °C sinterleme sıcaklığında, ağırlıkça %0,5 CaCO_3 katkısıyla, yavaş ısıtma hızıyla (600 °C'ye kadar 50 °C/dk, 600 °C'den 1000 °C'ye kadar 25 °C/dk, 1000 °C'den 1400 °C'ye kadar 15 °C/dk, 1400 °C'den 1635 °C'ye kadar 8 °C/dk), sinterleme sıcaklığına kadar 40 MPa, sinterleme sıcaklığında 60 MPa basınç altında üretilen numunede %100 AlON fazı elde edilmiştir. Bu numuneye ait yoğunluk değeri 3,68 g/cm³'tür. Sertlik ve kırılma tokluğu değerleri sırasıyla 15,64±0,23 GPa ve 2,76±0,28 MPa.m^{1/2}'tir. Doğrusal ışık geçirgenliği değeri 2000 nm'de %23,47'dir.

İkinci grup deneylerde, BN sprej kullanılmadan hazırlanan kalıp, 1650 °C sinterleme sıcaklığında, 50 °C/dk ısıtma hızında, 40 MPa basınç altında, ağırlıkça %0,3, %0,4 ve %0,5 CaCO_3 katkıları ile üretilen numunelerde %100 AlON fazı elde edilmiştir. Bu numuneler için ölçülen yoğunluk değerleri sırasıyla 3,68 g/cm³, 3,69 g/cm³ ve 3,66 g/cm³'tür. Sertlik değerleri sırasıyla 16,01±0,05 GPa, 15,95±0,10 GPa ve 15,63±0,10 GPa'dır. Kırılma tokluğu değerleri sırasıyla 2,34±0,08 MPa.m^{1/2}, 2,43±0,10 MPa.m^{1/2} ve 2,29±0,06 MPa.m^{1/2}'tir. 2000 nm'de sırasıyla %53,55, %53,84 ve %20,68 ışık geçirgenliği değerlerine sahiptir. Ayrıca, BN sprej kullanılarak hazırlanan kalıpta, 1640 °C sinterleme sıcaklığında, ağırlıkça %0,5 CaCO_3 katkısında, yavaş ısıtma hızında (600 °C'ye kadar 50 °C/dk, 600 °C'den 1000 °C'ye kadar 25 °C/dk, 1000 °C'den 1400 °C'ye kadar 15 °C/dk, 1400 °C'den 1640 °C'ye kadar 8 °C/dk), sinterleme sıcaklığına kadar 40 MPa, sinterleme sıcaklığında 60 MPa basınç altında sinterlenmesiyle üretilen numunede %100 AlON fazı elde edilmiştir. Bu numunenin yoğunluk değeri 3,67 g/cm³'tür. Sertlik ve kırılma tokluğu değerleri sırasıyla 15,50±0,22 GPa ve 3,12±0,0,21 MPa.m^{1/2}'tir. 2000 nm dalga boyunda %23,97 doğrusal ışık geçirgenliğine sahiptir.

PRODUCTION, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES of CaCO_3 . DOPED ALON WITH REACTIVE SPARK PLAZMA SINTERING

SUMMARY

Ceramic materials have high elastic modulus, hardness, chemical stability and wear resistance. Therefore, ceramic materials can be used in aerospace, military and abrasive application. ALON is the one of advanced technology ceramics that have high mechanical properties and optical properties. Single crystal Al_2O_3 (sapphire) have similar properties with ALON ceramics; however, it has monocristalline structure. Production of monocristalline sapphire has lots of challenges, like cost of manufacture and difficult production. Adversly, ALON ceramics have polycrystalline structure that is cubic spinel. Due to the fact that it has cubic spinel structure, ALON ceramics are optically transparent. Transparency is the privilege properties of ALON ceramics than other ceramics. Due to these mechanical and optical properties, ALON ceramics are good candidate for infrared transmitting (IR) glass, laser glass, missile domes, transparent armor.

ALON ceramic was suggested as a alternative of Al_3O_4 transparent materials by Yamaguchi and Yanagida. ALON ceramics have got more reducing ability than Al_3O_4 due to the having nitride component. Also, ALON ceramics have higher optical and mechanical properties than Al_3O_4 .

Ceramic atoms are bonded with high energy covalent bonds. Therefore, the energy to break these bonds is provided at very high temperature. Thus, ceramic materials have high melting temperature. The value of melting temperature of ALON ceramic is 2165 °C. Hence, ceramics can not be produced with traditional casting methods. Powder metallurgy, is the most suitable method to produce ceramic materials.

There are 2 approach to produce ALON ceramics. First, synthesize and produce of ALON phase/ceramics occurs at the same time which is called reactive sintering, second, once ALON ceramics synthesize then produce. On the other hand, the synthesis methods are reactive sintering, carbothermal reduction and nitration (CRN), reduction with liquid aluminum at both air and nitrogen atmosphere, reduction with ammonia presense of hydrogen gas and reduction of boron nitride and nitrogen. Additionally, the production methods are presureless sintering, hot pressing (HP), hot isostatic pressing (HIP), and microwave sintering. Additionally, a novel technique SPS can be used to produce ALON ceramics. In this study, ALON ceramics is produced by SPS technique with reactive sintering method.

Optical transparency requires full dense structure, to obtain full density, dopants are frequently used, since ALON ceramics are sintered at elevated temperature, pressure and sintering long duration that are cause grain coarsening. On the other hand, as the grain size decreases, light transmittance decreases. Therefore, excessive dopant amount affect transparency negatively. Grain size should be in between 100-200 μm .

In this study, ALON ceramics were produced with reactive SPS method. Additionally, the effect of the presence of calcium carbonate (CaCO_3) and calcium oxide (CaO) and

with various SPS temperature, holding time, heating rate, pressure, die preparation and amount of additive on mechanical and optical properties were analyzed. SPS is a better and advantageous method than other sintering methods. The most important asset of SPS is sintering the materials with lower SPS temperature and holding time than traditional sintering methods. However, SPS's functional elements based carbon material. Therefore, carbon diffusion cause to induce transparent property of ALON ceramic.

In this study, SPS 7.40 MKVII, SPS Syntex Inc. spark plasma sintering which has 20,000 A capacity and located at Istanbul Technical University Ayazağa Campus, Chemical-Metallurgy Faculty, Department of Metallurgical and Materials Engineering is used.

In this study, experiments carried out in two groups composed of first group experiments and second group experiment. The first and the second group experiments based on the Al_2O_3 powder which are supplied different sources. In the first group experiment 35.7 mol% AlN and 64.3 mol% Al_2O_3 was sintered with reactive SPS in nitrogen atmosphere at various SPS temperature, heating rate, pressure, additive amount, die and holding time. Second group experiment included reactive SPS of 35.7 mol% AlN and 64.3 mol% Al_2O_3 at various temperature, dopant amount, heating rate, pressure and die preparation. As a result of all groups, 100% ALON phase was obtained.

In the first group experiments, 100% ALON phase was obtained for doping with using BN spray, 0.5 and 0.3 weight % of CaCO_3 for 30 minutes holding time and doping with weight 0.5% CaCO_3 for 40 minutes holding time samples. Sintering conditions are 1560 °C SPS temperature, heating rate 50 °C/min., 40 MPa until the first 20. minute of holding time, then 10 minute 60 MPa. pressure under nitrogen atmosphere. This sample has respectively 3.68 g/cm³, 3.68 g/cm³ and 3.70 g/cm³ density, 15.84±0.19 GPa, 15.73±0.19 GPa and 15.80±0.22 GPa hardness, 2.41±0.23 MPa.m^{1/2}, 2.50±0.24 MPa.m^{1/2} and 2.37±0.16 MPa.m^{1/2} fracture toughness values, also, light transmittance are respectively 42.57%, 37.94% and 26.74% at 2000 nm. Additionally, 100% ALON phase was obtained in the sample which is sintered with BN spray at 1635 °C holding temperature and 30 minutes holding time with 0.5 weight % of CaCO_3 and slow heating rate (the range between room temperature to 600 °C, 50 °C/min., the range between 600 °C to 1000 °C, 25 °C/min., the range between 1000 °C to 1400 °C, 15 °C/min., the range between 1400 °C to 1635 °C, 8 °C/min) under 40 MPa until the holding time, then 30 minutes 60 MPa pressure nitrogen atmosphere. The density value for this sample is 3.68 g/cm³, hardness and fracture toughness values are respectively 15.64±0.23 GPa and 2.76±0.28 MPa.m^{1/2}. Light transmittance value for this sample is 23.47% at 2000 nm.

For the second group experiments, the samples doping with 0.3%, 0.4% and 0.5% CaCO_3 have 100% ALON phase. Sintering conditions of these samples are not using BN spray, 1650 °C holding temperature, 30 minutes holding time, 50 °C/min heating rate, 40 MPa pressure. This samples have respectively 3.68 g/cm³, 3.69 g/cm³ and 3.66 g/cm³ density, 16.01±0.05 GPa, 15.95±0.10 GPa and 15.63±0.10 GPa hardness, 2.34±0.08 MPa.m^{1/2}, 2.43±0.10 MPa.m^{1/2} and 2.29±0.06 MPa.m^{1/2} fracture toughness values. Additionally, in line transmittance are respectively 53.55%, 53.84% and 20.68% at 2000 nm. Additionally, 100% ALON phase was obtained in the sample which is sintered with BN spray, at 1640 °C holding temperature and 30 minutes holding time with 0.5 weight % of CaCO_3 and slow heating rate (the range

between room temperature to 600 °C, 50 °C/min., the range between 600 °C to 1000 °C, 25 °C/min., the range between 1000 °C to 1400 °C, 15 °C/min., the range between 1400 °C to 1640 °C, 8 °C/min) under 40 MPa until the holding time, then 30 minutes 60 MPa pressure nitrogen atmosphere. Density, hardness and fracture toughness values are respectively 3.67 g/cm³, 15.50±0.22 GPa and 3.12±0.21 MPa.m^{1/2}. Light transmittance value for this sample is 23.97% at 2000 nm.

The phase composition was determined by X-ray Diffraction (XRD) analyses. As a result of experiments, %100 AlON phase was obtained.

Scanning electron microscopy (SEM) analysis were performed from fracture surface of sample to observe pores and grains size. The grain size range of the sample that sintered 1635 °C-1640 °C and 1650 °C SPS temperature for 30 minutes is between 10-50 µm.

Aim of this study, to produce AlON ceramics with reaction of AlN and Al₂O₃ with reactive SPS. The effects of reaction parameters which are SPS temperature, pressure, heating rate, and holding time was observed. Moreover, the effects of the presence and amount of CaCO₃ and presence of CaO on the optical and mechanical properties were investigated.



1. GİRİŞ

Alüminyum oksinitrür (AlON), belirli kompozisyonlara sahip alümina (Al_2O_3) ve alüminyum nitrür (AlN) reaksiyonu ile üretilmiş seramik bir malzemedir. AlON seramiği ile ilgili yapılan ilk çalışma Yamaguchi ve Yanagida tarafından gerçekleştirilmiştir [1]. Bu çalışmada, AlON seramiğinin, önceden kullanılan Al_3O_4 yerine yeni bir spinel kristal yapı olarak kullanılabileceği ileri sürülmüştür [1]. Takip eden zamanlarda, Al_2O_3 -AlN sistemini inceleyen birçok çalışmalar yapılmıştır [2-6]. AlON seramiğinin mekanik özellikleri, Al_2O_3 -AlN sistemindeki kompozisyona ve üretim yöntemine bağlı değişebilen tane boyutuna, teorik yoğunluğa ve por miktarına bağlıdır. Örneğin, Al_2O_3 miktarı arttıkça sertlik, Young Modülü ve UV ışığının absorbe edeceği dalga boyu azalırken; tane boyutu, Poisson oranı, görünür ışık geçirgenliği ve kızılötesi ışığının absorbe edeceği dalga boyu artmaktadır [7]. Normand D. Corbin tarafından yapılmış bir çalışmada, AlON seramiğinin özellikleri α - Al_2O_3 , AlN, Magnezyum alüminat (MgAl_2O_4) ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 1.1’ de gösterilmiştir [8]. Al_2O_3 kristal yapı olarak rhombohedral kafese ve $-3c$ simetriye sahiptir. AlN ise hekzagonal kafese ve $P6_3mc$ simetriye sahiptir. AlON ise bu iki malzemeden farklı olarak kubik kafese ve $Fd3m$ simetriye sahiptir. AlON seramiğinin kubik kafese sahip olması, AlON seramiğine transparan özellik kazandırmaktadır [9]. AlON seramikleri, optik ve mekanik özellikleri sayesinde transparan zırhlar, radar camları, kızılötesi/görünür camlar, füze başlıkları, termal-mekanik kararlı elektromagnetik camlar ve yarı iletken malzemeler gibi birçok alanda kullanım alanı bulmaktadırlar [9-11].

AlON seramiği 2 yöntem ile üretilmektedir. İlk yöntem, AlON tozlarının sentezlenmesi akabinde sinterleme işlemine dayanmaktadır. En yaygın sentezleme yöntemi, Al_2O_3 ’ün karbotermal redüksiyonu ve nitrülenmesi (CRN)’dir, ayrıca Al ve Al_2O_3 tozlarının, azot altında nitrülenmesi ile AlON tozları üretilmektedir. Diğer yöntem olan reaktif sinterleme, sinterleme sırasında, sentezi ve sinterlemesinin birlikte gerçekleştiği üretim tekniğidir. Reaktif sinterleme yönteminde düşük maliyette ve yüksek safiyette AlON seramiği üretildiğinden daha çok tercih edilmektedir [12].

AlON seramiğinin reaktif sinterleme ile üretimi genellikle; basınçsız sinterleme, sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir [13]. Ayrıca, Al_2O_3 'ün AlON seramiğine yakın termal ve mekanik özelliklere sahip olmasından dolayı, Al_2O_3 'ü tek kristal (safir) olarak üretmek AlON seramiğine bir alternatif olabilmektedir. Ancak, tek kristal üretmek için, yüksek maliyetli ve ileri teknolojik prosesler kullanılmaktadır [14].

Çizelge 1.1 : AlON, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN ve saydam spinel (MgAl_2O_4)'in mekanik, kimyasal, elektriksel ve optik özellikleri [8].

Özellik	AlON	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	AlN	MgAl_2O_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
Eğme Mukavemeti (MPa)	300	380	400	185
Kırılma Tokluğu ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	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 ($^{\circ}\text{C}$)	2165	2050	-	2135
Isıl genleşme katsayısı (K^{-1})(25-1000 $^{\circ}\text{C}$)	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$
Termal iletkenlik ($\text{W/m}^{\circ}\text{C}$)	10	33	180-220	15
Kırılma indisi (0.55 mm'de)	1,785	1,768	2,23	1,71
Elektriksel band 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	-

Endüstride, AlON seramiği üretiminde, teknolojisini Raytheon Company'den alan Surmet Corporation lider konumdadır. Bu şirket, ALONTM ticari ismiyle AlON seramiğini; transparan zırh, EM füze başlığı ve transparan camlar olarak piyasaya satışını sunmaktadır. ALONTM seramiği, 150-250 μm tane boyutuna sahiptir [10].

Spark Plazma Sinterleme (SPS) metodu birçok seramik, metalik ve kompozit malzemeler için alternatif bir üretim metodudur. Bu yöntemle birçok oksit, borür, nitrür ve karbür seramikler üretilmektedir. SPS yönteminde kesikli doğru akım, grafit kalıpların arasına yerleştirilen toz karışımına aktarılmaktadır. Elektrik akımı, cihazın anot kısmından katot kısmına doğru iletilirken grafit kalıplardan geçerek toza ulaşmaktadır. Kesikli akım sayesinde, tane aralarındaki boşluklarda sparklar oluşmaktadır ve tozun ısınması sağlanmaktadır. SPS yöntemi son 10 yılda geniş çaplı popülerlik kazanmış durumdadır. Bu durumun sebebi, SPS yönteminin, tam yoğunluktaki seramik malzemeleri, düşük proses sıcaklıklarında ve kısa sürelerde, yüksek ısıtma hızı ile üretebilmesidir. Ancak transparan malzemeler için oluşacak en büyük sorun, proses ünitesi ve akım iletici olarak kullanılan grafit kalıplardan kaynaklanan karbon kontaminasyonudur [14].

AlON seramiklerinin üretimi, AlON sentezi için 1750 °C'nin üzerinde 12-24 saat süreler ve ardından sinterlenmiş parçaların üretimi için 1950 °C'nin üzerinde N₂ atmosferinde uzun bekleme süreleri gerektirdiğinden maliyet yoğun bir prosestir. SPS sistemi, daha önce yapılmış çalışmalarla geleneksel yöntemlere nazaran daha düşük sıcaklık ve sürelerde AlON dönüşümünü mümkün kıldığını göstermekle birlikte bu malzemelerde elde edilen ışık geçirgenlik oranları oldukça düşüktür. Bu nedenle bu çalışmada, CaCO₃ katkısının, AlN ve Al₂O₃ toz tarışımından hareketle reaktif spark plazma sinterleme ile AlON üretiminde ışık geçirgenliği ve mekanik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir.



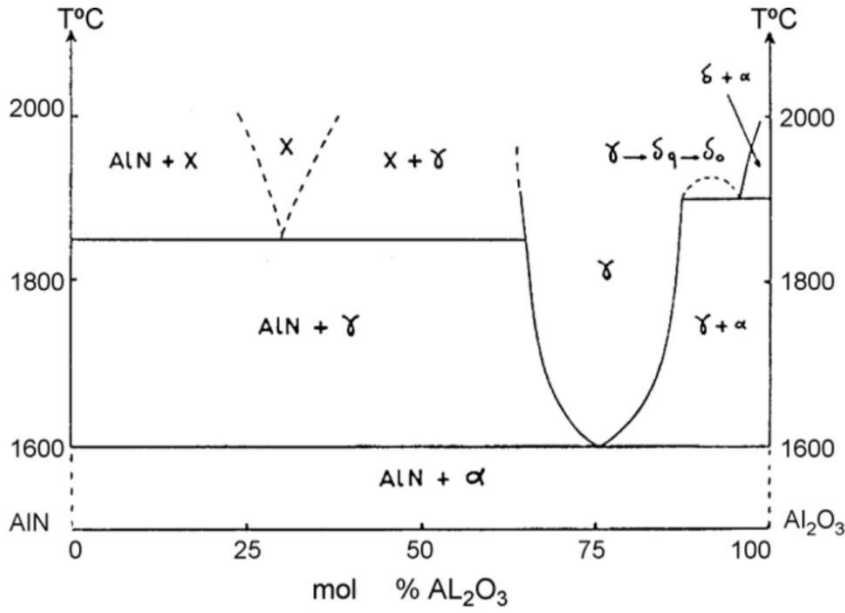
2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Alüminyum Oksinitrür (AlON)

Polikristal α - Al_2O_3 , anizotropik özellik gösterdiğinden dolayı transparanlık ve termal genleşme özellikleri bakımından zayıftır. Bu zayıflığı gidermek için α - Al_2O_3 'ün tek kristalli üretilmesi yada doğada saf haliyle bulunan safir olarak kullanılması gerekmektedir. Ancak, iki çözümde çok yüksek maliyetlere sahiptir. Bu nedenle, Al_2O_3 'e alternatif olarak, α - Al_2O_3 'ün yapısına azot sokularak AlON spinel fazı geliştirilmiştir [15]. AlON, Al_2O_3 -AlN sisteminde, $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{AlN}$ stokiometrik oranın veya molce %27-%44 AlN- Al_2O_3 karışımın getirdiği spinel bir fazdır. Al_2O_3 -AlN faz diyagramına bakıldığında, 1640°C 'nin altında, AlON fazı kararlı değildir, ayrıca 1850°C 'de Al_2O_3 -AlN karışım oranı molce %19-33 AlN aralığına genişlemektedir [12]. AlON seramiğinin oluşumunda bağ yapısı iyonikten kovalente doğru değişmektedir. Azotun, Al_2O_3 'teki oksijen ile yer değişikliği esnasında lokal yük dengesizliği oluşmaktadır ve bu dengesizlikten doğan kuvvet ile Al etrafındaki anyon koordinasyon sayısı 6'dan 4'e düşmektedir. Böylece, katyonlar oktahedral ve tetrahedral konumlara yerleşmektedir ve α - Al_2O_3 , spinel faza (MgAl_2O_4 -tip) dönüşmektedir [9].

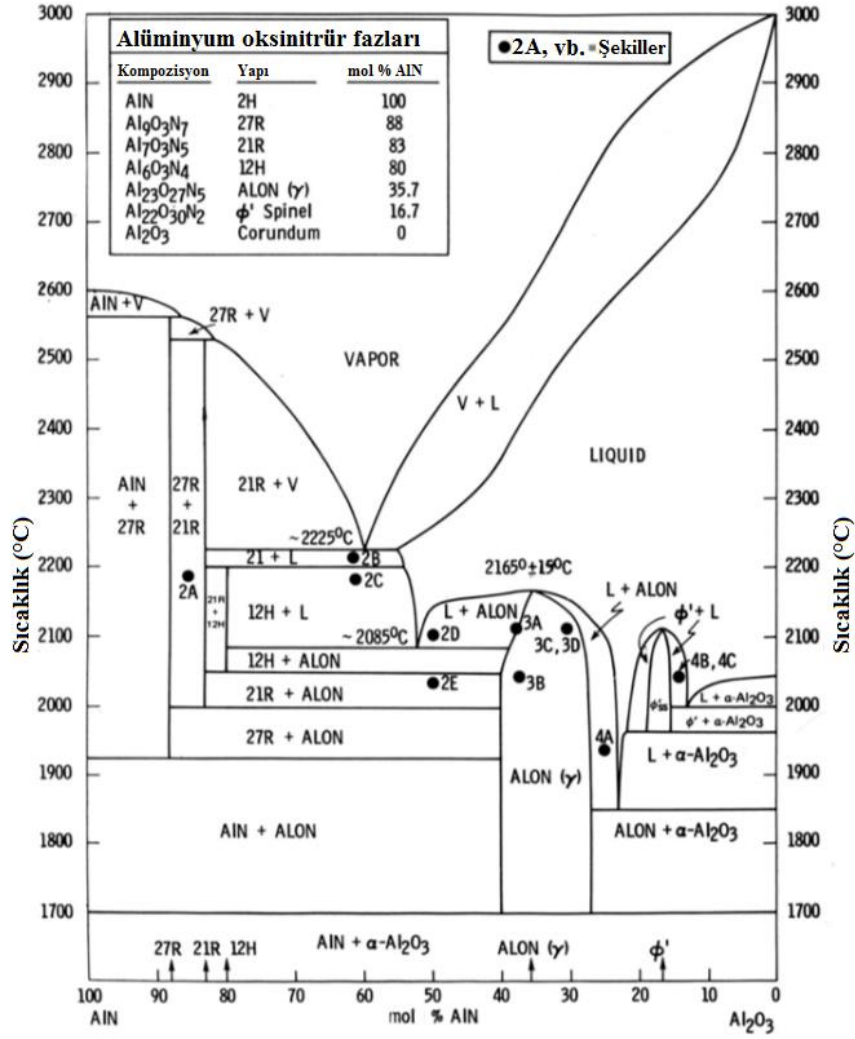
2.2 Al_2O_3 -AlN Faz Sistemi

1959 yılında Yamaguchi ve Yanagida tarafından yapılan çalışmada, spinel yapıya sahip yeni bir faz olan, AlON fazının var olabileceği ön görülmüştür [1]. Bu çalışmayı takiben yapılan çalışmalar sonucunda Şekil 2.1'de belirtilen ilk faz diyagramı Lejus tarafından tanımlanmıştır. Lejus, bu çalışmada 6 adet faz tanımlamıştır. γ -fazının 1600°C üzerinde oluşabileceğini ve bu sıcaklığın altında γ -fazının kararlı olmadığını bulmuştur [16].



Şekil 2.1 : Lejus tarafından oluşturulan Al_2O_3 -AlN sistemi 6 fazlı ilk faz diyagramı [16].

Sakai, tarafından yapılan çalışmada Denklem 2.1'deki reaksiyon sonucu kalan AlN'nin 1900 °C'nin üstünde 5 adet (2H^δ , 27R, 16H, 21R ve 12H) politiplere dönüştüğü [17], Gauckler ve Petzow tarafından yapılan çalışmada ise γ -AlON fazının 1700 °C'de molce %67-83 Al_2O_3 kompozisyonu aralığında, 2000 °C'de molce %50-86 Al_2O_3 kompozisyonu aralığında kararlı olduğu bulunmuştur [18]. Son olarak McCauley ve Corbin tarafından yapılan çalışmada Şekil 2.2'de gösterilen; kompozisyonun molce %50 ve %25 AlN'de , katı-gaz, sıvı-gaz, katı-sıvı dengelerinin olduğu ve katı-sıvı ötektik, kompozisyon ve sıcaklık olarak kararlı halde bulunan AlN politipimsi oksinitrürlerin (spinel γ -AlON, ϕ' -AlON) olduğu bir faz diyagramı oluşturulmuştur [4]. Ayrıca Al_2O_3 -AlN sistemindeki fazların özellikleri Tabary ve Servant tarafından yapılan bir çalışmada listelenmiştir [19]. Bu özellikler, Çizelge 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2 : Al₂O₃-AlN sistemi faz diyagramı [4].

İlk hesaplı faz diyagramı Kaufman [20] tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, ALON seramiğinin her sıcaklıkta termodinamik olarak kararlı olduğu iddia edilmektedir. Kaufman [20] ve Dorner [21] ve arkadaşları tarafından yapılan Gibbs Free Energy hesabının sonucu sırasıyla Denklem 2.2 ve Denklem 2.3’de gösterilmiştir [20,21].



$$\nabla_f G^0(Al_7O_9N) = -5.357.102 + 1052,215 \left(\frac{joule}{mol} \right) \quad (2.2)$$

$$\nabla_f G^0(Al_7O_9N) = -5.315.213,2 + 1054,520 \left(\frac{joule}{mol} \right) \quad (2.3)$$

Denklem 2.1’deki reaksiyonun Gibbs free energy değişimi sırasıyla Denklem 2.4 ve Denklem 2.5’de gösterildiği gibidir.

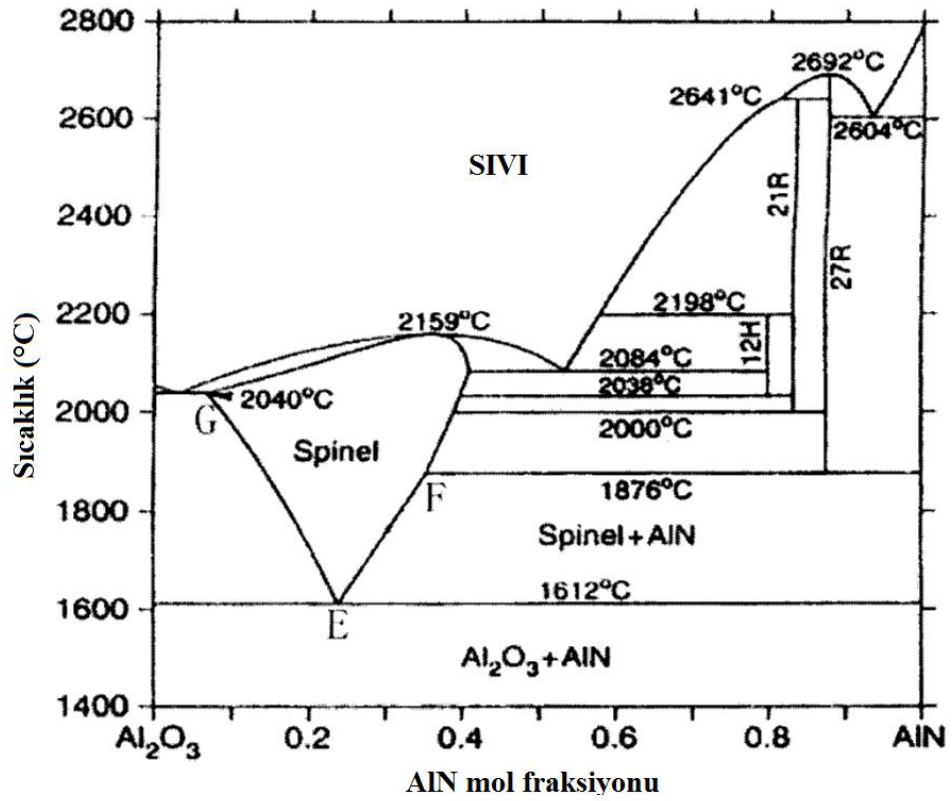
$$\nabla_f G^0(3) = -8755 - 4,403T(J) \quad (2.4)$$

$$\nabla_f G^0(3) = -32.382,3 - 17,29T(J) \quad (2.5)$$

Çizelge 2.1 : Al₂O₃-AlN sistemi fazlarının, kristal yapıları ve simetri grupları [19].

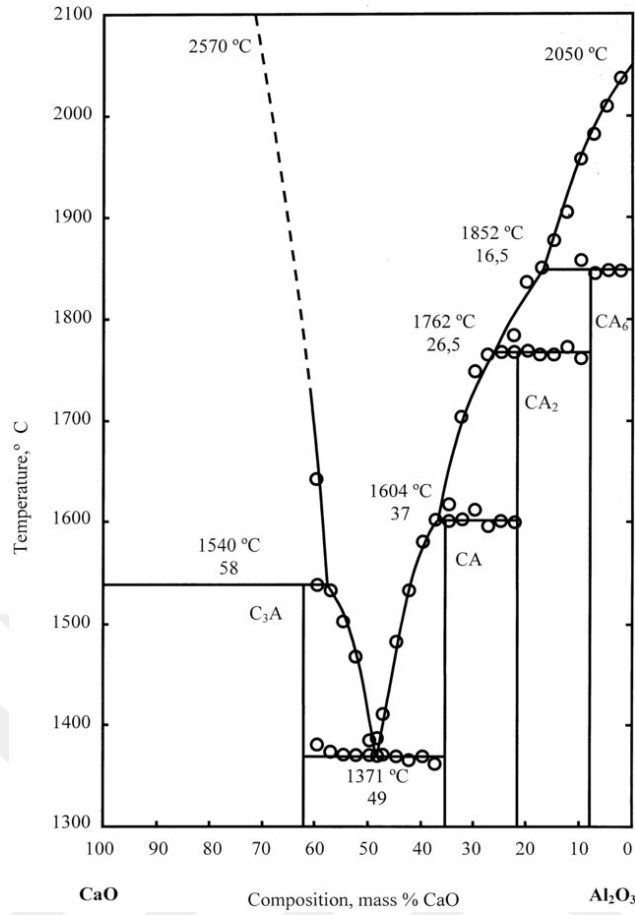
Faz	İçerik (mol %AlN)	Formül	Kristal Sistem	a (Å)	c (Å)	Simetri (Space group)	Referans
AlN _{2H}	100	-	Hekzagonal	3,1114	4,9792	P6 ₃ mc	Bu çalışma
2H _δ	~91	Al ₁₂ O ₃ N ₁₀	Hekzagonal	3,077	5,268	P6 ₃ mc	Sakai (1978)
20H	88,89	Al ₁₀ O ₃ N ₈	Hekzagonal	3,072	53,10	P6 ₃ mc	Bartram & Slack (1979)
27R	87,50	Al ₉ O ₃ N ₇	Hekzagonal	3,08	72,24	R-3m	Bartram & Slack (1979); bu
16H	85,71	Al ₈ O ₃ N ₆	Hekzagonal	3,059	43,072	P6 ₃ mc	çalışma Sakai (1978)
21R	83,33	Al ₇ O ₃ N ₅	Hekzagonal	3,045	57,204	R-3m	Sakai (1978); bu
12H	80,00	Al ₆ O ₃ N ₄	Hekzagonal	3,043	33,276	P6 ₃ mc	çalışma Sakai (1978); bu
Spinel γ	33-20	-	Kübik	7,95	-	Fd-3m	çalışma Lejus (1964); bu
Spinel φ'	10-20	-	-	-	-	-	çalışma Michel (1972); bu
Spinel δ	5-10	-	Quadratik	7,94	11,8	-	çalışma Lejus (1964); bu
Al ₂ O ₃ α	0	-	Hekzagonal	4,758	12,991	R-3c	çalışma National Bureau of Standarts (1959);

Denklem 2.2 ve Denklem 2.3 benzerlik (%1'den az) göstermesine rağmen Denklem 2.4 ve Denklem 2.5'de belirtilen Gibbs Free Energy değişimi oldukça farklıdır. Kaufman'a göre $\nabla_f G^0(3)$ her zaman 0'dan küçük olduğundan Al_7O_9N termodinamik olarak her sıcaklıkta karardır [22]. Diğer taraftan, Dorner ve arkadaşlarına göre Al_7O_9N , sadece 1873 K (2146 °C)'den yüksek sıcaklıklarda termodinamik olarak karardır [21]. Willems ve arkadaşları [23] tarafından yapılan çalışmada, deneysel sonuçlar Dorner ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ile aynı fikri savunmaktadır. Bütün hesaplamalar ve değerlendirmeler ile oluşturulan hesaplı faz diyagramı Şekil 2.3'de gösterilmektedir [24].



Şekil 2.3 : Al_2O_3 ve AlN hesaplı faz diyagramı 27R: $Al_9O_3N_7$ 21R: $Al_7O_3N_5$
12H: $Al_6O_3N_4$ [24].

$CaCO_3$ katkısı sinterleme sıcaklığında CaO ve CO_2 'e dönüşmektedir. CaO sıvı faz oluşturarak sinterlenebilirliği artırmaktadır. Şekil 2.4'te Al_2O_3 - CaO ikili denge faz diyagramı görülmektedir .



Şekil 2.4 : Al₂O₃-CaO ikili denge faz diyagramı [25].

2.3 ALON Seramiğinin Özellikleri

ALON; yüksek sertlik, elastik modül ve eğme mukavemeti ile alüminaya benzer yüksek mekanik özellikler göstermektedir. ALON seramiği, üstün mekanik ve optik özellikleri sayesinde, optik transparanlık ve mekanik zorlanma içeren bütün uygulamalarda yer bulmaktadır. ALON seramiğinin mekanik özellikleri [7,26,27], termodinamik özellikleri [5,22,23] ve optik özellikleri [28,30,35,36] ile ilgili birçok çalışmalar yapılmıştır. ALON seramiğinin özellikleri, farklı konsantrasyon ve prosesler sebebiyle farklılık gösterebilmektedir.

2.3.1 Mekanik özellikler

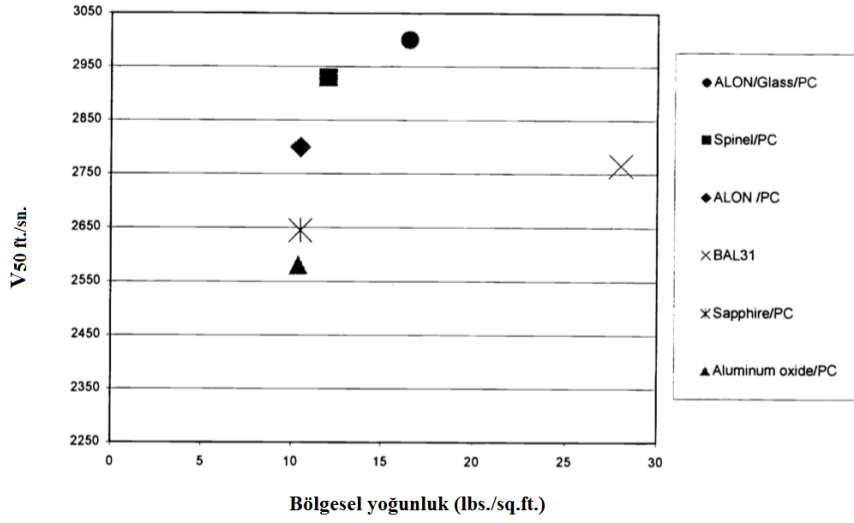
Al₂O₃ (alümina ve safir) darbeye karşı mukavemeti yüksek olması nedeni ile zırh malzemesi olarak sıkça kullanılmaktadır. Fakat, önceki bölümlerde belirtildiği gibi polikristalin Al₂O₃'ün anizotropik özellik göstermesinden dolayı optik özellikleri düşüktür. Bu nedenle, hem mekanik hem optik özellikleri yüksek polikristalin ALON seramiği üzerine ilgi artmıştır. ALON seramiği, bulunuşunun başlarında transparan zırh

malzemesi olarak kullanılan magnezyum floritin (MgF_2) alternatifi olarak geliştirilse, sonrasında, yüksek optik ve mekanik özellikleri sayesinde, hem MgF_2 'in hem safirin yerine kullanılmaya başlanmıştır. Çizelge 2.2'de AlON seramiği ile AD-99,5 Alümina seramiği arasındaki mekanik özellikler gösterilmiştir [26].

Çizelge 2.2 :AlON-AD-99,5 Al_2O_3 mekanik özellikleri [26].

	AD-99,5	AlON
Yoğunluk	3,89 g/cm ³	3,71 g/cm ³
E	372 GPa	323 GPa
G	152 GPa	130 GPa
ν	.22	.24
Tane Boyutu	17 μm	145 μm
Kırılma indisi	-	1,793 (0,589 μm 'de) 1,66 (4 μm 'de)
C^L	10,98 mm/ μs	10,13 mm/ μs
σ_{HEL}	6,0 GPa	10,3-10,6 GPa
$Y_0(\sigma_{HEL}'den)$	4,3 GPa	6,9-7,1 GPa
$Y_0(exp.'den)$	3,6-4,3 GPa	4,0-? GPa

AlON seramiği, balistik uygulamalarda hem safirden hem $MgAl_2O_4$ 'den daha başarılı konumdadır. Şekil 2.5'de AlON seramiğinin, balistik özellikleri bakımından diğer transparan zırh malzemeleri ile karşılaştırılması gösterilmiştir [27].

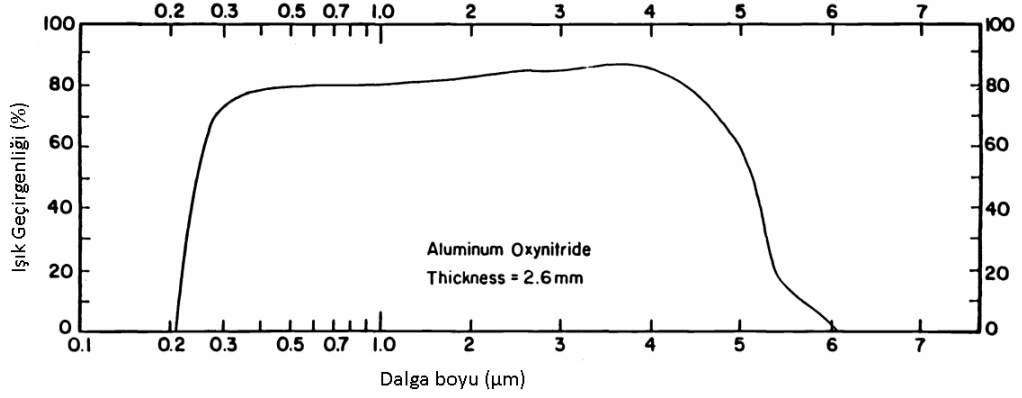


Şekil 2.5 : Transparan zırh malzemelerinin balistik performansları [27].

Patel ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, 4 nokta eğme testine göre ALON seramiğinin kırılma tokluğu 228 MPa ve Weibull modülü 8,7 olarak bulunmuştur. Ayrıca çatlak orjininde ve çevresindeki tanelerde klivaj kırılma, bu üçlü bölgenin ötesinde tanelerarası kırılma gözlenmiştir [27].

2.3.2 ALON seramiğinin optik özellikleri

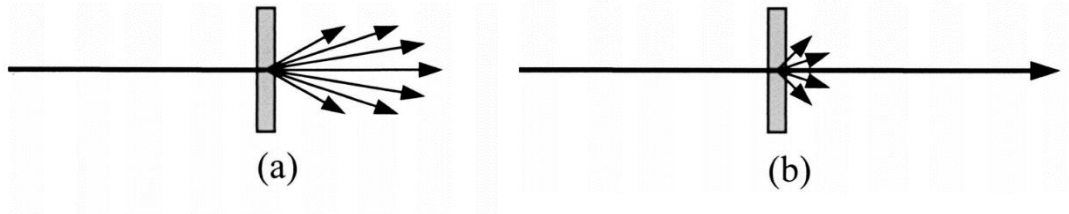
ALON seramiği, kübik (spinel) yapıda olduğundan, izotropik özellik gösterir. Bu özelliğinden dolayı, transparan özelliğe sahiptir. ALON seramiğinin transparanlık aralığı, ultraviyole dalga boylarından, kızılötesi dalga boylarına kadar (~0,25-5,2 mm) olan kısmı kapsamaktadır. Raytheon şirketinin ürettiği 2,6 mm kalınlığındaki numelerin ışık geçirgenliği Şekil 2.6'da gösterilmektedir [28].



Şekil 2.6 : AlON seramiğinin UV-IR arası spektrum boyunca doğrusal ışık geçirgenliği [28].

2.4 Transparanlık

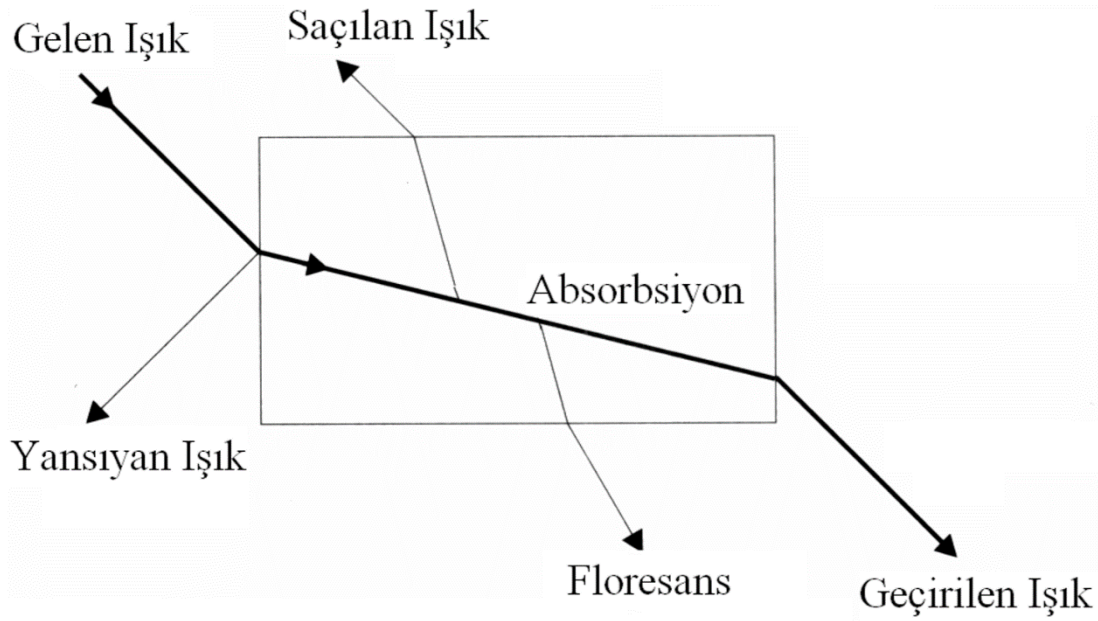
Transparanlık veya saydamlık bir malzemenin ışığı geçirebilme yeteneğidir. Saydam malzemeler, her iki taraftandan da açıkça arkasındaki objelerin görülmelerine olanak sağlamaktadır. Saydam malzemeler, gelen ışığı az miktarda dağıtır, yarı saydam malzemeler bir miktar dağıtır, saydam olmayan malzemeler fazla miktarda dağıtır. Bundan dolayı, saydam malzemelerin ışık geçirgenliği en yüksek, saydam olmayan malzemelerin ışık geçirgenliği en düşüktür. AlON seramiği, 0,230-5,0 μm dalga boyları arasında transparandır [29]. Şekil 2.7’de saydam malzeme ile yarı saydam malzeminin ışığı dağıtması şematize edilmiştir [30].



Şekil 2.7 : Işık geçirgenliğinin (a) yarı-saydam malzemelerde, (b) saydam malzemelerde davranışı [30].

2.4.1 Işık-cisim ilişkisi

Işık, bir cisimden veya ortamdan geçerken 3 farklı etkileşim yaşar. Bu etkileşimler; gelen ışığın, cisim yüzeyinden yansımaları (I_R), gelen ışığın cisim içinde absorpsiyonu (I_A) ve gelen ışığın cisim içinde saçılmasıdır (I_S). Şekil 2.8’de ve Denklem 2.6’da bu ilişkinin şeması gösterilmiş ve formülize edilmiştir [31].



Şekil 2.8 : Saydam bir malzeme ile gelen ışık arasındaki ilişki [30].

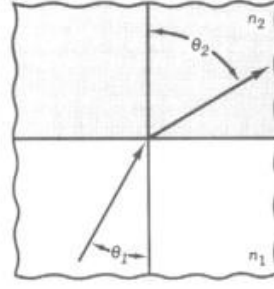
$$I_0 = I_R + I_A + I_S + I_T \quad (2.6)$$

Burada I_0 gelen ışık şiddeti, I_T geçirilen ışık şiddetini, I_R : yansıyan ışığı, I_A : absorpsiyonu ve I_S : saçılan ışığı temsil etmektedir.

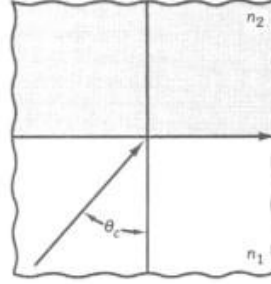
Işığın, kırılma indisleri farklı bir ortamdan, diğer bir ortama geçerken, ışığın sapma açısını gösteren ve Snell Kuralı olarak bilinen formül Denklem 2.7’de belirtilmektedir.

$$n_1 \cdot \sin \alpha_1 = n_2 \cdot \sin \alpha_2 \quad (2.7)$$

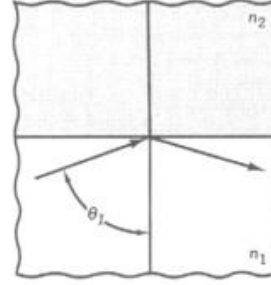
Ortamın kırılma indisi (n), ışığın hızının (c), malzeme içindeki hızına (v) oranıdır. n_1 ve α_1 geline ortamın kırılma indisi ve gelen ışığın normal ile yaptığı açıyı, n_2 ve α_2 ise gidilen ortamın kırılma indisi ve kırılan ışığın normal ile yaptığı açıyı ifade etmektedir. Işık, kırılma indisi yüksek bir ortamdan, kırılma indisi düşük bir ortama geçiş yapıyorsa, yüzey normalinden uzaklaşacak şekilde geçiş yapmaktadır. Bu durum gelen ışığın kritik açıdan küçük olması durumunda gerçekleşir. Gelen ışığın açısının kritik açıyla eşit olması durumunda, ışık yüzeye paralel olarak ilerler, büyük olması durumunda, diğer ortama geçemeyerek yüzeyden yansiyacak şekilde yoluna devam eder [31].



(A) Angle of incidence is less than critical angle.



(B) Angle of incidence equals critical angle.



(C) Total internal reflection; incident angle exceeds critical angle.

Şekil 2.9 : Gelen ışığın farklı ortamlara geçerken davranışları [31].

2.4.1.1 Yansım

Işığın yansıması (I_R) yüzeyde gerçekleştiğinden en büyük kaynağı yüzey kusurlarıdır. Yüzeyde pürüz arttıkça gelen ışık fazla miktarda yansımaktadır, bu nedenle transparanlık azalmaktadır. Yansıyan ışığın şiddeti, Denklem 2.8 ve Denklem 2.9'da belirtilen Fresnel eşitliği ile saptanmaktadır. Yüzey pürüzlülüğü, iyi bir parlatma ile azaltılabilmektedir [9].

$$R = (n_2 - n_1)^2 / (n_2 + n_1)^2 \quad (2.8)$$

$$R = 2R/1 + R \quad (2.9)$$

ALON seramiği için, 0,55 mm dalga boyunda ve havada ($n_H=1$) R değeri 1,785, r değeri 0,15'dir. Bu şartlarda doğrusal ışık geçirgenliği %85'tir [9].

2.4.1.2 Absorbsiyon

Band teorisine göre ışığın absorpsiyonu (I_A), gelen ışığın malzeme içindeyken elektronunun, valans bandından iletim bandına geçirilmesidir. Yalıtkan malzemelerde bant aralığı çok geniş olduğundan absorpsiyon olmaz. AlON seramiği yalıtkan bir malzemedir ve bant aralığı değeri 6,2 eV'dur. Bant aralığı değeri, UV-cut off ile tanımlanır ve bu değer AlON seramiği için 0,2 μm 'dir [9].

Lambert kuralına göre absorpsiyona uğrayan empürite ve hatalar band aralığında yeni bir enerji seviyesi oluşturarak transparanlığı düşürmektedir. Denklem 2.10'da bu ilişki gösterilmiştir [9].

$$I = I_0 \exp(-\alpha_a l) \quad (2.10)$$

I = Işığın cisimden ayrılma şiddeti

I_0 = Gelen ışığın şiddeti

l = Malzeme kalınlığı

α_a = Doğrusal absorpsiyon katsayısı

2.4.1.3 Saçılma

AlON seramiği çift-kırılım nedeniyle optik olarak ışığı saçmaz. Bu özellik, AlON seramiğinin, cam ve optik sistemlerde sinyal gürültüsünün az olmasını sağlamaktadır. Ancak yapıdaki tane sınırları, ikincil fazlar, kusurlar saçılmaya neden olmaktadır. Görünür ışık ve kızılötesi ışığa yakın dalga boylarında dominant kayıp saçılmadan kaynaklanmaktadır. Cisim içerisinde saçılma merkezleri sayısı arttıkça, cisimden ayrılan ışığın şiddeti düşmektedir. Bu nedenle, transparanlık azalmaktadır [29,31].

2.4.2 Transparanlığa etki eden mikroyapısal kaynaklar

Anizotropik malzemelerde, taneler rastgele yönlendiğinden ışık bir taneden diğerine her geçişinde kırılmaktadır. AlON seramiği kübik yapıda ve izotropik özelliğe sahip olduğundan bu durum geçerli değildir. Malzemedeki saçılma, yüzey pürüzlülüğünden, dislokasyonlardan, porozitelerden ve ikincil fazların ve kübik olmayan AlON kalıntı fazlarının varlığından kaynaklanmaktadır. [30].

2.4.2.1 Porozite kaynaklı ışık saçılması

ALON üretiminde por oluşumu kaçınılmazdır. Oluşan porlar ile malzeme arasındaki kırılma indisleri farkı çok yüksek olduğundan, porlara gelen ışık saçılıma uğramaktadır. Yüksek ışık geçirgenliğine sahip malzemeler için tolere edilebilir por miktarı % <0,05'tir. Bazı çalışmalara göre, ışık miktarındaki yoğunluğun azalmasında por miktarının etkisinin, tane sınırlarının etkisinden çok daha fazla olduğunu belirtmektedir [32,33,34].

Peelen ve Metselaar, yaptığı çalışmada The Mie teorisini kullanarak, saçılma katsayısının hesaplanabilir olduğunu göstermişlerdir . Por miktarının deneysel olarak hesaplanması Denklem 2.11'de gösterilmektedir. Bu çalışmada, alümina numunesinin dalga boyu ile ışık geçirgenliği arasındaki ilişkisi Şekil 2.10'da gösterilmektedir [35]. Geçen ışık miktarına por boyutunun etkisi ise Şekil 2.11'de gösterilmektedir [30].

$$V_p = (d_{Th} - d_{exp})/d_{Th} \quad (2.11)$$

V_p : Porozite

d_{Th} : Teorik yoğunluk

d_{exp} : Deneysel yoğunluk

ALON seramiği, yüksek toplam geçirgenliğe ama düşük hizasal ışık geçirgenliğine sahiptir. Denklem 2.12'de Beer-Lambert-Budworth denklemine göre doğrusal ışık geçirgenliği tanımlanmıştır (%85,4)[35].

$$T_1 = (1 - R)^2 \exp [-(\alpha + S_p + S_b)t] \quad (2.12)$$

T_1 : Doğrusal ışık geçirgenliği (in line transmittance)

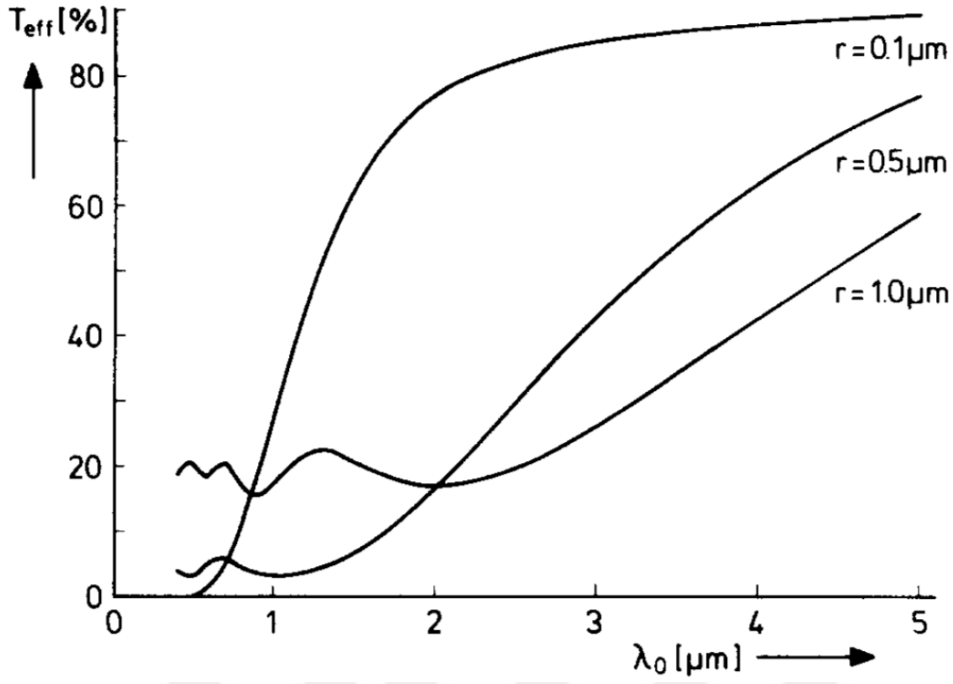
R : Yansıyan

α : Esas absorbsiyon katsayısı

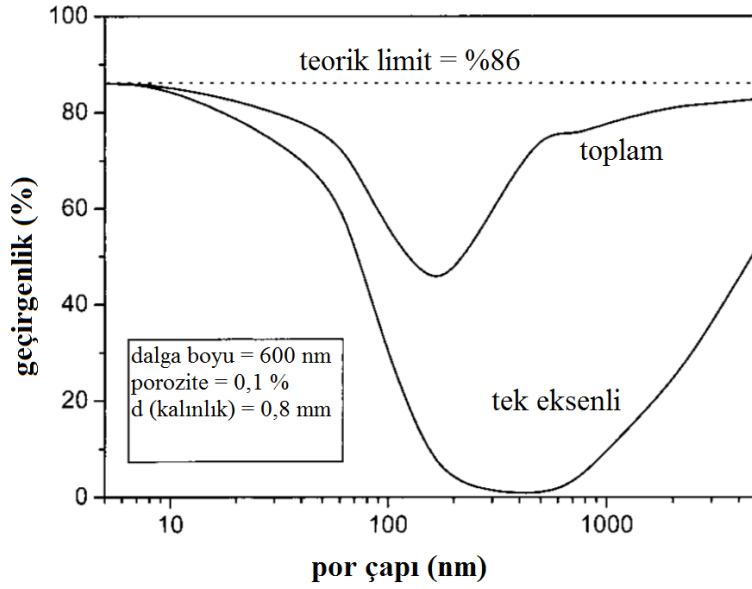
S_p : Saçılma katsayısı (ikincil fazlarla ilgili, por içerir)

S_b : Saçılma katsayısı (tane sınırı ile ilgili)

t : Kalınlık



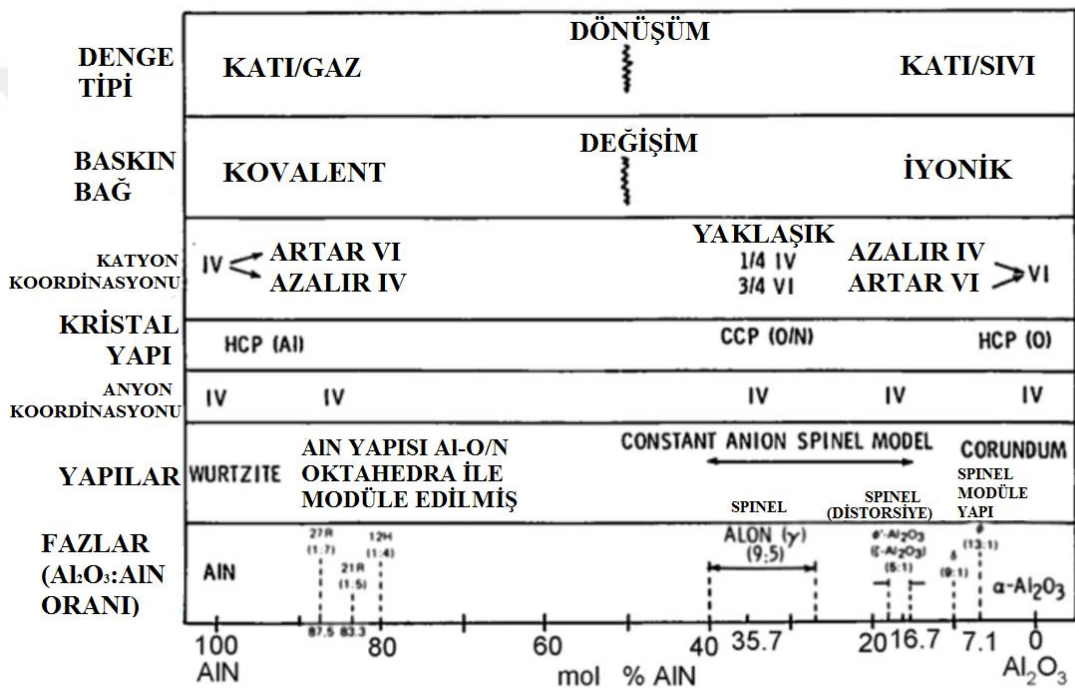
Şekil 2.10 : 0,5 mm kalınlık, %0,2 porozite değerlerine sahip Al_2O_3 numunesinin dalga boyu ile ışık geçirgenliği arasındaki ilişkisi [35].



Şekil 2.11 : 0,8 mm kalınlık, %0,1 porozite değerlerine sahip Al_2O_3 numunesinin 600 nm dalga boyundaki ışık geçirgenliği değerleri [30].

2.4.2.2 Tane boyutu ve kristal yapı kaynaklı ışık saçılması

AlON seramiğinin tane boyutu ve kristal yapısı onun transparanlık özelliklerini etkilemektedir. γ -AlON seramiğinin tane boyutu ve kristal yapısı, kimyasal kompozisyonu ve ikincil fazları tarafından belirlenmektedir [20]. Oksijenin AlN'ye veya azotun Al_2O_3 'e difüzyonu sonucu oluşan yük dengesizlikleri sonucu kristal yapı oluşmaktadır. Bu nedenle farklı kompozisyonda azot veya oksijen doğrudan kristal yapıyı etkilemektedir. Şekil 2.11'de, Al_2O_3 -AlN sisteminde kompozisyona bağlı kristal kimya değişimi gösterilmektedir [10].



Şekil 2.12 : Al_2O_3 -AlN sisteminin kristal kimyası [10].

Şekil 2.12'de görülen "Constant Anion Spinel Model" bölgesi AlON seramiği için kararlılık bölgesidir. Bu bölgede ideal kompozisyonun $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{AlN}$ olduğu McCauley tarafından belirtilmektedir. Bu model sonucu AlON'un genel formülü Denklem 2.13'de gösterilmiştir [32].

$$\text{Al}_{(64+x)/3} \square_{(8-x)/3} \text{O}_{32-x} \text{N}_x \quad (2.13)$$

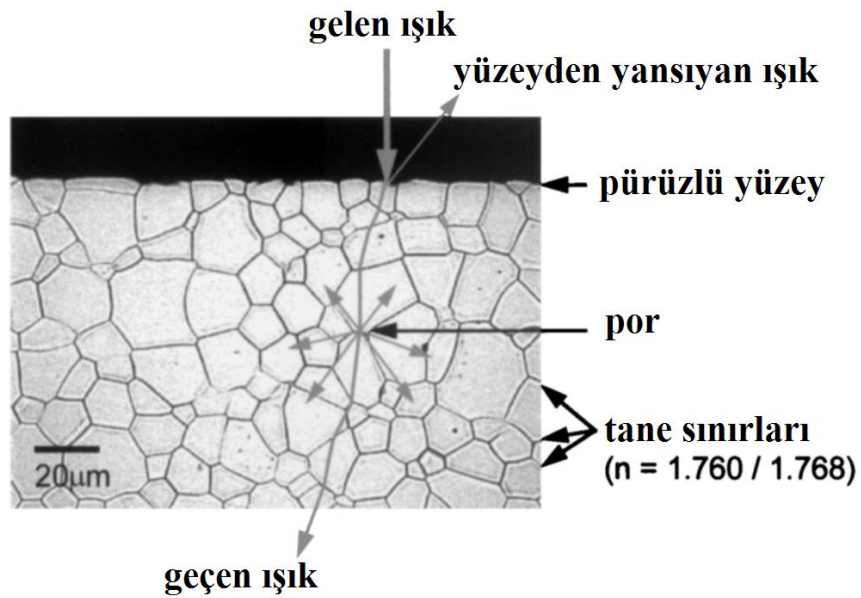
Yüksek tane boyutuna sahip malzemeler, daha az tane sınırı içermektedir. Tane sınırının azalması, ışığın her bir taneden, oryantasyonu ve kırılma indisi farklı diğer bir taneye geçerken saçılması ihtimalini düşürmektedir. AlON seramiği, kalsiyum

alüminat cam malzemesinin veya tek kristalli safirin aksine tane sınırları içerirler. Bu nedenle transparanlığın tam sağlanması için ince tane sınırları gerekmektedir [30].

2.4.2.3 Potansiyel diğer ışık saçılım sebepleri

Saçılma genel olarak tane sınırı ve pora, ayrıca yüzey parlatma ile düzeltilebilecek yüzey pürüzlülüğü gibi yüzey özelliklerine bağlıdır [35]. Bu bağlamda, ışığın saçılma davranışı Şekil 2.13’de gösterilmektedir. Potansiyel diğer saçılma sebepleri şunlardır [36].

- tane sınırlarındaki kompozisyon farkından kaynaklı kırılma indisi farkı, komşu tanelerindeki kompozisyon farkından kaynaklı kırılma indisi farkı,
- yapısal hataların (dislokasyonlar, ikizlenme, istif hataları) tane sınırlarında konumlanması,
- kübik yapıda olmayan ALON fazının veya alüminyum nitrürün inklüzyonu,
- yük altında şekil değişiminden kaynaklı kompozisyon değişiminin kırılma indisi farkı yaratması [35,36].



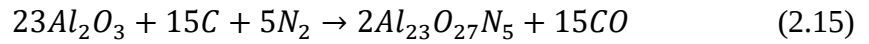
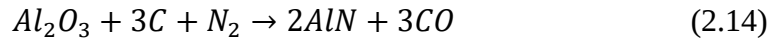
Şekil 2.13 : Tane sınırı, yüzey pürüzlülüğü ve por kaynaklı saçılma mekanizmaları [30].

2.5 AlON Seramiğinin Sentezi ve Üretim Yöntemleri

Transparan AlON seramiği, iki şekilde üretilmektedir. İlk yöntem, tek basamaklı ve eş zamanlı olarak gerçekleşen Al_2O_3 ve AlN tozlarının katı hal reaksiyonu ve çekilmesi (reaksiyon sinterleme). İkinci yöntem, AlON tozlarının sentezi, ardından tozların sinterlemesi ile iki kademeli prosesi içeren yöntemdir. AlON seramiği sentezi basamağında kullanılan yöntemler, karbotermal redüksiyon ve nitrürleme (CRN), alüminotermik redüksiyon (ARN) ve nitrürleme ve katı hal reaksiyonudur (SSR).[37]

AlON fazının oluşumu, 1650 °C'nin üstünde başlamaktadır, 1750 °C'nin altında oluşum hızı oldukça düşüktür ve 1800 °C'nin üstünde yoğunluk düşmeye başlamaktadır. Ayrıca, yaklaşık 2050 °C'de uyumsuz ergime (Al_2O_3 zengin kısım-sıvı, AlN zengin kısım-gaz) gerçekleşmektedir. Al_2O_3 ile AlN'nin reaksiyonu 1750 °C'de molce %1-10 AlN aralığında, 1800 °C'de molce %20-25 AlN aralığında, teorik yoğunluğa en yakın değerleri vermektedir [38].

AlON seramiğinin, karbotermal redüksiyon ve nitrürleme, sırasıyla Denklem 2.12 ve Denklem 2.13 de belirtilen reaksiyonlar gerçekleşecek şekilde, 1700 °C'nin üstünde gerçekleşmektedir [39].



AlON tozunun sentezi karbotermal redüksiyon ve nitrürleme (CRN) yöntemi ile 1920-2000 °C aralığında 8 saatten fazla sinterleme sürelerinde gerçekleşmektedir. Bu şartlar hem enerji hem zaman açısından oldukça maliyetlidir. AlON tozlarının sinterlenmesi, basınçsız sinterleme, sıcak presleme, sıcak izostatik presleme, mikrodalga sinterleme ve SPS ile gerçekleşmektedir. Ayrıca, son zamanlarda sol-gel ve kimyasal buhar fazdan çöktürme (CVD) gibi toz üretim teknikleri ile AlON üretimi üzerine çalışılmaktadır [39,40].

Çizelge 2.3 :Bilinen denkleşmemiş AlON fazı üretim reaksiyonları [8].

Eşitlikler	Gerekli Sıcaklık (°C)	Referanslar
$Al_2O_{3(k)} + AlN_{(k)} \rightarrow AlON_{(k)}$	≥ 1650	Goursat (1976)-Corbin (1982) McCauley (1979) Harnett (1981) Sakai (1978) Sakai (1982)-Yamaguchi (1959)
$Al_2O_{3(k)} + C_{(k)} + N_{2(g)} \rightarrow AlON_{(k)} + CO_{(g)}$	≥ 1700	Jung (1986)-Rafaniello (1981)
$Al_2O_{3(k)} + C_{(k)} + \text{hava} \rightarrow AlON_{(k)} + CO_{(g)}$	≥ 1700	Yamaguchi (1959) Filonenko (1957) Vert (1957)
$Al_2O_{3(k)} + Al_{(s)} + N_{2(g)} \rightarrow AlON_{(k)}$	> 1500	Michel (1966)
$Al_2O_{3(k)} + Al_{(s)} + \text{hava} \rightarrow AlON_{(k)}$	> 2045	Michel (1966) Collongues (1967) Michel (1972)
$Al_2O_{3(k)} + NH_{3(g)} + H_{2(g)} \rightarrow AlON_{(k)} + H_2O_{(?)}$	≥ 1650	Collongues (1967) Collongues (1962)
$Al_{(s)} + \text{hava} \rightarrow AlON_{(k)}$	~ 1500	Michel (1972)-Bouriannes (1974)
$AlCl_{3(g)} + CO_{2(g)} + NH_{3(g)} + N_{2(g)} \rightarrow$	900	Irene (1975) Silvestri (1975)

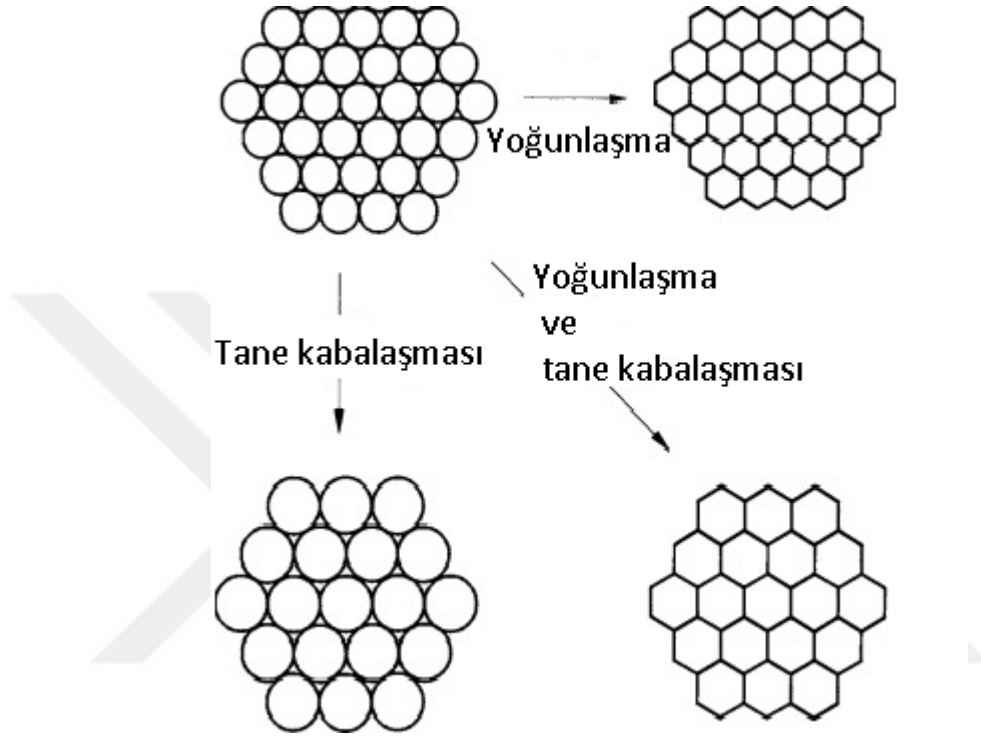
2.6 Sinterleme

Sinterleme, metal ve/veya seramik bileşenlerin termal enerji uygulanarak yoğunluk kontrollü malzemeler üretilmesini sağlayan bir yöntem olarak tanımlanmaktadır. Sinterleme, insanlık tarihinin çok eski zamanlarından çömlek yapımına dayanmaktadır. 1940'lı yılların ardından, sinterleme tekniği toz metalürjisi adı altında önemli gelişmeler yaşamıştır [41].

Sinterleme ile üretimde asıl amaç, sinterleme parametrelerini düzenleyerek, kontrol edilebilir mikroyapıya sahip parçalar elde etmektir. Mikroyapı özellikleri, tane boyutu ve ikincil fazlar ve porların dağılımı ve boyutlarıdır [41].

2.6.1 Sinterleme mekanizmaları

Sinterleme için sürükleyici kuvvet toplam arayüzey enerjisinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Termal enerji ile meydana gelen yoğunlaşma ile ara yüzey enerjisi, tane kabalaşması ile taneler arası alan değişkenlik gösterir. Şekil 2.14’de bu değişim şematik olarak gösterilmektedir [41].



Şekil 2.14 : Sinterleme esnasındaki temel sürükleyici kuvvetler [41].

Temel olarak sinterleme mekanizmaları katı faz sinterlemesi ve sıvı faz sinterlemesi olarak iki kısımda incelenmektedir. Sıvı faz sinterlemesi, katı faz sinterlemesine göre daha kolay mikroyapı kontrolü ve daha ekonomik olmasını sağlamaktadır, ancak mekanik özelliklerin düşmesine neden olmaktadır [41].

2.6.2 Katı faz sinterlemesi

Katı faz sinterlemesi, sinterleme işlemine tabii tutulan tozlardan hiçbirinin ergimeden gerçekleştiği bir sinterleme mekanizmasıdır. Yoğunlaşma, atomik difüzyon ile katı-gaz ara yüzeyden, katı-katı ara yüzey oluşturacak şekilde (boyun oluşumu) yeniden şekillenmesi ile sağlanır. Son şekile ulaşıldıktan sonra porlar tane sınırlarından yapıdan uzaklaştırılır. Bu işlemde, sürükleyici kuvvet taneler termal enerji ile sağlanan atomik difüzyondur [42].

2.6.3 Sıvı faz sinterlemesi

Sıvı faz sinterleme mekanizması, sinterlenen toz karışımından, bir veya daha fazla bileşenin sıvı faza geçmesiyle yoğunlaşmanın sağlandığı bir yöntemdir. Katı faz sinterlemeden en büyük farkı, sıvı fazda kütle taşınımının yüksek olmasından kaynaklı sinterlemenin hızlı olmasıdır. Ayrıca, sıvı fazın oluşmasından kaynaklı kapiler etkinin oluşmasıyla partiküllerin bir araya gelmesi sağlanarak sinterleme kolaylaşır. Sıvı faz sinterlemesi sıvı akışının sağladığı kapiler etki ile partiküllerin hizalanması, çözünme ve çökme, katı faz sinterlenmesi aşamalarından oluşmaktadır [43].

2.7 Basınçsız Sinterleme

Basınçsız sinterleme ile AlON seramiğinin üretimi, diğer yöntemlere kıyasla daha büyük ve karmaşık parçaların üretimi için elverişli bir yöntemdir. Bu proseste önceden yüksek basınç ile şekil verilmiş tozların, yüksek sıcaklık ve sinterleme sürelerinde üretimi basınçsız olarak gerçekleşmektedir. İşlem karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemi ile üretilmiş AlON tozu ile olduğu gibi alüminyum tozunun nitrürlenmesi (AlN) ve α -Al₂O₃ tozu kullanarak reaktif sinterleme metodu ile de gerçekleştirilmektedir [44,45].

Elde edilen AlON seramiğinin, karbotermal redüksiyon ve nitrasyon metodu, bimodel tane boyutu dağılımına sahip olacak şekilde gerçekleştirilirse, AlON seramiğinin özelliklerine pozitif katkı sağlamaktadır. Tozlar, azot atmosferinde (1,5 L/dk) ve karbon potada sinterlenerek, ayrıca sinterleme sonrası tavlama ısı işlemi yapılarak, bimodel tane boyutu elde edilmektedir. [46].

Min J.H. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada AlON seramiği MgO ve Y₂O₃ katkıları kullanarak 2 aşamalı basınçsız sinterleme yöntemi ile üretilmiştir. [45]. Birinci aşamadaki deneyler 1610-1650 °C aralığında 10 saat sinterleme süresinde, ikinci aşamadaki deneyler 1940-1990 °C aralığında 2.5 saat sinterleme süresinde azot atmosferlerinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda, birinci aşamada 1610-1630 °C sıcaklığı arasında, artan sıcaklığın por oluşumunu engellediği, ancak 1630 °C'den yüksek sıcaklıklarda por olumu gözlenmiştir. İkinci aşamada, artan sıcaklığın tane boyutunu artırdığı gözlenmiştir, ancak en yüksek rölatif yoğunluk 1940 °C'de elde edilmiştir. 1630 °C ilk aşama, 1940 °C ikinci aşama sinterleme sıcaklığına sahip numunede 437 MPa eğme mukavemeti, 18,23 GPa sertlik ve 2,60

MPa.m^{1/2} kırılma tokluğu değerlerine sahiptir. Ayrıca bu numunede en yüksek, 632 nm dalga boyunda %84,7 ışık geçirgenliğine değerine ulaşılmıştır [45].(Beer lambert denkleminde göre teorik ışık geçirgenliği %85,4)

Su M. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada AlON seramiği, Al metalinin nitrülenmesi ile elde edilen AlN ve Al₂O₃ ile basınçsız sinterleme yöntemi ile reaktif sinterleme yöntemi ile üretilmiştir. AlN sentezi için; Al tozu, AlON fazında molce %27 AlN olacak şekilde tartılmıştır, ardından etil alkol ortamında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra 80 °C’de 3 saat vakum ile kurutulmuştur. Al tozu, BN potada, 1750 °C’de, sabit akımlı N₂ atmosferinde 3 saat bekletilmiştir. Sentezlenen AlN ve ticari Al₂O₃ ile ağırlıkça %0,1 MgO, %0,08 Y₂O₃ ve %0,025 La₂O₃ karıştırılmıştır ve etil alkol ortamında 250 rpm devirde 24 saat bilyalı değirmende öğütülmüştür. Daha sonra 80 °C fırında toz çamuru kurutulmuştur. Kurutulan toz karışımı, 150 mesh elekten geçirilmiştir ve 3 inc (7,62 cm) çapında 4 mm kalınlığında peletler haline getirilmiştir. Peletler 200 MPa basınçta CIP ile preslenmiştir ve oluşan parça 1950 °C, 12 saat, azot atmosferinde basınçsız sinterlenmiştir. Sonuç olarak 2 mm’lik numunelerde 400 nm dalga boyundan sonra %77,1’den fazla ışık geçirgenliği, 1100 nm dalga boyunda %80,6 ışık geçirgenliği değerleri sağlanmıştır. Ayrıca, bu numunelerde, AlON seramiğinin tane boyutu 10-30 µm aralığında değişkenlik göstermektedir [47].

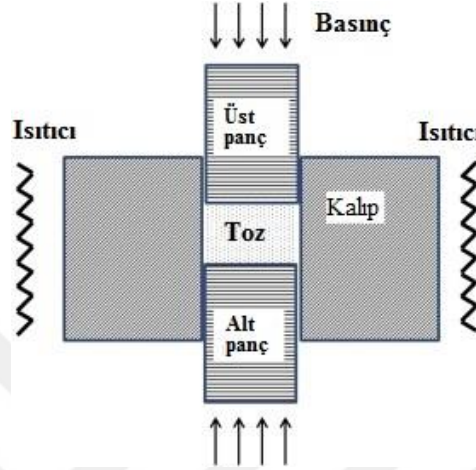
2.8 Basınç Yardımlı Sinterleme

2.8.1 Sıcak pres (HP)

Sıcak presleme yüksek basınç, yüksek sıcaklık ve düşük deformasyon hızı ile yoğun ve kompakt malzemelerin üretildiği bir yöntemdir. Sıcak pres yönteminde yoğunlaşma; basınç ve sıcaklık etkisiyle tanelerin düzenlenmesi, plastik deformasyon, tane sınırı difüzyonu ve porların giderilmesi ile sağlanmaktadır.

Sıcak presleme teknikleri endüksiyon ile ısıtma, direkt sıcak presleme ve dolaylı (direnç) ısıtma olmak üzere 3 tanedir. Endüksiyon ile ısıtma tekniğinde ısı, yüksek frekanslı elektromanyetik alanın termal ve elektriksel iletken kalıba uygulanması sağlanmaktadır. Direkt sıcak presleme tekniğinde (SPS tekniğinin ilkel hali gibi), elektrik akımı doğrudan kalıba verilerek oluşan ısı ile sinterleme yapılmaktadır. Bu teknikte, ısıtma hızı daha gelişmiş olduğundan daha düşük sıcaklıklarda tam yoğunluk

sağlandığı için diğer tekniklere göre daha verimlidir. İndirekt ısıtmada ise sinterlenmesi istenen tozlar kalıba yerleştirilmektedir ve bu kalıp bir ısıtma odasında, vakum altında ve kontrollü bir atmosferde ısıtılmaktadır. Bu tekniklerin içinde uygulanması en kolay yöntem direnç ile ısıtmadır. Şekil 2.15’de sıcak preslemenin şematiği gösterilmektedir [48].



Şekil 2.15 : Sıcak presleme yöntemi [48].

Sıcak presleme yöntemi, belirtilen ısı kaynakları kullanılarak ve basıncın hidrolik sisteme bağlı üst ve alt pançlarının bağıl hareketi ile sağlandığı bir sinterleme prosesidir. Kalıp seçimi önem arz etmektedir, kalıbın, uygulanan basınca dayanması ve kalıba konulan toz ile reaksiyona girmemesi beklenmektedir. Sıcak presin en büyük dezavantajı bu şartlara uygun (genellikle grafit) kalıpların pahalı ve kısa ömürlü olmasıdır. Fakat, yüksek kalitede başlangıç tozları gerektirmemesi, porların kolaylıkla giderilmesi, daha düşük sıcaklıklarda sıkılaştırmanın sağlanması (bu nedenle de tane büyümesi ve ikincil tekrar kristalleşme görülmemesi) ve kovalent bağlı malzemelerin (B_4C , SiC , Si_3N_4 gibi) sinterlemeye katkı sağlayan malzemeler kullanılmadan sıkılaştırılabilmesi en büyük avantajlarıdır [49].

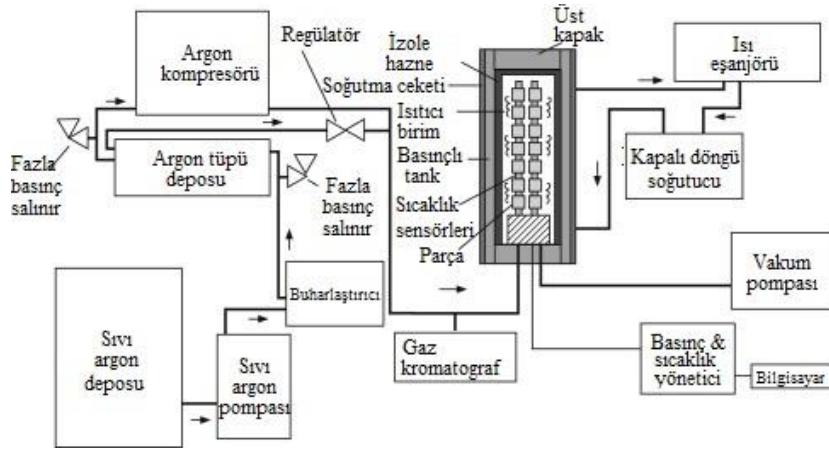
Xue J. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, AlON seramiği, $1900\text{ }^{\circ}C$ 'nin altında reaktif sinterleme yöntemiyle sıcak presleme ile üretilmiştir. Molce %67,5 Al_2O_3 , %33,5 AlN ve ağırlıkça %0,5 Y_2O_3 karıştırılmıştır, 12 saat bilyalı öğütücüde harmanlanmıştır, daha sonra alkolün uçması için $80\text{ }^{\circ}C$ 'de kurutulmuştur. Tamamen kuruyan toz karışımı, elendikten sonra doğrudan grafit kalıba yerleştirilmiştir. $1800\text{ }^{\circ}C$, $1850\text{ }^{\circ}C$ ve $1900\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıklarında, 120 dakika, 20 MPa ve 1 atm N_2 atmosferinde, sıcak pres ile AlON seramiği üretilmiştir. Sonuç olarak maksimum 3,69

g/cm³ (bütün sonuçlar >3,65 g/cm³) yoğunluk, 15,00 GPa sertlik ve 3,00 MPa.m^{1/2} kırılma tokluğu değerleri elde edilmiştir (mekanik özellikler sıcaklık arttıkça gelişmiştir). [50].

Tsabit M.A. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, sıcak pres ve basınçsız sinterleme yöntemini içeren 2 aşamalı hibrid proseste, sıcak pres parametrelerinin, AlON seramiğinin mikroyapı, mekanik ve optik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada molar oranı 9:2,503 Al₂O₃ ve AlN'nin yanında kütlece %0,1'lik Pr₂O₃ başlangıç toz karışımı olarak kullanılmıştır. AlON seramiği, toz karışımı sırasıyla karıştırılıp, kurutulup, peletler haline getirilip, BN ile kaplandıktan sonra 1,2 ve 3 saatlerde 1500 °C 'de 20 MPa azot atmosferinde sıcak presleme yapılmıştır. Sıcak preslemenin ardından, 1940 °C 'de 2 atm azot atmosferinde 10 saat basınçsız sinterleme ile üretilmiştir. Elde edilen numunelerde ortalama tane boyutu 131-154 µm mertebesindedir. Işık geçirgenlikleri ise 632nm dalga boyunda, 1,2 ve 3 saat sıcak preslenen numunelerde sırasıyla %76, %79 ve %80'dir. Numunelerde ortalama mekanik özellikler; 350 MPa eğme mukavemeti, 15 GPa sertlik ve 1,8 MPa.m^{1/2} kırılma tokluğu olarak ölçülmüştür [51].

2.8.2 Sıcak izostatik presleme (HIP)

Transparan seramiklerin tam yoğun bir yapıda olması gerekmektedir, çünkü porlar gelen ışığı saçmaktadır ve malzemenin transparanlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu porların eliminasyonu için işlem yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir, ancak yüksek sıcaklıkta mekanik özellikleri olumsuz etkileyen tane kabalaşması meydana gelmektedir. Sıcak izostatik presleme yöntemi tanelerin büyümesini azaltan bir yöntemdir. Sıcak izostatik presleme yüksek yoğunluk gerektiren uygulamalarda ve tek eksenli basınçla (sıcak pres) şekil verilemeyecek parçaların üretiminde kullanılır. Bu prosesin en büyük dezavantajı ise üretim elemanlarının kompleks olması ve geleneksel sinterleme yöntemiyle ardışık sıkılaştırmadan daha pahalı bir proses olmasıdır [52]. Şekil 2.16'da sıcak izostatik preslemenin şematiği gösterilmektedir.



Şekil 2.16 : Sıcak izostatik presleme yöntemi [53].

Sıcak izostatik presleme, tozların üretiminde basınç ve sıcaklığın eş zamanlı olarak kullanıldığı bir üretim yöntemidir. Tozlar, basınçla deforme olabilen bir kap içerisinde, genellikle grafitten yapılmış dirençler ile yüksek sıcaklığa ulaştırılarak yoğunlaştırılır. Zarflama malzemesi, yüksek sıcaklıkta viskozitesi azaldığından, 3 eksenli basınç ile şekil vermek amacıyla tozlarla beraber deforme olmaktadır [53].

Zarflama malzemesi için en kritik özellik, sinterleme sıcaklığında basıncı absorbe etmeden parçaya iletebilmesidir. En sık kullanılan kap malzemeleri; camlar, paslanmaz çelik, çelik, titanyum, tantalyumdur [49].

Sıcak izostatik preste, zarflama malzemesinin, basınç tankının dışında ısıtılıp sisteme yüklenmesi, ardından istenilen sıcaklık ve basınç değerine çıkılması (sıcak yükleme modu) veya zarflama malzemesinin oda sıcaklığında basınç tankına yerleştirilerek istenilen sıcaklığa ve basınca ulaşılması olmak üzere 2 tekniği vardır. Bu tekniklerden herhangi biri seçildikten sonra 20-300 MPa basınç, 500-2000 °C sıcaklık değerleri aralığında üretim yapılabilmektedir [53].

Feng ve arkadaşları yaptığı çalışmada AlON seramiğini, SiO₂ katkısı kullanarak sıcak izostatik presleme yöntemi ile üretmişlerdir. Bu çalışmada ağırlıkça %0,15-0,25-0,35-0,45-0,55 SiO₂ içeren AlON tozları CRN yöntemiyle üretilmiştir. Kurutulan tozlara, 1800 °C sıcaklığında 1 atm azot atmosferinde 4 saat ön sinterleme yapılmış, ardından 1880 °C sıcaklığında 200 MPa basınçta, yüksek safiyetli argon atmosferinde, 2 saat sıcak izostatik presleme yapılmıştır. Deneyler sonucunda SiO₂'nin verimli bir katkı olduğu ve optik özelliklerinin SiO₂'nin konsantrasyonuna bağlı olmadığı bulunmuştur. Ayrıca, SiO₂'nin mekanik özellikleri geliştirdiği belirtilmiştir. En yüksek geçirgenlik

değeri, 3 mm kalınlığındaki bütün AlON numulerinde 2000 nm dalga boyunda %86 olarak bulunmuştur [54].

Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada katkı miktarı (ağırlıkça %0,2-0,9 SiO₂), ön sinterleme (1880 °C-1970 °C, 4 saat, N₂ atmosferi), sıcak izostatik presleme (1780 °C-1810 °C, 3 saat, Ar atmosferi) ve tavlama parametreleri (1650 °C-1910 °C 4 saat, N₂ atmosferi) incelenmiştir. AlON tozları, CRN yöntemi ile sentezlendikten sonra, soğuk presleme ile peletler haline getirilmiş, ardından ön sinterleme ve sıcak izostatik presleme aşamalarından geçerek AlON seramiğini oluşturmuştur. Bazı AlON seramikleri 1650 °C-1910 °C aralıklarında tavlama işlemine tutulmuştur. SiO₂ miktarının ağırlıkça %0,2'den %0,9'a çıkması, ön sinterlemede por miktarını artırmaktadır. Bu nedenle, katkı miktarının optimum olduğu seviye ağırlıkça %0,5 SiO₂ olduğu görülmüştür. Ayrıca, ön sinterleme sıcaklığının 1880 °C'den 1970 °C'ye çıkması ve sinterleme süresinin artmasıyla, ortalama tane boyutunu 11µm'den 35 µm'ye çıktığı, bu durumda ön sinterleme sıcaklığının por oluşumunu önemli derecede etkilediği gözlenmiştir. 1910 °C'de 4 saat ön sinterlenen, ağırlıkça %0,5 SiO₂ içeren ve 1810 °C'de 3 saat sıcak izostatik presleme ile üretilen numunede 600 nm'de %84,4 2000 nm'de %85,8 ışık geçirgenliği değerleri ölçülmüştür. Son olarak tavlamanın ışık geçirgenliğini düşürdüğü ancak kalıntı gerilmeleri azalttığı gözlenmiştir.[55]

2.8.3 Spark plazma sinterleme (SPS)

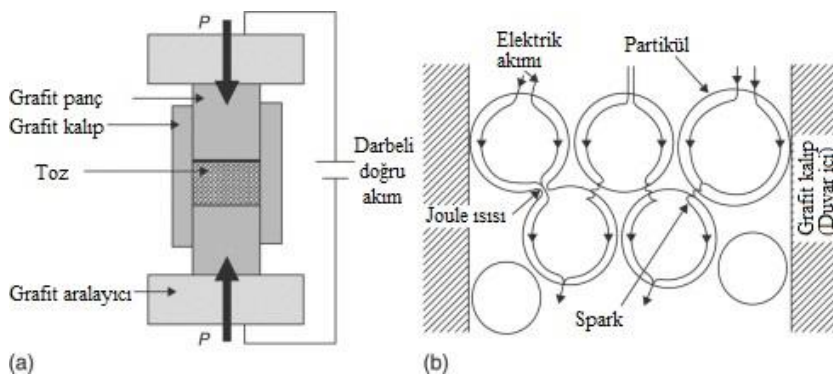
Yeni teknoloji ve yüksek hızlı sinterleme yöntemi olan spark plazma sinterleme yöntemi, metallere elektriksel iletkenliğe sahip olmayan seramiklere kadar çeşitli malzemelere uygulanabilir. Bu yeni metodun önemli avantajları, yaklaşık bütün malzemelere uygulanabilmesi, grafit kalıp ile parçanın şeklinin kontrol edilebilmesi ve küçük ve orta boyutlu parçalarda enerjiyi oldukça verimli kullanmasıdır [56]. Bu sinterleme tekniği, basınçsız sinterleme, sıcak presleme, sıcak izostatik presleme gibi geleneksel sinterleme yöntemleri göre %20 ile %33 arasında daha düşük enerji tüketimi ile hem yüksek hızlı konsolidasyon hem enerji kazanımı sağlamaktadır [57].

SPS sistemi ilk olarak spark sinterleme (SS) adıyla 1962 yılında Dr. Kiyoshi tarafından Japonya'da icat edilmiştir. İkinci jenerasyon SPS sistemi, plazma aktiveleştirilmiş sinterleme (PAS) olarak Inoue-Japax Research Inc. tarafından 1986 yılında , ardından 1990 yıllarının başında üçüncü jenerasyon, 2000 yıllarının başında dördüncü jenerasyon, 2010 yıllarının başlarında ise beşinci jenerasyon SPS yöntemleri; hem

geniş parçaların üretimini sağlayabilmesi hem de fonsiyonelliği, tekrarlanabilirliği ve üretilebilirliği açısından geliştirilmiştir [57].

Sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme gibi basınç kullanılan yöntemler, geleneksel sinterleme yöntemlerine göre sinterleme sıcaklığının 200-400 K düşmesini ve sinterleme süresinin azalmasını sağlamaktadır. Benzer durum elektrik akımı veya elektrik alan kullanıldığında da görülmektedir. Bu yöntem modern çalışmalarda ECAS (elektrik akımı yardımlı sinterleme) olarak adlandırılmaktadır. SPS yöntemi, yüksek elektrik akımının (1000-8000 A), yüksek basıncın (~100 MPa), yüksek sıcaklığın (~2400 °C) ve yüksek ısıtma hızının (~1000 K/dk) birleştirildiği bir sinterleme yöntemidir [58].

SPS yöntemi, hızlı sinterleme sağlamak için yüksek kesikli doğru akımdan ve tek eksenli basınçtan yararlanmaktadır. SPS prensibi ve mekanizması Şekil 2.17’de gösterilmiştir. İlk olarak, başlangıç tozları grafit veya metalik kalıba yerleştirilir. Tozlar, kesikli doğru akımın kalıptan ve tozlardan (sadece iletkenlerde) geçirilmesi ile oluşan spark kıvılcımları ile ısınmakta ve aktif hale gelmekte, kesin bir aktivasyon sınırına geldikten sonra, tozların konsolidasyonu için basınç uygulanmaktadır. SPS prosesi çok yüksek ısıtma hızına (1000 °C/dk) sahip olduğundan yüksek termal gradyana sahiptir. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda yüzey difüzyonu kütle taşınımını domine etmektedir. Bu durum, numunenin tane büyümesini engellemektedir ve sinterlenme kabiliyetini artırmaktadır [58].

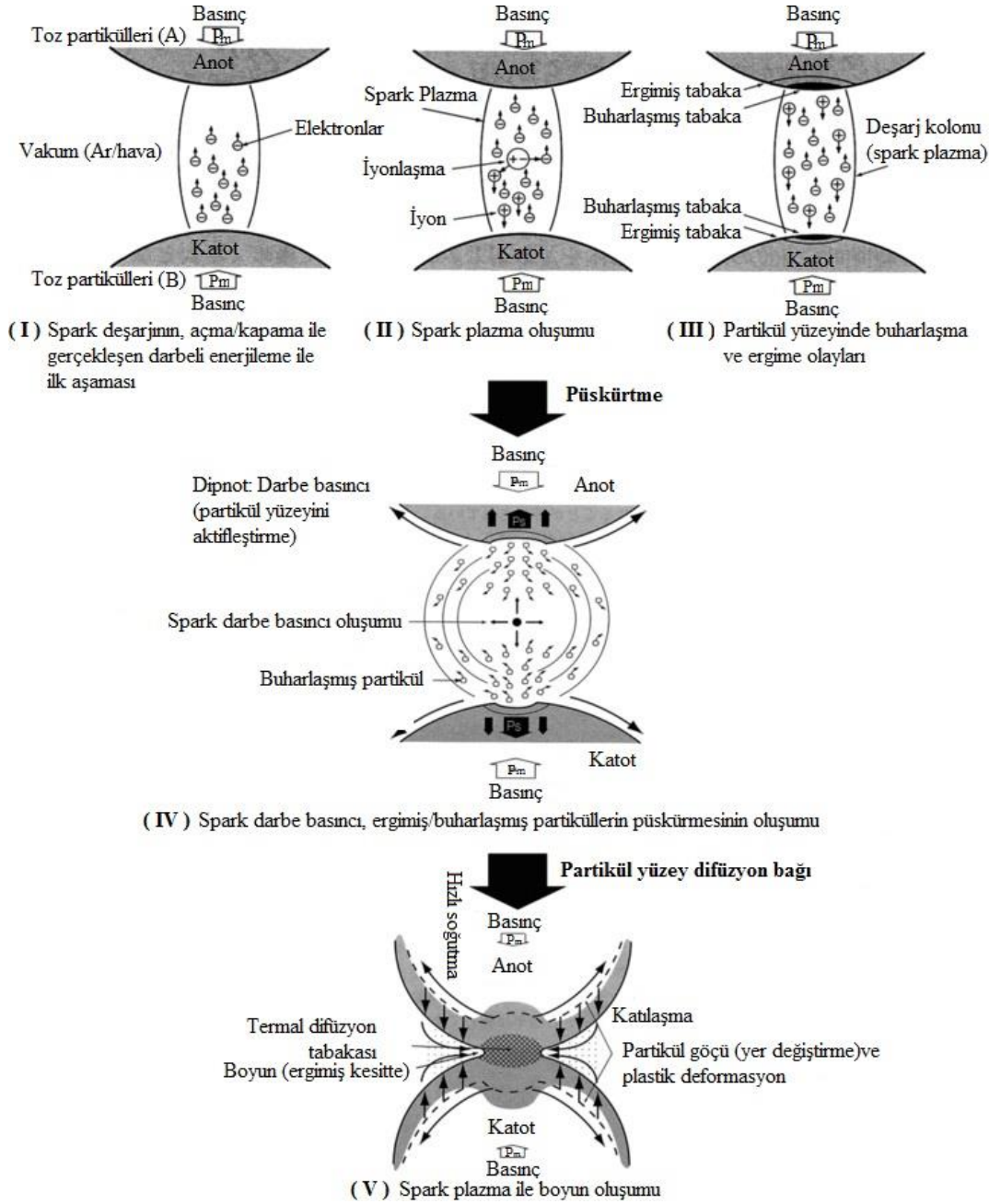


Şekil 2.17 : SPS yöntemi şematiği (a) ve mekanizması (b) [58].

Sinterlemenin erken evresinde, tanelerin birleştiği noktada spark boşaltıldığında lokal olarak yüksek sıcaklık hali (10000 °C sıcaklığına kadar) oluşmaktadır. Bu durum, toz tanelerinin yüzeyinde buharlaşma ve ergime oluşturarak boyun verme denilen durumu gerçekleştirir. Şekil 2.18’de boyun verme işleminin şematiği gösterilmektedir.

SPS yönteminin geleneksel sinterleme yöntemine göre avantajları :

- Kısa sürelerde sinterleme yapılması.
- Düşük sinterleme sıcaklığı ve basıncı gerektirmesi.
- Soğuk şekil verme işlemine gerek kalmaması.
- Daha iyi ve homojen mikroyapıya sahip olması.
- Yüksek yoğunluk ve yoğunlaşma oranı.
- Başlangıç tozunun kompozisyonuna az duyarlı olması.
- Sentezi zor malzemenin sinterlenebilmesi.
- İstenmeyen faz oluşmaksızın sinterleme yapılabilmesi.
- Temiz tane sınırları oluşmasıdır [58].



Şekil 2.18 : Boyun verme oluşumu [59].

AlON seramiği üretiminde por oluşumu olabildiğince minimize edilmelidir. Bu durum, SPS yöntemi veya sinterlemeye yardımcı katkılar ile sağlanabilmektedir. Koruyucu atmosfer, SPS sıcaklığı, sinterleme süresi, ısıtma hızı gibi parametreler, AlON seramiğinin özelliklerini etkilemektedir. Genellikle, artan sıcaklık, sinterlemeyi itici kuvvet oluşturduğundan, AlON seramiğinin yoğunlaşması artarken por oluşumu azalmaktadır. Ancak, AlON seramiğinin SPS ile üretiminde sıcaklık 1710 °C'den yüksek olduğunda, grafit AlON içerisinde çözünmektedir [60]. Sürenin artması, yoğunlaşmayı artırıp por oluşumunu minimize ederken, tane kabalaşmasına neden

olmaktadır [61]. Büyük taneler, AlON seramiğinin mekanik özelliklerinde negatif etkiye sahipken, AlON seramiğinin transparanlığında pozitif etkiye sahiptir [61].

AlON seramiğinin SPS ile üretiminde karşılaşılan zorluklar; sinterlemeye yardımcı katkıları kullanılmadan yüksek yoğunlukta üretilmemesi, transparanlıkla mekanik özellikler arasında ters orantı bulunması, yüksek sıcaklıklarda grafitin AlON içerisinde çözünmesi ($>1710\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve grafit kalıplardan ve grafit kâğıttan kaynaklı karbon kontaminasyonudur [61,62]. Karbon kontaminasyonu, gaz haldeki karbon monoksitin açık porlardan yapıya girerek, yoğunlaşma sırasında hapsolmesiyle yapıda kalmaktadır. Ayrıca, yüksek ısıtma hızları, akım darbesini artırdığından, karbon monoksitin oluşma eğilimini artırmaktadır [62].

Li ve arkadaşları yaptığı çalışmada, reaktif SPS metodu ile AlON seramiği üretiminde Y_2O_3 katkısının etkisini araştırmışlardır. Molce %64,3 Al_2O_3 , %35,7 AlN ve çeşitli (ağırlıkça %0-0,3-0,6-1,2) miktarlarda Y_2O_3 tozları, alümina bilyalar ile etanol ortamında 12 saat bilyalı değirmende öğütülmüştür. Sonrasında, toz karışımı $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ fırında 24 saat kurutulmuştur ve 200 mesh elekten geçirilmiştir. Elenen tozlar, 12 mm çapındaki grafit kalıba yerleştirilerek SPS yapılmıştır. Isıtma hızı, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye 1 dakikada, 600°C 'den $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye 2 dakikada çıkacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşması $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile sağlanmıştır ve 15 dk bekletilmiştir. SPS işlemi, $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşana kadar 20 MPa, $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaştıktan sonra 50 MPa olarak uygulanmıştır. Y_2O_3 konsantrasyonu arttıkça, sertlik değeri 15,9 GPa'dan 18,1 GPa'a kadar artmıştır. Kırılma tokluğu değeri, %0,6 Y_2O_3 konsantrasyonuna kadar artmıştır, sonrasında azalmıştır; por oluşumunda ise önce azalmıştır, sonrasında artmıştır. Bunun nedeni fazla Y_2O_3 'ün, Al_2O_3 ile reaksiyona girerek YAG fazı oluşturmastır [63].

Rubinkovskiy ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, %64,3 Al_2O_3 ve %35,7 AlN ve SHS yöntemi ile sentezlenen AlON tozlarının, optimum SPS koşulları belirlenmiştir. SHS yöntemi ile sentezlenen AlON tozları, %96 AlON ($\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$), %1,4 Al_2O_3 , %2,6 AlN içermektedir. Maksimum yoğunluk ($3,64\text{ g}/\text{cm}^3$) ve mikrosertlik (18,6 GPa) $1850\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında 10 dakika sinterleme süresinde elde edilmiştir. Ayrıca, SPS basıncı 40 MPa, ısıtma hızı $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ve soğutma hızı $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ 'dır. 10 dakika sinterleme süresinde elde edilen tane boyutu $95\text{ }\mu\text{m}$ olarak bulunmuştur. Sinterleme süresi 60 dakikaya çıkarıldığında, tane boyutu $120\text{ }\mu\text{m}$ 'ye

yükselmektedir, ancak yoğunluk ve mikrosertlik değerleri düşmektedir. Bu numelerde transparanlık elde edilememiştir [64].

Shan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada CRN metodu ile sentezlenen bimodal AlON tozları SPS ile üretiminde SPS sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Öncelikle, AlON tozu, Al_2O_3 ve C tozunun azot atmosferinde CRN metodu ile sentezlenmiş, daha sonra ağırlıkça %0,5'lik Y_2O_3 toz karışımına eklenmiştir. Toz karışımı, vakum ortamında, 40 MPa basınç altında, 100 °C/dk ısıtma hızında, 10 dk. sinterleme süresinde, 1350 °C, 1400 °C, 1450 °C ve 1500 °C sıcaklıklarında sinterlenmiştir. 1450 °C sinterlenen numune de artık $\alpha-Al_2O_3$ 'e rastlanmamıştır, ancak eser miktarda AlN'e rastlanmıştır. 1350 °C'de sinterlenen numunede, 3900 nm dalga boyunda %77,3 doğrusal ışık geçirgenliği, 1500 °C'de sinterlenen numunede ise, görünür ışık dalga boylarına yakın değerlerde %54,7 doğrusal ışık geçirgenliği değerine sahiptir. En yüksek sertlik değeri 1350 °C'de sinterlenen numunede 17,81 GPa olarak ölçülmüştür [65].

Kamali ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada SPS ile üretimde, başlangıç tozunda, çekirdek-kabuk başlangıç tozunun kullanılmasının etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada AlON tozları, klasik başlangıç tozu ve CRN yöntemiyle ve çekirdek-kabuk başlangıç tozu ve CRN yöntemiyle üretilmiştir. Çekirdek-kabuk yönteminin, klasik CRN metoduna göre farkı Al_2O_3 /PAN nanokompozit filmin oluşmasıdır. Deneyler sonucunda, yeni yöntemin daha az karbon kirliliği, daha küçük partikül, daha az aglomerasyon ve ışık geçirgenliğinde %23 iyileştirme sağlandığı gözlenmiştir. Ayrıca, en yüksek ışık geçirgenliği 600 nm dalga boyunda %81 olarak belirlenmiştir [66].

2.9 Mikrodalga Sinterleme

Mikrodalga ile sinterleme yöntemi, geleneksel sinterleme yöntemlerinden temel olarak farklıdır. Geleneksel sinterleme yönteminde, sinterlemeyi itici güç dışarıdan bir ısıtıcı yardımıyla sıcaklık sağlanmaktadır. Daha sonra bu sıcaklık, radyasyon, iletim veya yayılım ile numuneye iletilmektedir. Mikrodalga sinterleme yönteminde, üretilen numune mikrodalga gücünü absorbe ederek mikrodalga enerjisine çevirmektedir, bu enerji ile numune kendi ısını kendi sağlanmaktadır. Bu nedenle, ısıtma hızı mikrodalga sinterlemede çok yüksektir. Ayrıca, yüksek verimliliği, reaksiyon ve sinterleme hızını geliştirmesi, döngü süresi ve maliyetten kısıması önemli avantajlarıdır [67].

Cheng ve arkadaşları yaptığı çalışmada AlON seramiklerini, reaktif mikrodalga sinterleme yöntemi ile üretmişlerdir. Başlangıç toz karışımı, molce %67,5 Al₂O₃ ve %33,5 AlN, ayrıca bu oranlara istinaden ağırlıkça %0,5 Y₂O₃ içermektedir. Toz karışımı, karıştırılıp kurutulduktan sonra, eksenel olmayan 30 MPa'lık basınçla, 12,7 mm çapında, 3 mm kalınlığında peletler haline getirilmiştir. Son olarak, peletler 5 dk boyunca 250 MPa izostatik basınçta preslenmiştir. Mikrodalga sinterleme; 1700 °C, 1750 °C ve 1800 °C sıcaklıklarında 1 saat, ısıtma hızı 100 °C/dk olacak şekilde, 1,5 kilowatt (kW) ve 2,45 gigahertz (GHz) mikrodalga modunda ve N₂ atmosferinde gerçekleştirilmiştir. En iyi sonuç, 1800 °C sinterleme sıcaklığındaki numunelerde elde edilmiştir. Bu sonuçlar; 0,6 mm kalınlığında %60 ışık geçirgenliği, %99,4 rölatif yoğunluk ve 40-50 µm tane boyutu değerleridir [67].



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, α -Al₂O₃, AlN ve farklı oranlarda CaCO₃ toz karışımlarının, reaktif spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi ile AlON seramiklerinin üretimini ve karakterizasyonunu içermektedir. Üretilen numularda, X-ışını difraksiyon (XRD) analizi, yoğunluk ölçümü, sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı görüntülerinin analizi ve ışık geçirgenliği testleri gerçekleştirilmiştir.

3.1 Kullanılan Hammaddeler

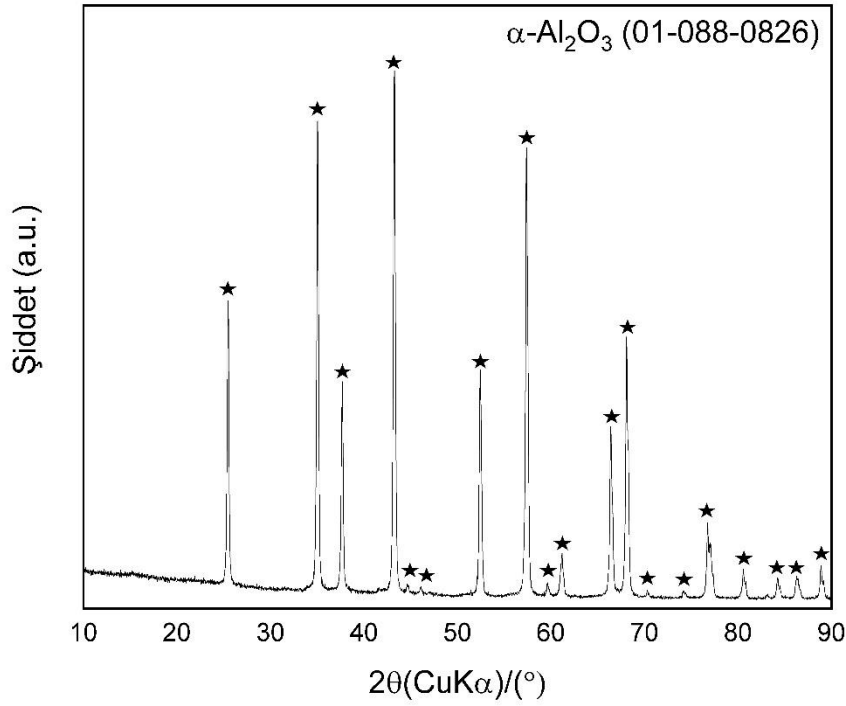
Bu çalışmada, başlangıç tozları olarak, α -Al₂O₃ (Inframat Advanced Materials ve Baikowski) ve AlN (Grade E, Tokuyama Soda Ltd.) tozları kullanılmıştır. Ayrıca, üretilen AlON seramiğinin özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla CaCO₃ (Merck A636266-606) tozu katkı olarak ilave edilmiştir. Çizelge 3.1’de AlN, α -Al₂O₃ ve CaCO₃ tozlarının özellikleri verilmiştir. Şekil 3.1’de α -Al₂O₃ (Baikowski) tozunun, Şekil 3.2’de AlN, α -Al₂O₃ (Inframat Advanced Materials) ve CaCO₃ tozlarının X-ışını difraksiyon analizi sonuçları gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 : Başlangıç tozlarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.

	α -Al ₂ O ₃ (Inframat Materials)	α -Al ₂ O ₃ (Baikowski)	AlN	CaCO ₃
Saflık (%)	99,99	100	~99,13	≥99
Partikül boyutu (nm)	~100	120	1000	14000
Yüzey alanı (m ² /g)	0,007	15	3,4	-

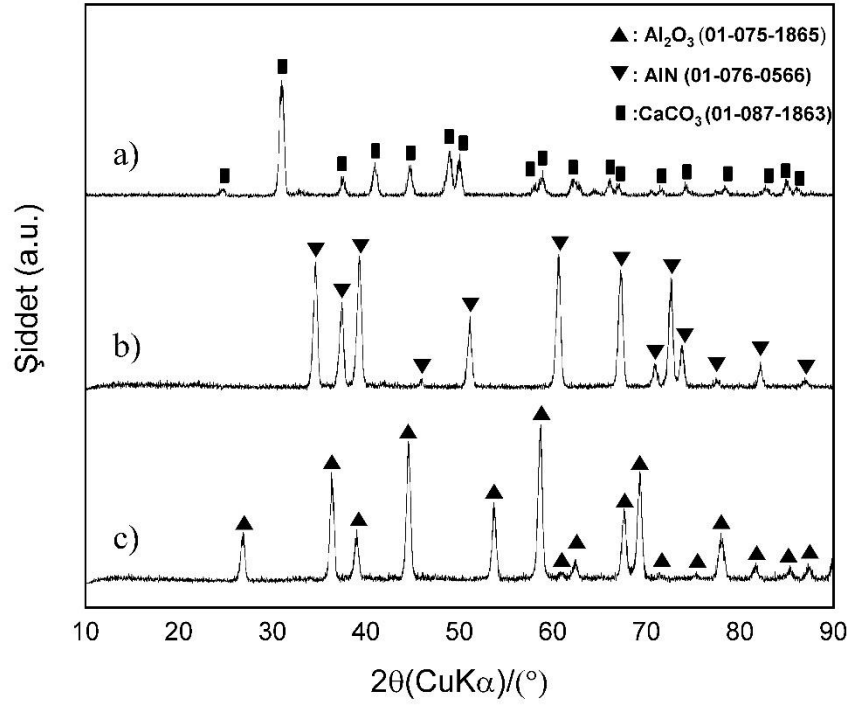
Tozların partikül dağılımları, mikron ölçekteki tozlar için Malvern Mastersizer 2000 cihazında, nano ölçekteki tozlar için ise Microtrac Nano-flex cihazında karakterize edilmiştir. Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5’de sırasıyla Inframat Al₂O₃, AlN ve CaCO₃

tozlarının partikül boyut dağılım grafikleri gösterilmiştir.

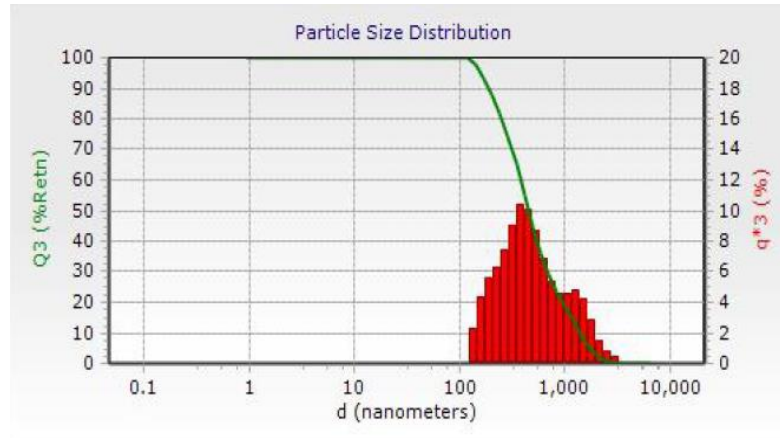


Şekil 3.1 : Baikowski firmasında temin edilen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ XRD-paterni.

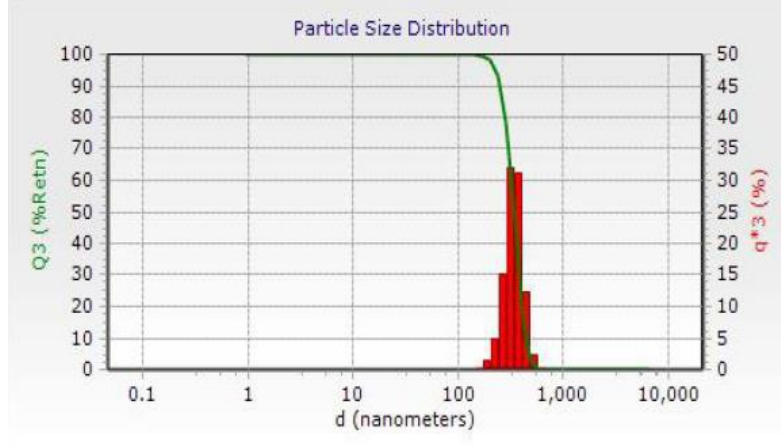
Şekil 3.1’de Baikowski firmasından temin edilen alümina XRD difraktogramı verilmiş olup, kristal yapının rombohedral yapıda olduğu görülmektedir. Ancak, Şekil 3.2 incelendiğinde Inframmat Advanced Materials firmasından temin edilen alüminada, rombohedral kristal yapının yanı sıra monoklinik kristal yapıya da rastlanmıştır. Monoklinik kristal yapıda, latis parametrelerinin eşit olmaması ışık geçirgenliğini negatif etkileyebilmektedir. Kristal yapıdaki bu durum, AlN ve Al_2O_3 gibi dönüşmemiş fazların varlığı, transparan özelliği ile dikkat çeken AlON seramiğinin ışık geçirgenliğini düşürdüğü düşünülmektedir. Bu nedenle, ikinci grup deneylerde sadece rombohedral kristal yapı içeren Baikowski firmasından temin edilen alümina ile devam edilmiştir.



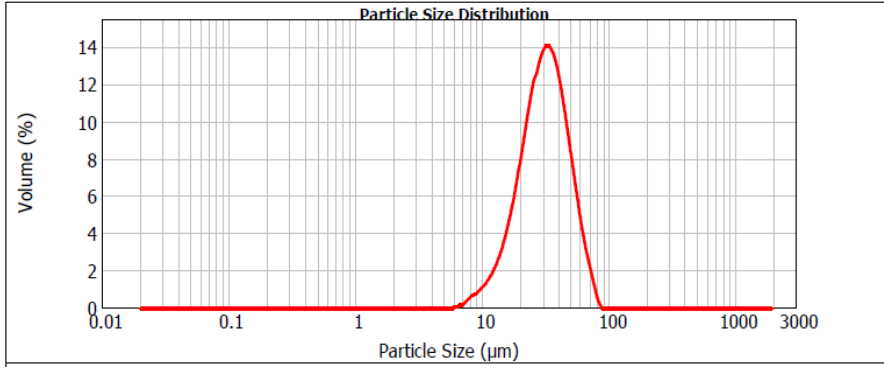
Şekil 3.2 : Başlangıç tozları XRD paterni a) CaCO_3 , b) AlN , c) Al_2O_3 (Inframat Advanced Materials).



Şekil 3.3 : Al_2O_3 tozunun partikül boyut dağılımı.



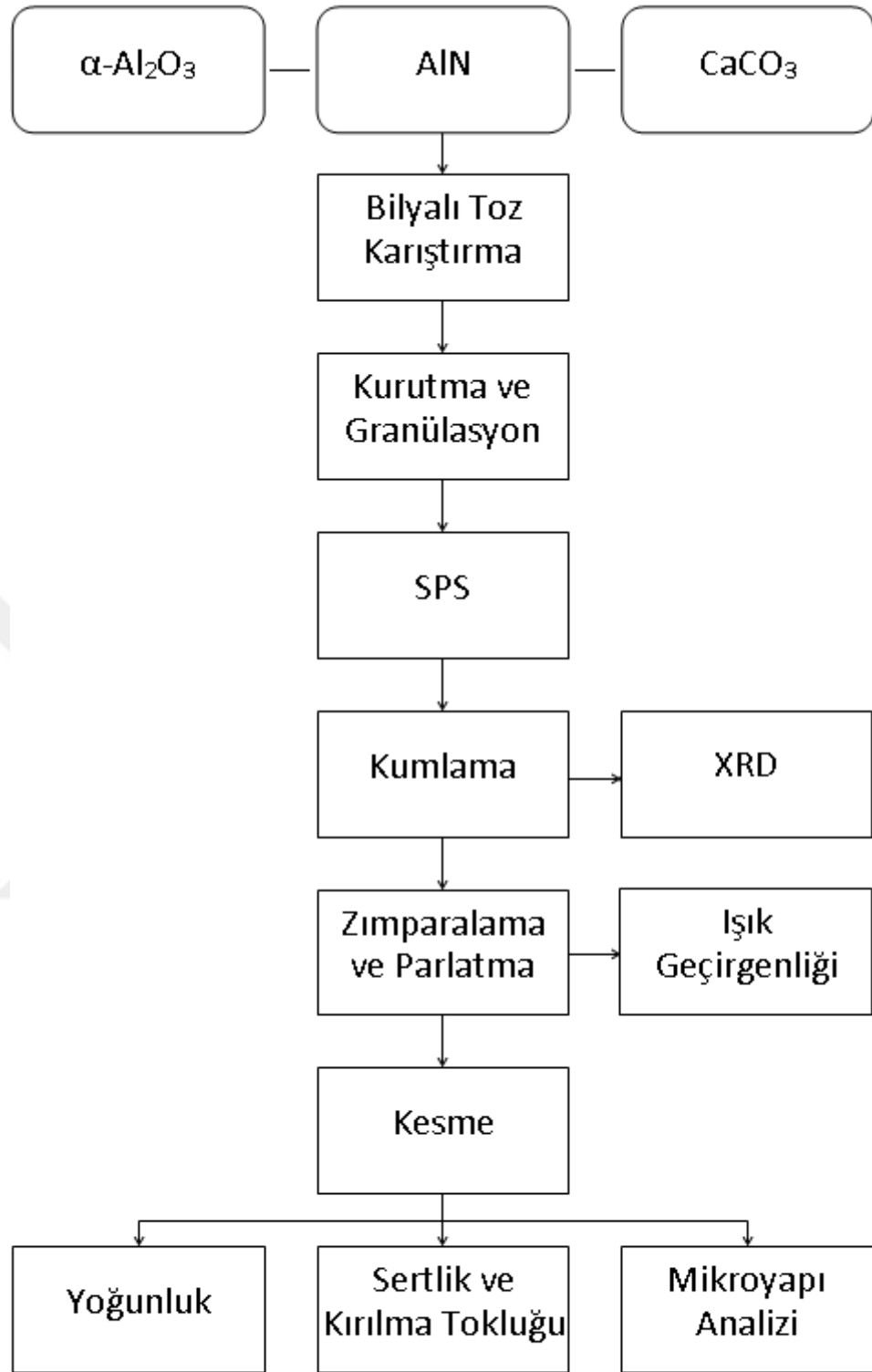
Şekil 3.4 : AlN tozunun partikül boyut dağılımı.



Şekil 3.5 : CaCO₃ tozunun partikül boyut dağılımı.

3.2 Deneylerin Yapılışı

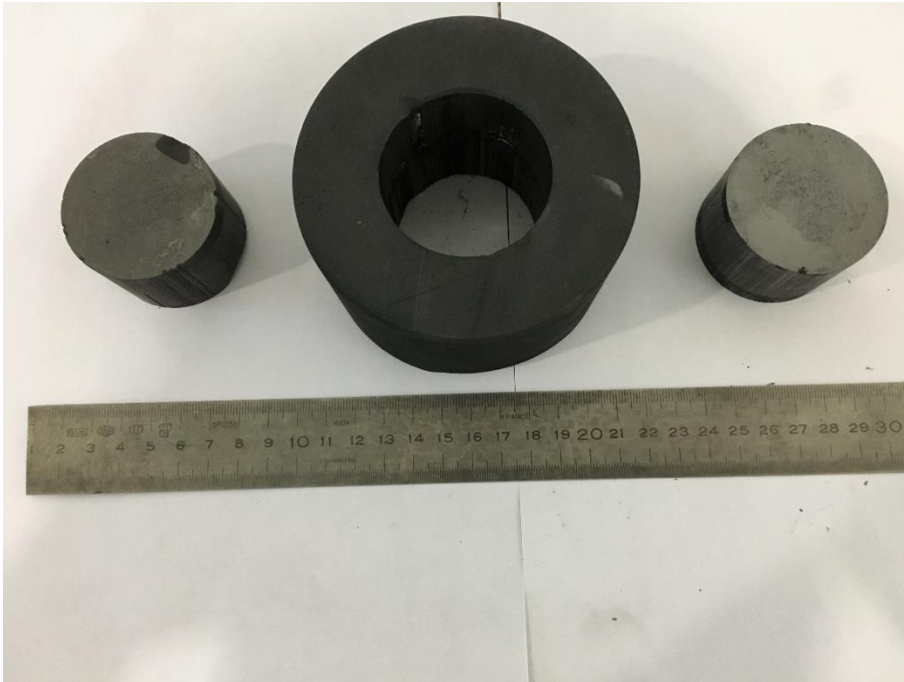
CaCO₃ katkılı AlON seramiğinin üretiminde izlenen akış şeması Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6 : Deneysel çalışmaların akış şeması.

Deneysel çalışmalarda ilk olarak, toz karışımının hazırlanması için başlangıç tozları belirtilen ağırlıklarda (molce %35,7 AlN, molce %64,3 Al₂O₃) tartımı yapılarak polietilen kaba konulmuştur. Sonrasında, ağırlıkça %0,1-%0,3-%0,4-%0,5 oranlarında CaCO₃, toz karışımına eklenmiştir. α -Al₂O₃ (Birinci grup deneylerde Inframat Advanced Materials, ikinci grup deneylerde Baikowski), AlN ve CaCO₃ içeren toz karışımı, %99 saflıkta 10 mm çapında alümina bilyalar ve etil alkol ortamında, 24 saat boyunca bilyalı öğütücüde karıştırılmıştır. 24 saat sonunda, toz karışımı polietilen kaptan alınarak bir behere dökülmüştür, ardından manyetik karıştırıcıda etil alkolün uçurulması amacıyla karıştırılarak ısıtılmıştır. Beherdeki toz karışımı, çamur kıvamına geldikten sonra etüve konulmuştur ve 24 saat boyunca etüvde bekletilmiştir. Etüvden çıkan tamamen kurumuş tozu granüle etmek için, toz karışımı 212 μ m'lik elekde elenerek üretim için hazır hale getirilmiştir.

Bu çalışmada, AlON seramiğinin üretilmesi reaktif sinterleme metodu ile gerçekleşmiştir. Hazırlanan toz karışımı, numunenin kalınlığı 2 mm olacak şekilde, dış çapı 10 cm ve iç çapı 5 cm olan, Şekil 3.7'de gösterilen silindirik grafit kalıplara yerleştirilmiştir. Kalıp hazırlandıktan sonra, 10 MPa basınç uygulanarak tozlar sinterleme öncesi sıkıştırılmıştır. Sinterleme, reaktif SPS yöntemi ile azot atmosferinde Şekil 3.8'de gösterilen SPS 740 MK VII (SPS Syntex Inc.) spark plazma sistemin gerçekleşmiştir.



Şekil 3.7 : Grafit kalıplara konulma.



Şekil 3.8 : SPS-740 MK VII SPS cihazı.

Birinci grup deneylerde, molce %64,3 Inframat Advanced Materials Al_2O_3 ve %35,7 AlN tozları ile katkı olarak kullanılan $CaCO_3$ tozlarından başlanılarak, %100 AlON fazı oluşturmak amacı ile azot atmosferinde, farklı kalıp hazırlama tekniği ve farklı kalıp seti kullanarak çeşitli SPS sıcaklıkları, basınç, katkı miktarı, sinterleme süresi ve ısıtma hızlarında deneyler yapılmıştır. Birinci grup deneylerinin parametreleri Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

İkinci grup deneylerde, molce %35,7 AlN ile molce %64,3 Baikowski firmasından temin edilen $\alpha-Al_2O_3$ toz karışımı, %100 AlON fazı elde etmek amacıyla ağırlıkça %0,3-%0,4-%0,5 $CaCO_3$ katkılı numunelerin, 1640 °C SPS sıcaklığında, yavaş ısıtma hızında (0-600 °C’ye 50 °C/dk, 600-1000 °C’ye 25°C/dk, 1000-1400 °C’ye 15 °C/dk, 1400-1640 °C’ye 8 °C/dk) ve 50 °C/dk ısıtma hızında, 40-60 kademeli basınç ve azot atmosferi altında üretilmiştir. Ayrıca, 1650 °C sinterleme sıcaklığında, 50 °C/dk ısıtma hızında, 30 dakika sinterleme süresinde, 40 MPa basınçta ve azot atmosferinde, ağırlıkça %0,3-%0,4-%0,5 $CaCO_3$ ve ağırlıkça %0,3 CaO katkılı deneyler gerçekleştirilmiştir. İkinci grup deney parametreleri Çizelge 3.3’te gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 : Birinci grup deney parametreleri.

Numune kodu	Katkı miktarı (ağırlıkça % CaCO ₃)	SPS sıcaklığı (°C)	Sinterleme süresi (dakika)	SPS basıncı (MPa)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Kalıp Hazırlama
AlON1-1	0,1	1550	30	20-60 kademeli	50	BN+folyo (alt,üst,yan)
AlON1-2	0,1	1575	30	20-60 kademeli	50	BN+folyo (alt,üst,yan)
AlON1-3 ^a	0,1	1625	30	40-60 kademeli	Hızlı*	-
AlON1-4	0,1	1625	30	40-60 kademeli	Hızlı*	BN+folyo (alt,üst,yan)
AlON1-5	0,3	1635	30	40-60 kademeli	Hızlı*	BN+folyo (alt,üst,yan)
AlON1-6	0,3	1560	30	40-60 kademeli	50	BN+folyo (alt,üst)
AlON1-7	0,5	1560	30	40-60 kademeli	50	BN+folyo (alt,üst)
AlON1-8	0,5	1560	40	40-60 kademeli	50	BN+folyo (alt,üst)
AlON1-9	0,5	1560	12	40-60 kademeli	Yavaş**	BN+folyo (alt,üst)
AlON1-10	0,5	1560	- ^b	40-60 kademeli	Yavaş**	BN+folyo (alt,üst)
AlON1-11	0,5	1560	30	40-60 kademeli	Yavaş**	BN+folyo (alt,üst)
AlON1-12	0,5	1600	30	40-60 kademeli	Yavaş**	BN+folyo (alt,üst)
AlON1-13	0,5	1635	30	40-60 kademeli	Yavaş**	BN+folyo (alt,üst)

^a: Deney grafit folyo kullanılmadan yapıldığından numune baskı elemanlarına yapışmıştır.

^b: Deney sırasında ergime olmuştur.

*: Oda sıcaklığından 1400 °C'ye kadar 150 °C/dk, 1400 °C'den sinterleme sıcaklığına kadar 20 °C/dk ısıtma hızı.

** : Oda sıcaklığından 825 °C'ye kadar 25 °C/dk, 825 °C'den 1400 °C'ye kadar 15 °C/dk, 1400 °C'den 1560 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızı.

Çizelge 3.3 : İkinci grup deney parametreleri.

Numune kodu	Katkı miktarı (ağırlıkça %)	SPS sıcaklığı (°C)	Sinterleme süresi (dakika)	SPS basıncı (MPa)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Kalıp Hazırlama
AlON2-1	0,5 CaCO ₃	1640	30	40 -60 kademeli	Yavaş*	BN+folyo (alt, üst)
AlON2-2	0,4 CaCO ₃	1640	30	40-60 kademeli	Yavaş*	BN+folyo (alt, üst)
AlON2-3 ^a	0,3 CaCO ₃	1640	30	40-60 kademeli	Yavaş*	BN+folyo (alt, üst)
AlON2-4	0,5 CaCO ₃	1650	30	40	50	Folyo (alt, üst)
AlON2-5	0,4 CaCO ₃	1650	30	40	50	Folyo (alt, üst)
AlON2-6	0,3 CaCO ₃	1650	30	40	50	Folyo (alt, üst)
AlON2-7	*CaO	1650	30	40	50	Folyo (alt, üst)

^a: Deney sırasında ergime olmuştur.

*: Ağırlıkça %0,3 CaCO₃ miktarında oluşan CaO miktarına denk gelen miktarda

**: Oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar 50 °C/dk, 600 °C'den 1000 °C'ye kadar 25 °C/dk, 1000 °C'den 1400 °C'ye kadar 15 °C/dk, 1400 °C'den sinterleme sıcaklığına kadar 8 °C/dk ısıtma hızı.

Üretimi gerçekleşen AlON numuneleri, grafit kalıptan çıkarıldıktan sonra, yüzeyindeki grafit tabakanın çıkarılması için kumlama yapılmıştır. Kumlama işleminden sonra, X-ışınları difraktometresi ile faz analizi yapılmıştır.

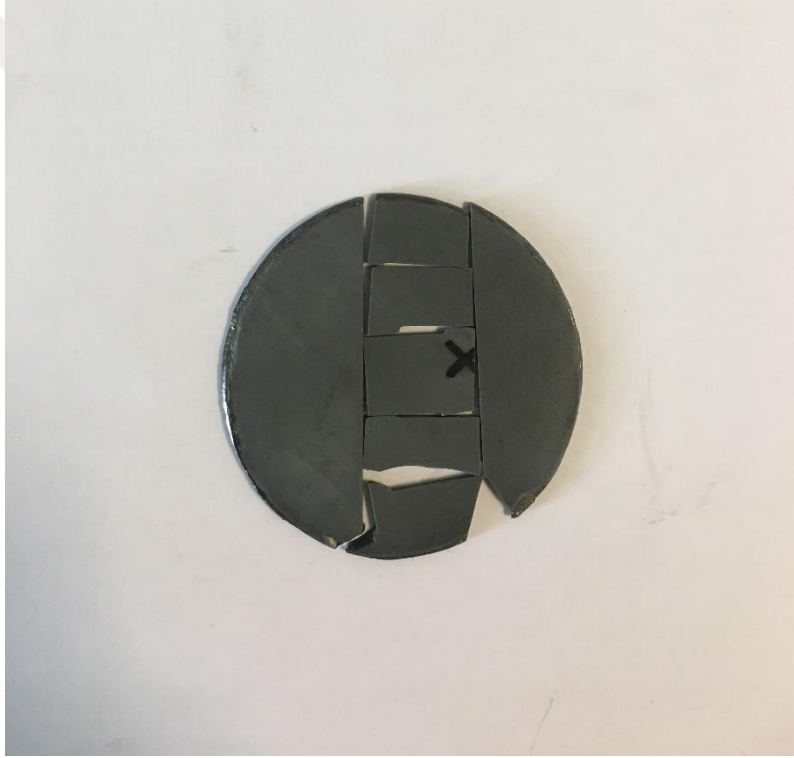
X-ışınları analizi yapılan parçalar, Struers Tegramin-25 cihazında zımparalanarak kalınlığı yaklaşık 0,5 mm'ye kadar inceltirilmiştir. Zımpara işleminin ardından elmas solüsyonlar ile parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Parlatma işleminden sonra UV-Vis Spektrofotometresinde (Aquila, NKD 7000, UK) 300-2500 dalga boyu aralığında ışık geçirgenliği değerleri ölçülmüştür.

$$\rho = \frac{W_{hava}}{W_{hava} - W_{su}} \quad (3.1)$$

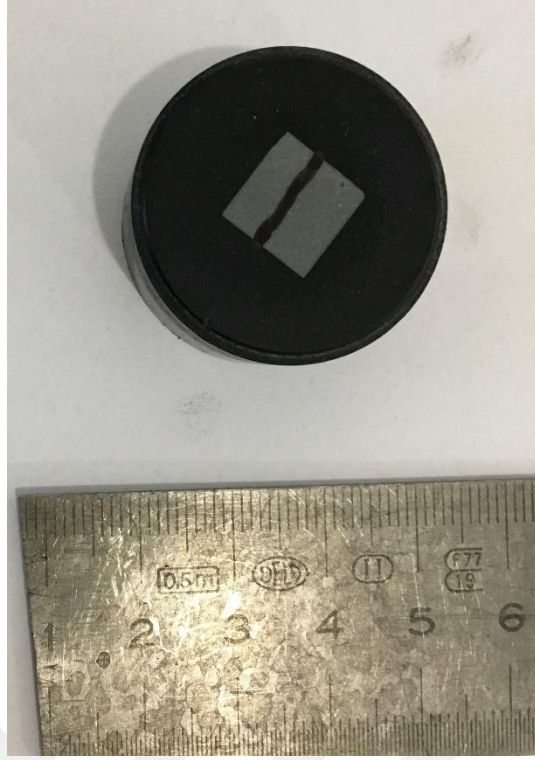
Işık geçirgenliği ölçülen numunelerin, yoğunluk ölçümü işlemleri için Şekil 3.9'da gösterildiği gibi kesilmiştir. Numunelerin yoğunlukları, AND marka GR-200 model yoğunluk ölçüm cihazında, Şekil 3.9'daki orta şeritteki parçaların, Denklem 3.1'de gösterilen Arşimet prensibine dayanarak, öncesinde kuru ağırlığı, sonrasında sıvı (saf su) içinde ağırlığı ölçülerek hesaplanmıştır. %100 AlON dönüşümünün gerçekleştiği numunelerde rölatif yoğunluk, Denklem 3.1'de gösterilen Arşimet prensibine

dayanarak ölçülen yoğunluk değerini, AlON seramiğinin teorik yoğunluğuna ($3,71 \text{ g/cm}^3$) bölerek hesaplanmıştır. Denklem 3.1’de yer alan ρ numunenin hesaplanan yoğunluğudur. W_{su} ve W_{hava} numunenin sudaki ve havadaki ağırlıklarıdır.

Numunenin ortasındaki parça, kırılma tokluğu ve sertlik ölçümü için sıcak bakalite alınmıştır. Bakalite alınan parçalar, Çizelge 3.4’te gösterilen parametrelerde parlatılmıştır. Bakalite alınmış ve parlatılmış numune Şekil 3.10’de gösterilmiştir. Sertlik değerleri ve kırılma tokluğu değerleri, Leica VMHTMOT cihazında, sırasıyla 9,806 N(1000gf) ve 19,613 (2000 gf) yükler kullanılarak ölçülmüştür. Batırma ucu olarak 136° ’lik tepe açısına sahip elmas piramit kullanılmıştır. Sonuçlardan hareketle, Denklem 3.2’e göre kırılma tokluğu değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.9 : Numunenin kesilmiş hali.



Şekil 3.10 : Numunenin bakalite alınmış hali.

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{C^{3/2}} \quad (3.2)$$

K_{IC} : Kırılma Tokluğu

E: Elastik Modül

H: Sertlik

P: Uygulanan yük

C: Ortalama çatlak boyu

Üretilen ALON seramiklerinin mikroyapısı, kırık yüzey görüntülerinden JEOL JSM700F taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenmiştir.

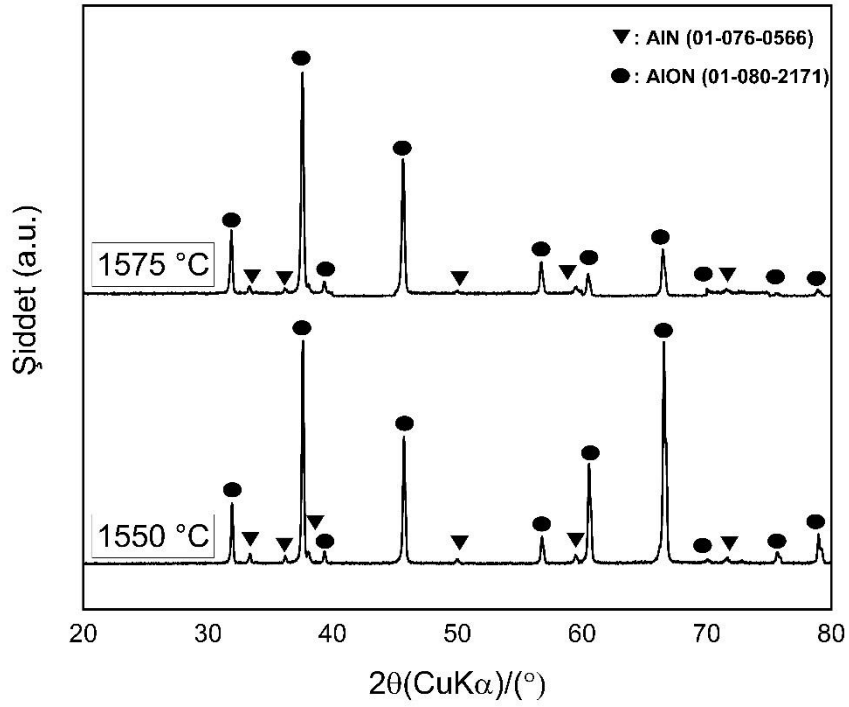
Çizelge 3.4 :Parlatma parametreleri.

İşlem sırası	Parlatma kağıdı	Devir (rpm)	Süre (dakika)	Kuvvet (kN)
1	Piano 220	300	2	35
2	Piano 1200	150	2	35
3	Allegro	150	5	35
4	Largo	150	5	35
5	Dac	150	4	35
6	Nap	150	3	35

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

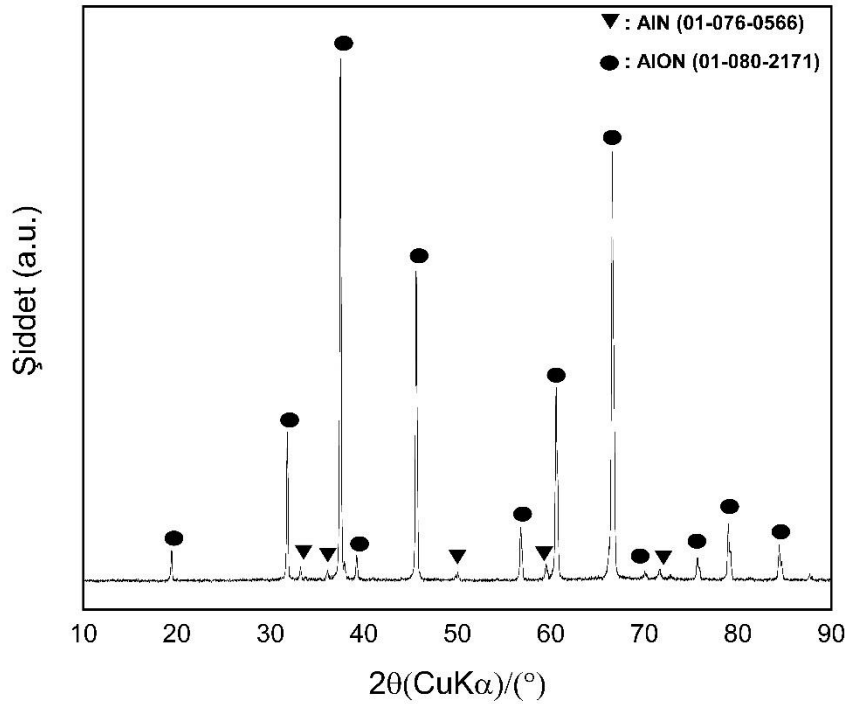
4.1 XRD Sonuçları ve Önerileri

Yapılan deneylerde, öncelikle SPS ile AlON seramiği üretiminde SPS parametreleri optimize edilmiştir. Birinci grup deneylerde, CaCO_3 katkı miktarları (ağırlıkça %0,1-%0,3-%0,5), sıcaklıklar (1550 °C-1560 °C-1575 °C-1600 °C-1625 °C-1635 °C), sinterleme süreleri (12 dk, 30 dk, 40 dk), basınç (20-60 MPa kademeli, 40-60 kademeli) ve ısıtma hızları ile deneyler gerçekleştirilmiştir. AlON fazı dönüşümünün tespiti, XRD analizi ile yapılmıştır.

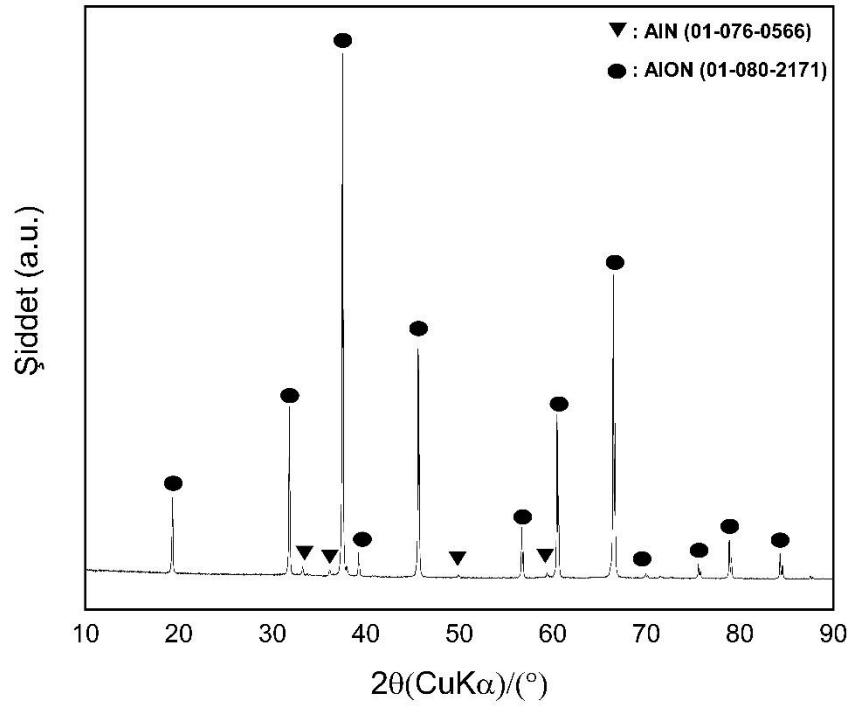


Şekil 4.1 : 20/60 MPa kademeli basınç, 30 dk süre ile ağırlıkça %0,1 CaCO_3 içeren numunelerin XRD paterni.

1550 °C ve 1575°C’de gerçekleştirilen SPS deneylerinde %100 AlON fazına dönüşüm gerçekleşmemiştir. X-ışınları difraksiyon analizlerinde, bu numunelerde AlN fazına ait pikler görülmektedir. AlON fazına dönüşüm 1430 °C SPS sıcaklığında başlamaktadır. Ancak %100 dönüşüm 1650 °C SPS sıcaklıklarında görülmektedir [67]. Bundan dolayı her iki numunede de tam dönüşüm elde edilememiştir. Ancak, sıcaklığın artmasıyla AlON dönüşümünün arttığı belirlenmiştir. Devam eden deneylerde, SPS yönteminin avantajı kullanarak hızlı ısıtma hızı (0-1400 °C arasında 150 °C/dk, 1400 °C-sinterleme sıcaklığı 20 °C/dk) ile daha yüksek sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Hızlı ısıtma hızında gerçekleştirilen deneylere ait XRD paternleri Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de gösterilmektedir.



Şekil 4.2 : 1625 °C sinterleme sıcaklığı, 30 dk sinterleme süresi, ağı. %0,1 CaCO₃, hızlı ısıtma hızında, 40/60 MPa kademeli basınç ile üretilen numunenin XRD paterni.



Şekil 4.3 : 1635 °C sinterleme sıcaklığı, 30 dk sinterleme süresi, ağı. %0,3 CaCO₃, hızlı ısıtma hızında, 40/60 MPa kademeli basınç ile üretilen numunenin XRD paterni.

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te görüldüğü üzere numune kodu ALON1-4 ve ALON1-5 olan numunelerde AlN pikleri görülmektedir.

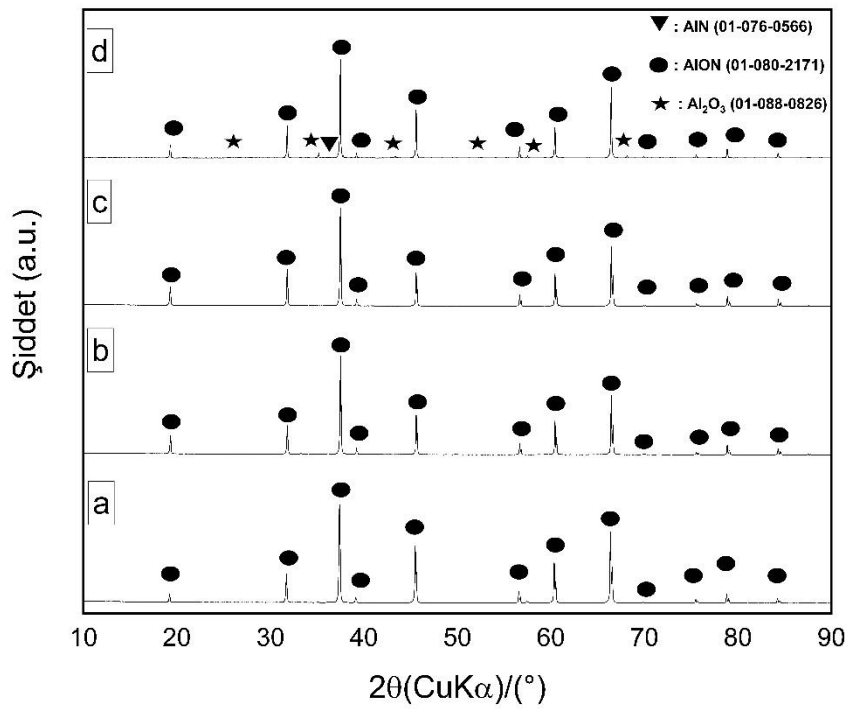
Çizelge 4.1 : XRD-Rietveld analizi (katkı miktarı ve ısıtma hızı etkisi).

Numune kodu	Katkı Miktarı (ağı. % CaCO ₃)	Basınç Miktarı (MPa)	Isıtma Hızı (°C/d k)	SPS Sıcaklığı (°C)	SPS Süresi (dk)	AlN Miktarı (%)	AlON Miktarı (%)
ALON1-1	0,1	20-60 kademeli	50	1550	30	3,4	96,6
ALON1-2	0,1	20-60 kademeli	50	1575	30	2,7	97,3
ALON1-3	0,1	40-60 kademeli	50	1625	30	- ^a	- ^a
ALON1-4	0,1	40-60 kademeli	Hızlı*	1625	30	2,5	97,5
ALON1-5	0,3	40-60 kademeli	Hızlı*	1635	30	1,7	98,3

^a: Numune baskı elemanlarına yapıştığından karakterizasyon yapılamamıştır.

Sıcaklığı ve katkı miktarını arttırmak, SPS işleminden sonra numunede AlN fazının miktarını azaltsada, hızlı ısıtma hızı, dönüşüm reaksiyonun %100 tamamlanması için yeterli süre olmamış ve kalıntı AlN fazı yapıda kalmıştır. Rietvelt analizine göre AlON miktarı , hızlı ısıtma hızında, 1635 °C sinterleme sıcaklığında en yüksek %98,3, 1575 °C sinterleme sıcaklığında ve 50 °C/dk ısıtma hızında %97,3 olarak hesaplanmıştır. AlON dönüşümündeki artış, sıcaklık artışı ve sıvı faz sinterlemeye yardımcı olan CaCO₃ miktarının ağırlıkça %0,1'den %0,3'e artmasıyla bir miktar arttığı saptanmıştır.

Ağırlıkça %0,3 CaCO₃ içeren toz karışımı sinterleme prosesi esnasında 1560 °C'lerde ergime davranışı göstermeye başlamıştır. Yeni kalıp seti ile deneyler, 1560 °C'de ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkısıyla 30dk, 40dk, 12dk'larda gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4'de bu deneylerin XRD paternleri gösterilmiştir.



Şekil 4.4 : Yaklaşık 1560 °C'lerde, 40/60 MPa kademeli basınç uygulanan a) 30 dk ağırlıkça %0,3 CaCO₃ katkılı 50 °C/dk ısıtma hızında b) 30 dk, ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkılı 50 °C/dk ısıtma hızında c) 40 dk, ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkılı, 50 °C/dk ısıtma hızında, d) 12 dk, ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkılı yavaş ısıtma hızında üretilen numunelerin XRD paternleri.

Şekil 4.4’de gösterilen XRD analizi sonuçlarına göre, 12 dk sinterleme süresinde AlN piklerinin yanı sıra Al₂O₃ pikleri de görülmüştür. Bunun nedeni, 12 dk. reaktif sinterleme süresinin, AlON dönüşüm reaksiyonunun tamamlanması için yeterli olmadığından kaynaklanmaktadır. Xibao ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 1710 °C sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda, grafit kalıptaki karbonun, AlON seramiği içinde çözündüğü belirlenmiştir [69]. 40 dk sinterleme süresinde üretilen numune, diğer numunelere göre daha koyu olduğu görülmektedir. Bu durum numunein, uzun süre yüksek sıcaklığa (>1710 °C) maruz kalmasından dolayı, daha fazla miktarda karbon çözdüğü düşünülmektedir. Bu koyuluğun ışık geçirgenliğini negatif etkileyeceği öngörülmüştür. Bu durumda, AlON fazının dönüşümü için 30 dk sinterleme süresi optimum süre olarak belirlenmiştir.

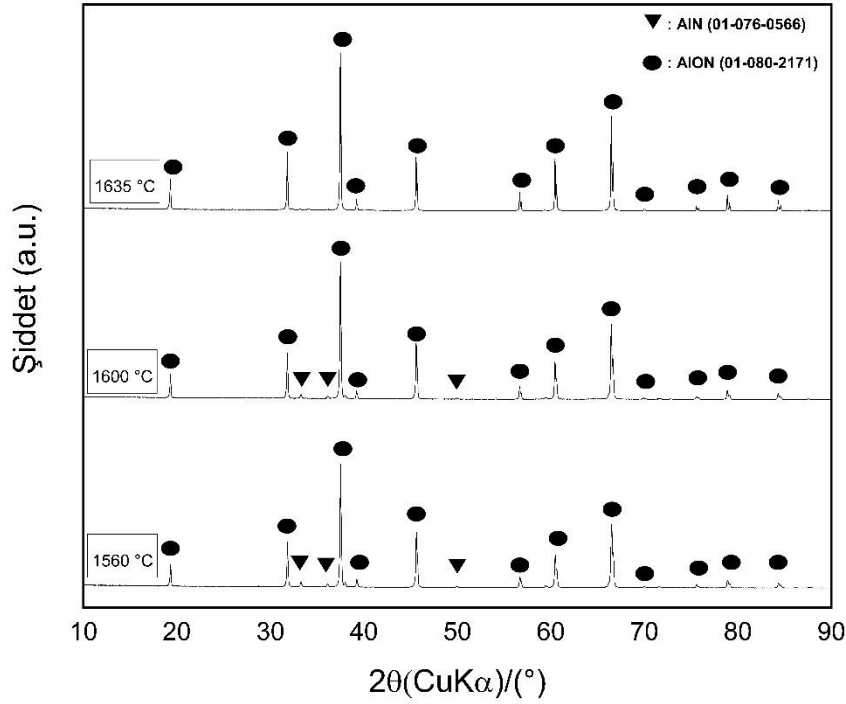
Çizelge 4.2 : XRD-Rietveld analizi (sinterleme süresinin etkisi).

Numune kodu	Katkı Miktarı (ağ. % CaCO ₃)	Basınç (MPa)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Al ₂ O ₃ (%)	AlN (%)	AlON (%)
AlON1-6	0,3	40-60	50	1560	30	-	-	100
AlON1-7	0,5	40-60	50	1560	30	-	-	100
AlON1-8	0,5	40-60	50	1560	40	-	-	100
AlON1-9	0,5	40-60	50	1560	12	0,6	3,9	95,5
AlON1-10	0,5	40-60	Yavaş *	1560	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a

^a: Deney sırasında ergime olmuştur.

*: Oda sıcaklığından 825 °C’ye kadar 25 °C/dk, 825 °C’den 1400 °C’ye kadar 15 °C/dk, 1400 °C’den 1560 °C’ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızı.

Devam eden deneylerde 1560 °C’de ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkılı numune (AlON1-10) 40/60 MPa basınç altında yavaş ısıtma hızında üretilirken ergime gerçekleşmiştir. Aynı şartlarda, 50 °C/dk ısıtma hızıyla üretim yapılabilirken, yavaş ısıtma hızında ergime gerçekleşmiştir. Bu nedenle, sinterleme sıcaklığına yavaş ısıtma hızıyla ulaşmanın ergimeyi tetiklediği belirtilmiştir. Bu durumdan dolayı yeni kalıp setine geçilmiştir. Yeni kalıp setinde, yavaş ısıtma hızıyla %100 AlON fazına dönüşüm 1635 °C sıcaklığında gerçekleşmiştir. Ancak, ışık geçirgenliği sonuçlarına göre yavaş ısıtma hızında, numunenin karbon çözmesinden dolayı renginin koyulaştığı görülmüştür. Şekil 4.5’de bu deneylere ait XRD paternleri verilmektedir.



Şekil 4.5 : Yavaş ısıtım hızında, ağ. %0,5 CaCO_3 , 40/60 MPa kademeli basınç uygulanan, 1560 °C, 1600 °C ve 1635 °C’de üretilen numunelerin XRD paternleri.

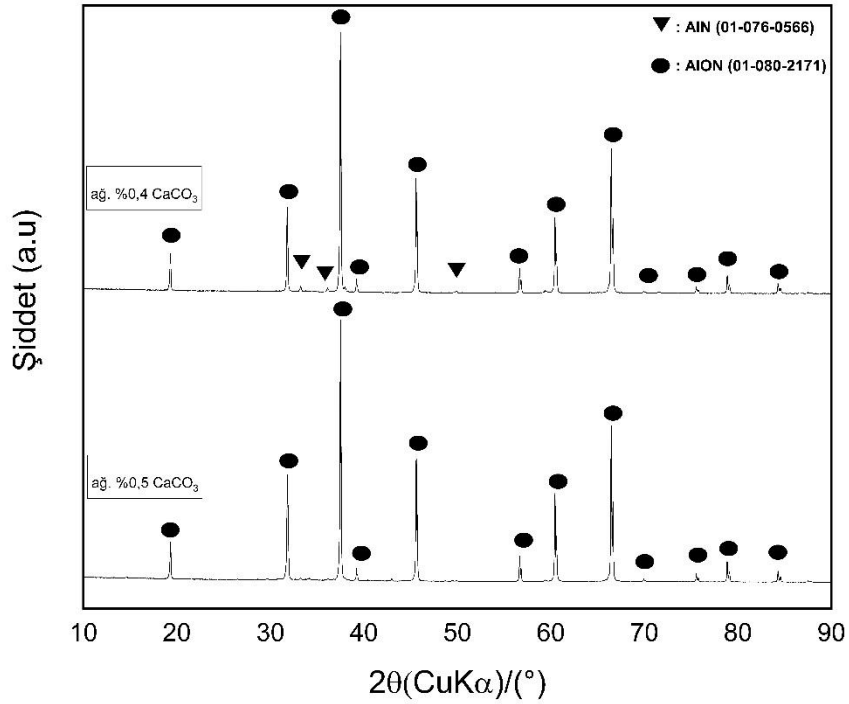
Şekil 4.5’te görüldüğü gibi 1560 °C ve 1600 °C sinterleme sıcaklığında üretilen numunelerde AlN pikleri görülmüştür. Çizelge 4.3’teki sonuçlara göre, bu numunelerdeki AlON fazına dönüşüm sırasıyla %96,5 ve %97,1 değerindedir. Sıcaklığın artmasıyla AlON fazına dönüşümün arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.3 : XRD-Rietveld analizi (sinterleme sıcaklığının etkisi)

Numune kodu	Katkı Miktarı (ağ. % CaCO_3)	Basınç Miktarı (MPa)	Isıtma Hızı (°C/dk)	SPS Sıcaklığı (°C)	SPS süresi (dk)	AlN Miktarı (%)	AlON Miktarı (%)
ALON1-11	0,5	40-60 kademeli	Yavaş*	1560	30	3,5	96,5
ALON1-12	0,5	40-60 kademeli	Yavaş*	1600	30	2,9	97,1
ALON1-13	0,5	40-60 kademeli	Yavaş*	1635	30	-	100

*: Oda sıcaklığından 825 °C’ye kadar 25 °C/dk, 825 °C’den 1400 °C’ye kadar 15 °C/dk, 1400 °C’den 1560 °C’ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızı.

Deney parametrelerinin optimizasyonu sağlandıktan sonra, Baikowski marka alümina kullanılan deney grubuna (ikinci grup) geçilmiştir. Baikowski marka alümina ile hazırlanmış başlangıç tozlarından yapılan deneylerde; farklı ısıtma hızları, basınç, katkı miktarları ve kalıp hazırlama tekniği ile üretimler yapılarak ışık geçirgenliğini geliştirmek hedeflenmiştir. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de ikinci grup deneylerin XRD paternleri gösterilmiştir.



Şekil 4.6 : Yavaş ısıtma hızı ile 40/60 MPa kademeli basınç uygulanarak 1640 °C’de, 30 dk süreyle spark plazma sinterlenen ağ. %0,5 ve %0,4 CaCO_3 içeren numunelerin XRD paterni.

Şekil 4.6’da ve Çizelge 4.4’te görüldüğü üzere, katkı miktarı ağırlıkça %0,4 CaCO_3 olan numunede %97,6, ağırlıkça %0,5 CaCO_3 olan numunede %100 AlON fazına dönüşüm gerçekleşmiştir. Birinci grup deneylerde olduğu gibi CaCO_3 katkısının sıvı faz sinterlemesine yardımcı olmasından dolayı katkı miktarının artmasıyla AlON dönüşüm miktarı artmıştır.

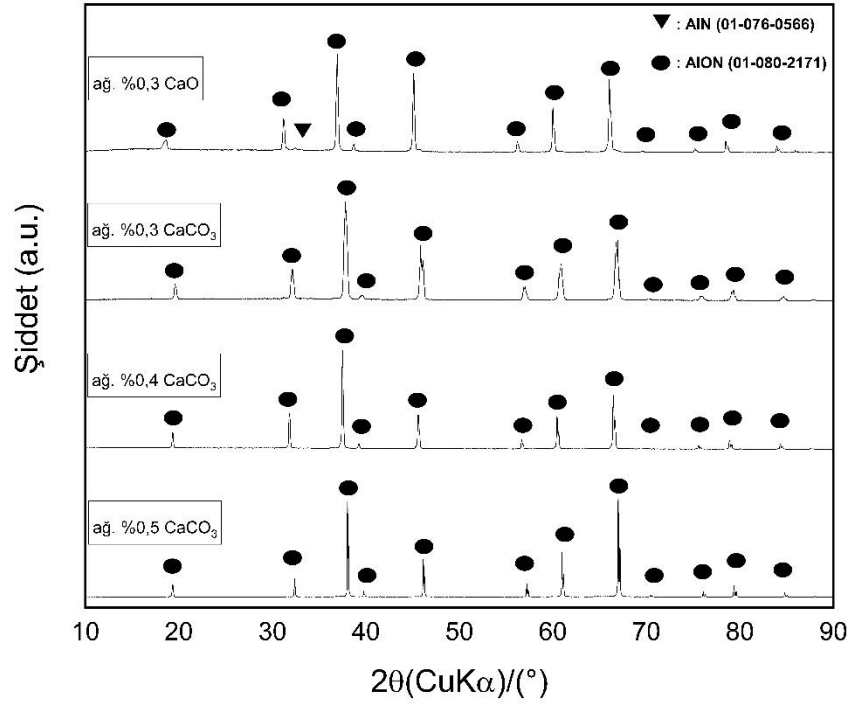
Çizelge 4.4 : XRD-Rietveld analizi (katkı miktarının etkisi).

Numune kodu	Katkı Miktarı (ağ. % CaCO_3)	Basınç Miktarı (MPa)	Isıtma Hızı ($^{\circ}\text{C}/\text{dk}$)	SPS Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Sinterleme Süresi (dk)	AlN Miktarı (%)	AlON Miktarı (%)
AlON2-1	0,5	40-60 kademeli	Yavaş*	1640	30	0	100
AlON2-2	0,4	40-60 kademeli	Yavaş*	1640	30	2,4	97,6
AlON2-3 ^a	0,3	40-60 kademeli	Yavaş*	1640	30	- ^a	- ^a

*: Oda sıcaklığından 825 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar 25 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$, 825 $^{\circ}\text{C}$ 'den 1400 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar 15 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$, 1400 $^{\circ}\text{C}$ 'den 1560 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı.

^a: Deney sırasında ergime gerçekleşmiştir.

Şekil 4.6'da görüldüğü üzere, yapılan deneylerde, 40/60 MPa kademeli basınç altında, 1640 $^{\circ}\text{C}$ 'de, 50 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında sinterlenen numunelerde, sadece ağırlıkça %0,5 CaCO_3 katkı içeren numunede %100 AlON fazına dönüşüm elde edilebilmiştir. Yapılan çalışmalarda sinterleme sıcaklığının artması dönüşüm miktarını artırdığı görülmüştür [68]. Bu nedenle, dönüşümün %100 gerçekleşmesi için sinterleme sıcaklığı artırılmıştır. Ancak 1650 $^{\circ}\text{C}$ SPS sıcaklığında yapılan deneyde, basınç miktarının 60 MPa'a artırıldığı anda ergime başlamıştır. Bu nedenle basınç miktarı 40 MPa'a düşürülmüştür ve direnç etkisi yaratan BN spreyi kullanılmadan kalıp hazırlanmıştır. Ayrıca, aynı şartlarda CaO katkısının etkisi de incelenmiştir. Bu deneylere ait XRD paternleri Şekil 4.7'de gösterilmektedir.



Şekil 4.7 : 50 °C/dk ısıtma hızı ile 40 MPa basınç uygulanarak 1650 °C’de, 30 dk süreyle spark plazma sinterlenen ağı. %0,5 CaCO₃, %0,4 CaCO₃, %0,3 CaCO₃ ve %0,3 CaO içeren numunelerin XRD paterni.

1650 °C sinterleme sıcaklığında, 50 °C/dk ısıtma hızında, 30 dk, 40 MPa basınç ile h-BN kullanılmadan hazırlanan kalıpta üretilen, ağırlıkça %0,3-%0,4-%0,5 CaCO₃ katkı içeren numunelerin hepsinde %100 AlON fazı elde edilmiştir. BN spreynin kullanılmaması ve basınç miktarının azaltılması, sinterleme sıcaklığının artmasıyla ergime olayının gerçekleşmemesi amacıyla belirlenmiştir. BN sprej direnç yaratarak sıcaklık kontrolünü zorlaştırmakta ve AlON dönüşümüne etkisinin bulunmadığı belirlenmiştir. Ayrıca, aynı şartlarda, ağırlıkça %0,3 CaCO₃ miktarına denk gelen miktarda CaO katkı içeren numunede, Şekil 4.7’de görüldüğü tek bir AlN piki görülmektedir. Çizelge 4.5’te görülen Rietvelt analizine göre, bu numunede AlON fazının %99,1 olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.5 : XRD-Rietveld analizi (katkı miktarının etkisi).

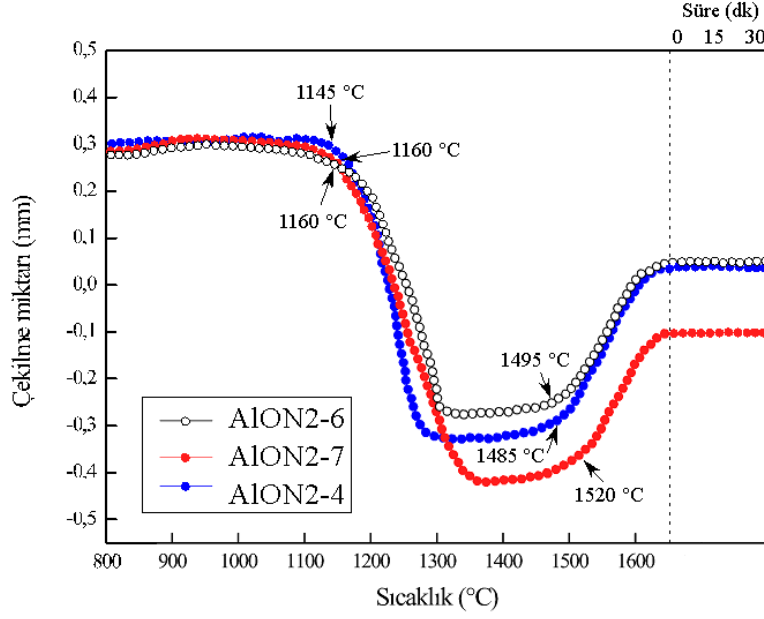
Numune kodu	Katkı Miktarı (ağ. %)	Basınç Miktarı (MPa)	Isıtma Hızı (°C/dk)	SPS Sıcaklığı (°C)	SPS Süresi (dk)	AlN Miktarı (%)	AlON Miktarı (%)
AlON2-4	0,5 CaCO ₃	40	50	1650	30	-	100
AlON2-5	0,4 CaCO ₃	40	50	1650	30	-	100
AlON2-6	0,3 CaCO ₃	40	50	1650	30	-	100
AlON2-7	*CaO	40	50	1650	30	0,9	99,1

*: Ağırlıkça %0,3 CaCO₃ miktarında oluşan CaO miktarına denk gelen miktarda

Sonuç olarak, ağırlıkça %0,4 CaCO₃ katkılı numunenin, 1650 °C sinterleme sıcaklığında, 50 °C/dk ısıtma hızında, 40 MPa basınç altında, 30 dk sinterleme sıcaklığında ve h-BN'süz hazırlanan kalıpta üretimi yapılarak optimum SPS şartları sağlanmıştır.

4.2 AlON Seramiklerin Reaktif Sinterleme Davranışı Sonuçları ve Önerileri

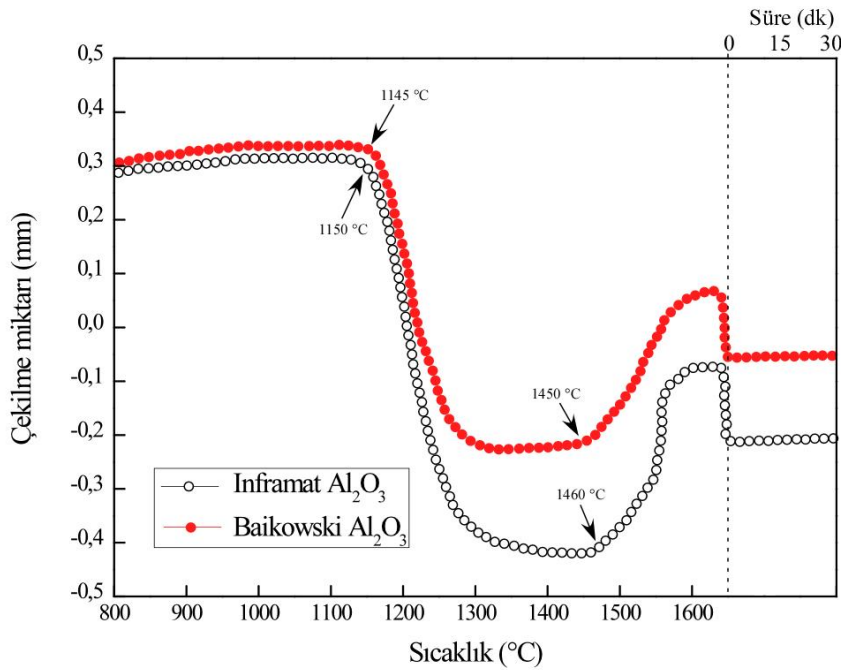
AlON seramiği üretiminde, kalıbın alt ve üst baskı elemanları arasındaki yer değişiminden çekilme davranışı belirlenmektedir. Deney esnasında yoğunlaşmanın yanı sıra, reaksiyon sonucu genleşme veya çekilme gerçekleşmektedir. Sinterleme davranışı grafiklerinde pozitif yön numunede gerçekleşen genleşmeyi, negatif yön numunede gerçekleşen çekilmeyi temsil etmektedir.



Şekil 4.8 : 1650 °C sinterleme sıcaklığında, 50 °C/dk ısıtma hızında, 30 dk, 40 MPa basınç altında üretilen, ağırlıkça %0,5 CaCO₃ (ALON2-4), ağırlıkça %0,3 CaCO₃ (ALON2-6) ve ağırlıkça %0,3 CaCO₃ miktarına denk gelen CaO (ALON2-7) katkılı numunelerin çekilme grafiği.

Şekil 4.8’de Baikowski Al₂O₃ ile hazırlanan ağırlıkça %0,5 CaCO₃, ağırlıkça %0,3 CaCO₃ ve ağırlıkça %0,3 CaCO₃’ta oluşacak CaO miktarına denk gelecek miktarda CaO ile hazırlanan toz karışımının, 40 MPa basınç altında, 50 °C/dk ısıtma hızında, 30 dk. 1650 °C sinterleme sıcaklığında sinterlenen numunelerin çekilme grafiği gösterilmiştir. Bu katkılarda, 570 °C-930 °C aralığında genleşme görülmektedir. Bu genleşme artan sıcaklıkta beraber grafit kalıbın genleşmesinden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 1080 °C’de çekilme başlamıştır ve ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkılı numunede 1145 °C’de, ağırlıkça %0,3 CaCO₃ ve CaO katkılı numunede 1160 °C’de çekilme hızlanmıştır. ALON seramiğinin oluşumu sıcaklığına ulaşıldığında genleşme gerçekleşmektedir. Bu genleşme kristal yapının kubik yapıya dönüşmesinden kaynaklanmıştır. ALON fazına dönüşüm reaksiyonu ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkılı numunede 1485°C’de, ağırlıkça %0,3 CaCO₃ katkılı numunede 1495°C’de, CaO katkılı numunede 1520 °C’de başlamıştır. Şekil 4.8’de katkı miktarının artmasıyla çekilme miktarının arttığı görülmektedir. Ayrıca, CaO katkılı numunenin, CaCO₃ katkılı numuneye göre çekilme davranışı açısından en iyi sonucu vermektedir. Ancak, X-ışınları difraksiyon analizlerinde bu numunede AlN olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.9’da başlangıç toz karışımında kullanılan Al_2O_3 ’ün etkisi görülmektedir. Hem Baikowski hem Inframat Al_2O_3 ile hazırlanan numunelerde 570-885 °C aralığında kalıp genişmesi gerçekleşmiştir. Inframat ile hazırlanan toz karışımında 1150 °C’de çekilme hızlanmıştır. Baikowski ile hazırlanan toz karışımında 1145 °C’de çekilme hızlanmıştır. 1450 °C sıcaklıklarında, her iki numunede, AlON fazına dönüşüm reaksiyonu başlamasıyla genişleme başlamıştır. 1640 °C’de basıncın 40 MPa’dan 60 MPa’a çıkarılmasıyla tekrar çekilme başlamıştır. Bu nedenle grafikte ikinci çekilme piki meydana gelmiştir. Inframat firmasından temin edilen alümina ile hazırlanan numunede daha fazla çekilme gerçekleşmiştir.



Şekil 4.9 : 1635 °C ve 1640 °C sinterleme sıcaklığında, yavaş ısıtma hızı rejiminde, 30 dk, 40/60 MPa kademeli basınç altında üretilen ağ. %0,5 $CaCO_3$ katkılı, Inframat ve Baikowski alümina başlangıç tozu kullanarak hazırlanan numunelerin çekilme grafiği.

4.3 Yoğunluk Ölçümü Sonuçları ve Önerileri

AlON seramiğinin teorik yoğunluğu $3,71 \text{ g/cm}^3$ ’dir. Dönüşmeden kalabilecek olan α - Al_2O_3 ve AlN’ün yoğunlukları sırasıyla $3,95 \text{ g/cm}^3$ ve $3,26 \text{ g/cm}^3$ değerlerindedir [8]. Yapılan deneyler sonucu elde edilen yoğunluk değeri AlON seramiğinin teorik yoğunluğuna yakın değerlere sahiptir. Yoğunluk ölçümü, malzemenin orta kesitinden parçaların kesilmesi ve her bir parçanın yoğunluğunun Arşimet Prensibine göre

ölçülmesiyle toplam değerlerin aritmetik ortalaması alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlar Çizelge 4.4’de gösterilmektedir.

Saydam seramiklerde, porozitenin varlığı, gelen ışıkları saçarak saydamlığı negatif olarak etkilediğinden önemli bir husustur [30,32,33,34]. Elde edilen rölatif yoğunluk değerlerinin yüksek olması (~%99) CaCO_3 katkısının sinterlemeye yardımcı olarak, por oluşumunu minimize etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bazı numunelerde AlON fazına %100 dönüşüm olmadığından, elde edilen yoğunluk değerlerine Al_2O_3 ’ün ve AlN’nin yoğunluk değerleri de katılmaktadır. Bu durumda elde edilen teorik yoğunlukta, Al_2O_3 -AlN-AlON fazlarının karışımı bulunduğundan, AlON fazının rölatif yoğunluğundan bahsedilemez. AlON fazının rölatif yoğunluğu, %100 AlON fazı içeren numuneler için hesaplanmıştır.

Yapılan deneylerde, ağırlıkça %0,5 CaCO_3 katkılı, Inframat firmasından temin edilen alümina tozu ile hazırlanan toz karışımının, 1560 °C SPS sıcaklığında, 50 °C/dk ısıtma hızında, 40 dk, 40/60 MPa kademeli basınç altında üretilen numunede elde edilmiştir. Yoğunluk değeri 3,70 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Bu numunede AlON fazına dönüşüm tamamlandığından rölatif yoğunluk değeri %99,73 olarak hesaplanmıştır.

Yapılan deneylerde sinterleme süresinin artmasıyla rölatif yoğunluk değerinin arttığı belirlenmiştir. Bunun nedeni, sürenin artmasıyla tane büyümesinin devam etmesiyle porozitenin ortadan kalkmasıdır. Ayrıca, sinterlemeye yardımcı katkı miktarının artmasıyla porozitenin oluşması engellendiğinden yüksek rölatif yoğunluk değerlerine ulaşılabilmiştir. Shan ve arkadaşları yaptığı çalışmada ağırlıkça %0,2-%0,5 CaCO_3 katkısı aralığında, CaCO_3 miktarının artmasının yoğunluğu arttırdığını belirlemiştir [69]. Isıtma hızının değişmesi yoğunluk üzerinde önemli bir etki göstermemiştir. Shan ve arkadaşları yaptığı çalışmada SPS yöntemiyle AlON seramiği üretiminde, 200 °C/dk ısıtma hızına kadar ısıtma hızının etkisinin yoğunluğa değerli bir etkisi olmadığını saptamıştır [70]. Birinci ve ikinci grup deneylerde, Shan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadaki sonuçlara (yoğunluk miktarının ağırlıkça %0,2-%0,5 CaCO_3 aralığında, artan katkı ile artması) paralel olarak katkı miktarının ağırlıkça %0,3’ten ağırlıkça %0,4’ e yükselmesiyle yoğunluk artmıştır, ancak ağırlıkça %0,5’e artmasıyla azalmıştır. Bunun nedeni, ağırlıkça %0,5 CaCO_3 içeren numunede SEM görüntülerinde de görülen porozitelerin varlığıdır.

Çizelge 4.6 : Birinci ve ikinci grup numunelerin yoğunluk değerleri.

Numune no	Yoğunluk (g/cm ³)	Katkı Miktarı (% ağırlıkça)	Isıtma Hızı (°C/dk)	SPS Sıcaklığı (°C)	SPS Süresi (dk)	Rölatif Yoğunluk (%)
ALON1-1	3,65±0,009	0,1CaCO ₃	50	1550	30	- ^b
ALON1-2	3,66±0,004	0,1CaCO ₃	50	1575	30	- ^b
ALON1-3	- ^a	0,1CaCO ₃	Hızlı*	1625	30	- ^b
ALON1-4	3,66±0,018	0,1CaCO ₃	Hızlı*	1625	30	- ^b
ALON1-5	3,66±0,012	0,3CaCO ₃	Hızlı*	1635	30	- ^b
ALON1-6	3,68±0,004	0,3CaCO ₃	50	1560	30	99,19
ALON1-7	3,68±0,013	0,5CaCO ₃	50	1560	30	99,19
ALON1-8	3,70±0,023	0,5CaCO ₃	50	1560	40	99,73
ALON1-9	3,65±0,011	0,5CaCO ₃	Yavaş**	1560	12	- ^b
ALON1-10	- ^c	0,5CaCO ₃	Yavaş**	1560	30	- ^{b, c}
ALON1-11	3,64±0,033	0,5CaCO ₃	Yavaş**	1560	30	- ^b
ALON1-12	3,65±0,006	0,5CaCO ₃	Yavaş**	1600	30	- ^b
ALON1-13	3,68±0,029	0,5CaCO ₃	Yavaş**	1635	30	99,19
ALON2-1	3,67±0,005	0,5CaCO ₃	Yavaş**	1640	30	98,92
ALON2-2	3,67±0,003	0,4CaCO ₃	Yavaş**	1640	30	- ^b
ALON2-3	- ^c	0,3CaCO ₃	Yavaş**	1640	30	- ^{d, c}
ALON2-4	3,66±0,005	0,5CaCO ₃	50	1650	30	98,65
ALON2-5	3,69±0,009	0,4CaCO ₃	50	1650	30	99,46
ALON2-6	3,68±0,007	0,3CaCO ₃	50	1650	30	99,19
ALON2-7	3,68±0,005	^d CaO	50	1650	30	- ^b

^a: Deney grafit folyo kullanılmadan yapıldığı numuneler baskı elemanına yapıştı.

^b: Tam dönüşüm olmadığından, rölatif yoğunluk hesaplanamaz.

^c: Deney sırasında ergime gerçekleşti.

^d: Ağırlıkça %0,3 CaCO₃ miktarında oluşan CaO miktarına denk gelen miktarda

*: Oda sıcaklığından 1400 °C'ye kadar 150 °C/dk, 1400 °C'den sinterleme sıcaklığına 20 °C/dk ısıtma hızı.

** : Oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar 50 °C/dk; 600 °C'den 1000 °C'ye kadar 25 °C/dk; 1000 °C'den 1400 °C'ye kadar 15 °C/dk; 1400 °C'den sinterleme sıcaklığına kadar 8 °C/dk ısıtma hızı.

4.4 Sertlik ve Kırılma Tokluğu Sonuçları ve Önerileri

$Al_2O_3/AlN/CaCO_3$ toz karışımından hareketle gerçekleştirilen birinci grup deneylerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri Çizelge 4.7’de gösterilmiştir.

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

Numune no	Katkı Miktarı (ağ % $CaCO_3$)	Basınç Miktarı (MPa)	SPS Sıcaklığı ($^{\circ}C$)	SPS Süresi (dk)	Isıtma Hızı ($^{\circ}C/dk$)	Sertlik (GPa)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
ALON1-1	0,1	20/60	1550	30	50	15,60±0,34	3,46±0,27
ALON1-2	0,1	20/60	1575	30	50	16,05±0,18	3,51±0,26
ALON1-3	0,1	40/60	1625	30	Hızlı*	- ^a	- ^a
ALON1-4	0,1	40/60	1625	30	Hızlı*	15,46±0,21	2,75±0,19
ALON1-5	0,3	40/60	1635	30	Hızlı*	14,89±0,26	2,80±0,18
ALON1-6	0,3	40/60	1560	30	50	15,73±0,19	2,50±0,24
ALON1-7	0,5	40/60	1560	30	50	15,84±0,19	2,41±0,23
ALON1-8	0,5	40/60	1560	40	50	15,80±0,22	2,37±0,16
ALON1-9	0,5	40/60	1560	12	Yavaş**	15,81±0,28	3,03±0,5
ALON1-10	0,5	40/60	1560	30	Yavaş**	- ^b	- ^b
ALON1-11	0,5	40/60	1560	30	Yavaş**	15,96±0,24	2,63±0,38
ALON1-12	0,5	40/60	1600	30	Yavaş**	15,61±0,37	2,72±0,30
ALON1-13	0,5	40/60	1635	30	Yavaş**	15,64±0,23	2,76±0,28

^a: Deney grafit folyo kullanılmadan yapıldığı numuneler baskı elemanına yapıştı.

^b: Deney sırasında ergime gerçekleşmiştir.

*: Oda sıcaklığından 1400 $^{\circ}C$ ’ye kadar 150 $^{\circ}C/dk$, 1400 $^{\circ}C$ ’den sinterleme sıcaklığına 20 $^{\circ}C/dk$ ısıtma hızı.

** : Oda sıcaklığından 600 $^{\circ}C$ ’ye kadar 50 $^{\circ}C/dk$; 600 $^{\circ}C$ ’den 1000 $^{\circ}C$ ’ye kadar 25 $^{\circ}C/dk$; 1000 $^{\circ}C$ ’den 1400 $^{\circ}C$ ’ye kadar 15 $^{\circ}C/dk$; 1400 $^{\circ}C$ ’den sinterleme sıcaklığına kadar 8 $^{\circ}C/dk$ ısıtma hızı.

Yapılan deneylerde; sertlik değerleri, 14,89 ile 16,05 GPa aralığında ve kırılma tokluğu değerleri, 2,41 ile 3,51 MPa.m^{1/2} arasında değişmiştir. Bazı numunelerde elde edilen ALON fazının teorik, sertlik (13,8 GPa) ve kırılma tokluğu (2,4-2,9 MPa.m^{1/2})

değerlerinden yüksek değerler, AlON fazına %100 dönüşümün gerçekleşmemesinden dolayı kaynaklanmıştır. Bu durumu göz önüne alarak, elde edilen en yüksek sertlik (16,05 GPa) ve kırılma tokluğu ($3,51 \text{ MPa.m}^{1/2}$) değeri 1575 °C'de 30 dakika spark plazma sinterlenen numunede elde edilmiştir. AlON seramiğinin mekanik özelliklerinin mikroyapıyla doğrudan ilgili olduğu belirlenmiştir.

Birinci grup deneylerde, %100 AlON fazının elde edildiği numunelerden, ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkılı, 1560 °C sinterleme sıcaklığında, 50 °C/dk ısıtma hızında, 30 dk sinterleme süresinde, 40/60 MPa kademeli basınç altında sinterlenen numunede en yüksek sertlik değeri ($15,84 \pm 0,19 \text{ GPa}$) ölçülmüştür. Ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkılı, 1635 °C sinterleme sıcaklığında, yavaş ısıtma hızında (oda sıcaklığından 600 °C' ye kadar 50 °C/dk; 600 °C'den 1000 °C'ye kadar 25 °C/dk; 1000 °C'den 1400 °C'ye kadar 15 °C/dk; 1400 °C'den sinterleme sıcaklığına kadar 8 °C/dk), 30 dk sinterleme süresinde , 40/60 MPa kademeli basınç altında sinterlenen numunede en yüksek kırılma tokluğu değeri ($2,76 \pm 0,28 \text{ MPa.m}^{1/2}$) ölçülmüştür. Sinterleme süresinin artmasıyla tane büyümesi gerçekleşmesiyle, AlON seramiğinin kırılma tokluğu hata payı içinde kalarak etkilenmemiştir, ancak sertlik değerleri düşmüştür. Ayrıca, CaCO₃ katkısının miktarının artmasıyla sıvı faz sinterlenmesi yardımıyla var olan porozitenin azalmasından ve tane boyutunun düşmesinden dolayı, AlON seramiğinin sertliği artarken kırılma tokluğunda pozitif bir değişim olmamıştır.

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

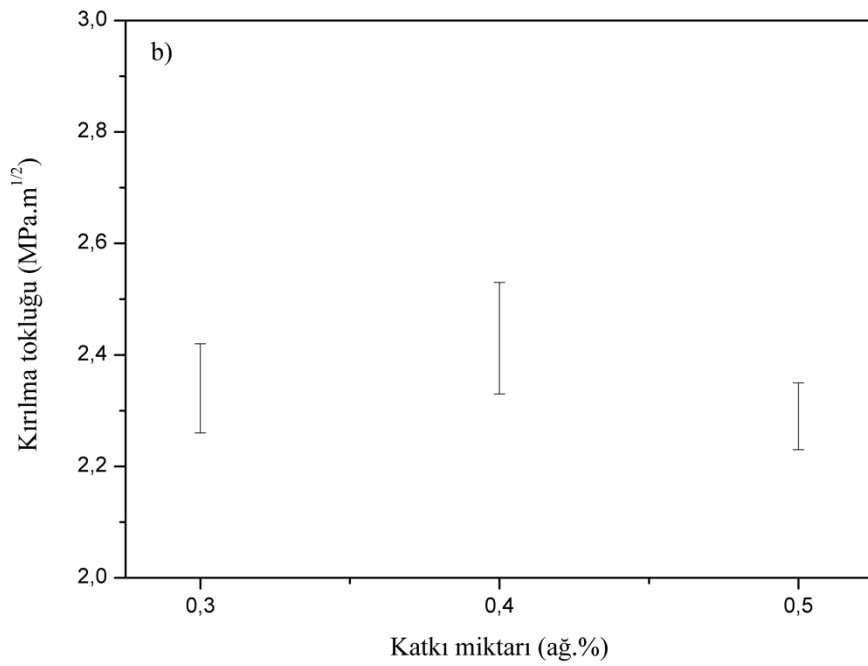
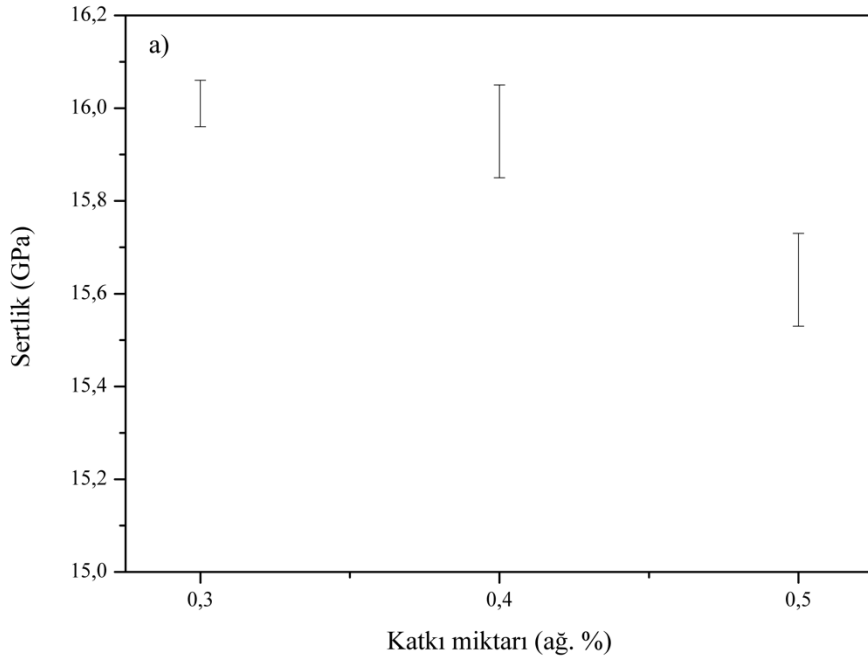
Numune kodu	Katkı Miktarı (ağ %)	Basınç Miktarı (MPa)	SPS Sıcaklığı (°C)	SPS Süresi (dk)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Sertlik (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
ALON2-1	0,5 CaCO ₃	40/60	1640	30	Yavaş*	15,50±0,22	3,12±0,21
ALON2-2	0,4 CaCO ₃	40/60	1640	30	Yavaş*	15,77±0,16	2,80±0,17
ALON2-3	0,3 CaCO ₃	40/60	1640	30	Yavaş*	- ^a	- ^a
ALON2-4	0,5 CaCO ₃	40	1650	30	50	15,63±0,10	2,29±0,06
ALON2-5	0,4 CaCO ₃	40	1650	30	50	15,95±0,10	2,43±0,10
ALON2-6	0,3 CaCO ₃	40	1650	30	50	16,01±0,05	2,34±0,08
ALON2-7	**CaO	40	1650	30	50	15,65±0,19	2,68±0,11

^a: Deney sırasında ergime gerçekleşti.

*: Oda sıcaklığından 600 °C' ye kadar 50 °C/dk; 600 °C'den 1000 °C'ye kadar 25 °C/dk; 1000 °C'den 1400 °C'ye kadar 15 °C/dk; 1400 °C'den sinterleme sıcaklığına kadar 8 °C/dk ısıtma hızı.

**::Ağırlıkça %0,3 CaCO₃ miktarında oluşan CaO miktarına denk gelen miktarda.

İkinci grup deneylerde, %100 ALON fazına dönüşümün olduğu en yüksek sertlik değeri (16,01 GPa), ağırlıkça %0,3 CaCO₃ katkılı toz karışımının, 1650 °C sinterleme sıcaklığında, 30 dk sinterleme süresinde, 50 °C/dk ısıtma hızında ve 40 MPa basınç altında sinterlenmesiyle elde edilen numunede ölçülmüştür. En yüksek kırılma tokluğu değeri (3,12 MPa.m^{1/2}), ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkılı toz karışımının, 1640 °C sinterleme sıcaklığında, 30 dk sinterleme süresinde, yavaş ısıtma hızında ve 40/60 MPa kademeli basınç altında sinterlenmesiyle üretilen numunede ölçülmüştür. İkinci grup deneylerde, yavaş ısıtma hızıyla üretilen numunelerde yüksek kırılma tokluğu elde edildiği görülmüştür. Bunun nedeni, yavaş ısıtma hızının mikroyapıda daha az gerilmeler oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.10 : Ağ. %0,3-%0,4-%0,5 CaCO₃ katkılı, 1650 °C sinterleme sıcaklığında, 50 °C/dk ısıtma hızı ile 40 MPa basınç uygulanarak 30 dk sinterleme sürelerinde reaktif spark plazma sinterlenen numunelerin a) sertlik b) kırılma tokluğu grafiği.

Şekil 4.10'da kırılma tokluğu değerinin, katkı miktarının ağırlıkça %0,4 CaCO_3 olduğu değere kadar önce artmakta, sonra azalmakta olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ağırlıkça %0,5 CaCO_3 miktarından sonra SEM görüntülerinde poroziteye rastlanması ve rölatif yoğunluğun daha düşük değere sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Katkı miktarının ağırlıkça %0,3 CaCO_3 'tan ağırlıkça %0,4 CaCO_3 'a artması ile sertlik ve kırılma tokluğu değişiminin hata payı sınırları içinde kalmasından dolayı önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi SPS yöntemi ile AlON üretiminde geleneksel yöntemle üretime göre daha yüksek sertlik değerleri elde edilmiştir ($>13,8$ GPa). Ayrıca, kırılma tokluğu değerinden kayıp vermeden sertlik artışı sağlanmıştır ($2-4-2,9 \text{ MPa.m}^{1/2}$)[8]. Literatürde 1500°C sinterleme sıcaklığında, 30 dk sinterleme süresinde, 40/50 MPa kademeli basınç altında SPS ile üretilen ağırlıkça %0,08 Y_2O_3 ve ağırlıkça %0,02 La_2O_3 katkılı AlON seramiğinde sertlik değeri $15,1\pm0,4$ GPa, kırılma tokluğu değeri $2,4\pm0,1 \text{ MPa.m}^{1/2}$ olarak belirlenmiştir [71]. Elde edilen kırılma tokluğu ve sertlik değerleri literatürdeki değerler ile paralellik göstermektedir.

4.5 Mikroyapı İncelemeleri

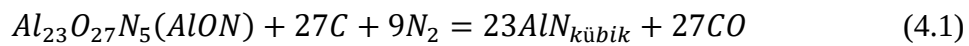
Reaktif spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilen AlON seramiklerinin kırık yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. İkinci grup deneylerde AlON2-4, AlON2-5, AlON2-6, AlON2-7, birinci grup deneylerde AlON1-13 ve AlON 1-7 nolu, %100 AlON dönüşümünün gerçekleştiği numunelerde mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te mikroyapı görüntüleri görülmektedir. Numunelerin kırık yüzeyleri incelendiğinde heterojen yapıda taneler ve yer yer porlar görülmektedir. Ayrıca, yapıdaki karbon varlığını belirlemek için AlON1-13 kodlu numuneye EDS analizi yapılmıştır. EDS sonuçları Çizelge 4.9'da görülmektedir.

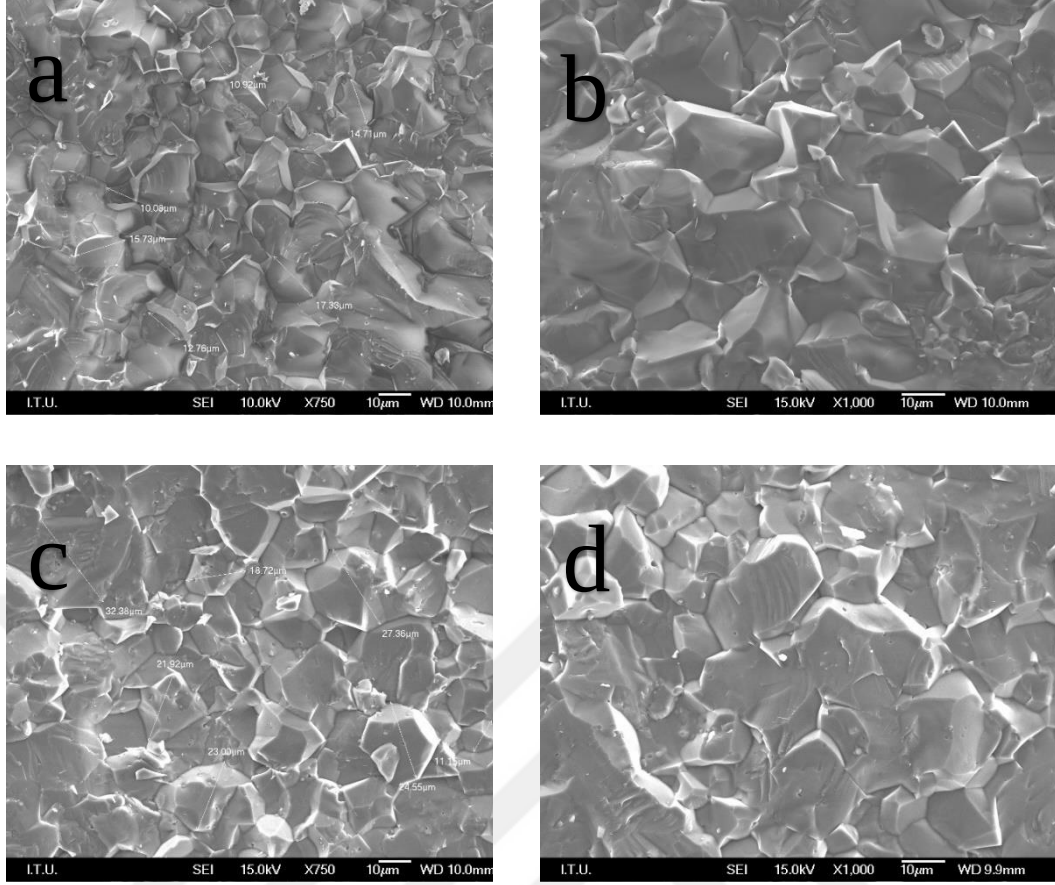
Çizelge 4.9 : 1635 °C’de 30 dk sinterlenen ağırlıkça %0,5 CaCO₃ içeren numunenin EDS analizi.

Element	Ağırlıkça yüzdesi	Atomik yüzdesi
C	2,89	4,73
N	6,53	9,15
O	40,38	49,57
Al	50,21	36,55
Toplam	100	100

Yapılan EDS analizi sonucunda, AlON1-13 kodlu numunede Çizelge 4.9’a göre yapıda ağırlıkça %2,89 karbon bulunduğunu göstermiştir. Karbon kirliliği, SPS kalıp elemanlarının grafit olmasından kaynaklanmaktadır. Sinterleme sırasında, SPS kalıp elemanlarından kaynaklanan karbonun AlON seramiği içinde çözünmesi ve sinterleme atmosferinde oluşan CO’nin açık porlardan yapıya girerek hapsolmasıyla karbon kirliliği gerçekleşmektedir. Denklem 4.1’de AlON seramiği üretiminde CO oluşumu gösterilmektedir [72,73].

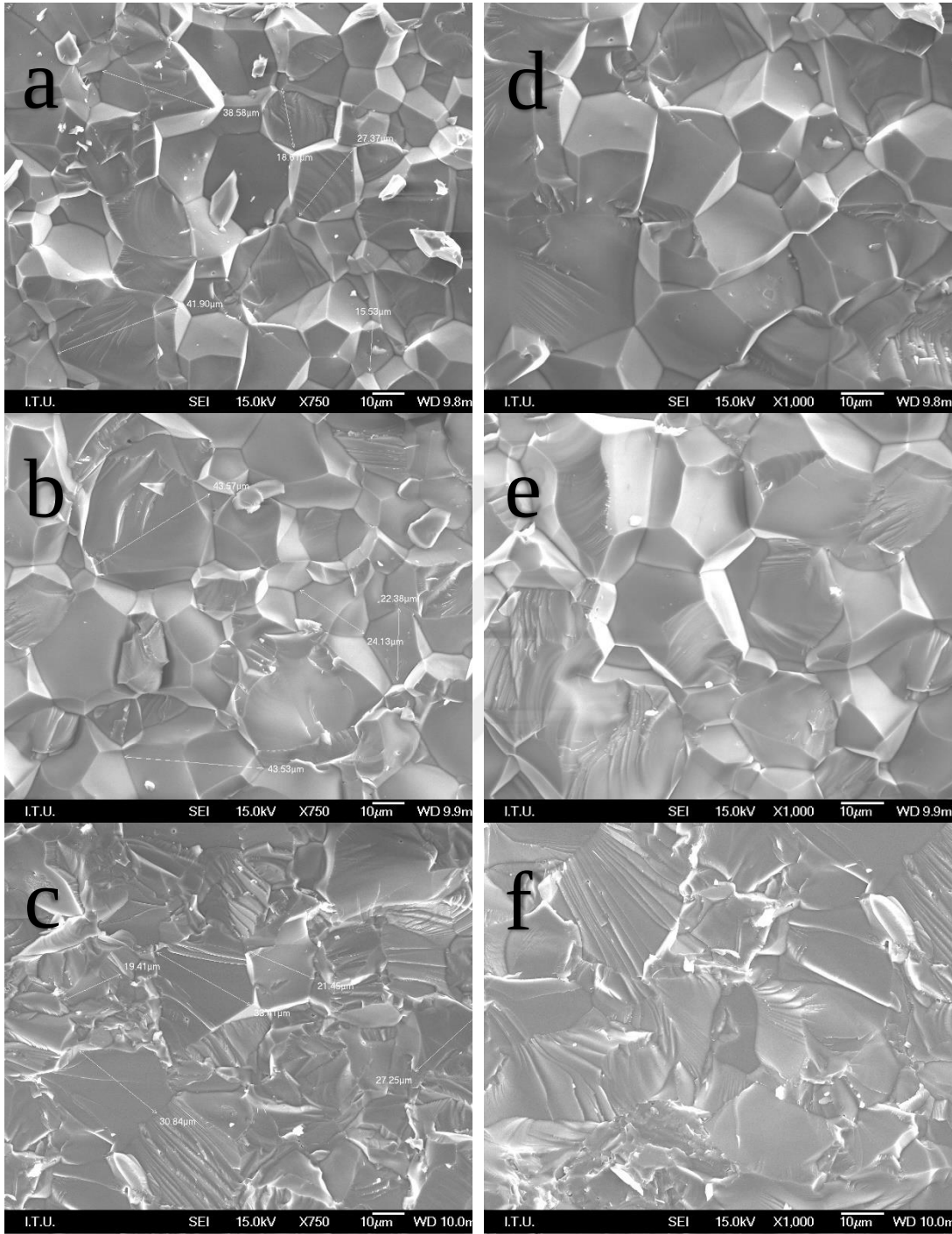
Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada artan ısıtma hızının porların oluşumunu azaltma yönelimi gösterdiğini, ancak başlangıç toz şartlarının, sonuçları önemli derecede etkilediği belirtilmiştir [74].





Şekil 4.11 : 1635 °C’de yavaş ısıtma hızı ile 40-60 MPa kademeli basınç altında 30 dk sinterlenen ağırlıkça %0,5 CaCO₃ a) x750 b) x2000 ve 1560 °C’de 50 °C/dk ısıtma hızı ile 40-60 MPa basınç altında 30 dk sinterlenen ağırlıkça %0,5 CaCO₃ içeren numunelerin c) x750 d) x2000 kırık yüzey görüntüleri.

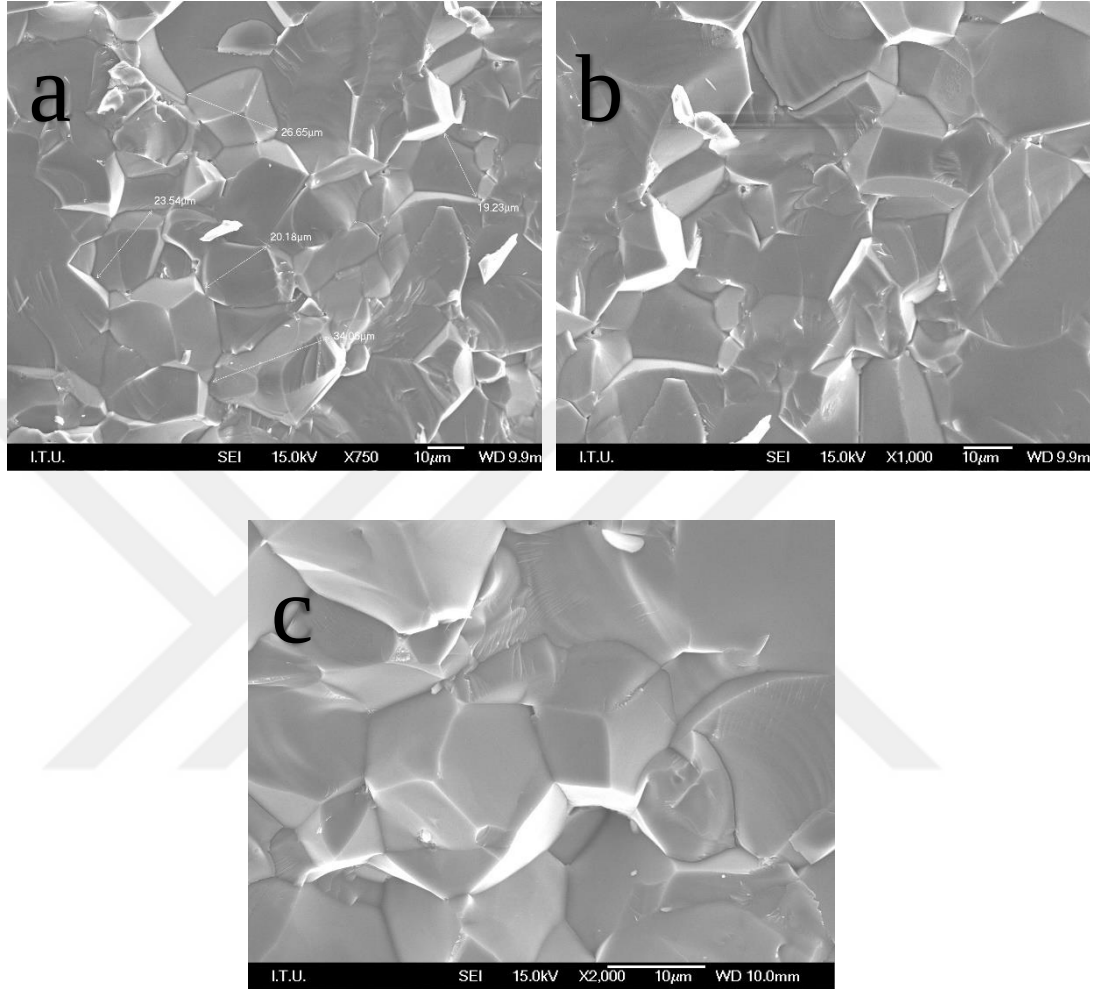
AlON seramiğinin transparan özellik göstermesi için yüksek tane boyutu gerekmektedir (80-250 μm) [74]. Ayrıca, Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de kırılma yüzeyine bakılan numunelerde x750 ve x1000 büyütmede tanelerin büyüklüğü görüntülenmiştir.



Şekil 4.12 : 1650 °C’de 50 °C/dk ısıtma hızı ile 40 basınç altında 30 dk sinterlenen a,d) ağı. %0,3 CaCO₃ b,e) ağı.%0,4 CaCO₃ c,f) ağı. %0,5 CaCO₃ katkılı numunelerin x750 ve x1000 büyütmelerdeki kırık yüzey görüntüleri.

Şekil 4.13’te görüldüğü üzere ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkılı numunede (AlON2-4) kırılma klivaj düzlemleri boyunca olduğundan, yüksek yoğunlukla üretilse bile stresin yoğun olmasından ışık geçirgenliği daha düşük değerlerde kalmıştır. Shan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ağırlıkça %0,2 CaCO₃ katkısının kalıntı porların

eliminasyonu için yeterli kalmadığı ve ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkısının üstünde katkının tane büyümesini negatif olarak etkilediği belirtilmiştir. Ayrıca, katkı miktarının artması tane boyutunu düşürdüğü belirtilmiştir [44].



Şekil 4.13 : 1650 °C’de 50 °C/dk ısıtma hızı ile 40 basınç altında 30 dk sinterlenen ağı. %0,3 CaCO₃ katkısındaki CaO miktarına denk CaO katkılı numunenin a) x750 ve b) x1000 c) x2000 kırık yüzey görüntüleri.

Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de görüldüğü gibi üretilen AlON seramiğinin tane boyutu yaklaşık 30-50 μm aralığındadır. Işık geçirgenliğinin düşük olmasının karbon kirliliği, porozite ve ikincil fazlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.6 Işık Geçirgenliği Ölçüm Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi

Spektrofotometre ile ışık kaynağından malzeme yüzeyine dik gelen açı altında ışık geçirgenliği ölçülmüştür. AlON seramiğinin teorik ışık geçirgenliği değeri Beer Lambert yasası ile hesaplandığında %85,4 olarak bulunmuştur. [45]. Bu çalışmada, en

yüksek ışık geçirgenliği değeri Baikowski başlangıç toz karışımı kullanarak, 1650 °C sinterleme sıcaklığında, 50 °C/dk ısıtma hızında, 40 MPa basınç altında; ağırlıkça %0,4 CaCO₃ katkılı toz karışımının BN içermeyen ve sadece alt ve üst baskı elemanlarında grafit folyo kullanarak hazırlanan kalıpta üretilen numunede (numune kodu AlON2-5) elde edilmiştir. Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi, bu numunede 2000 nm de yaklaşık %53,84 doğrusal ışık geçirgenliği değeri elde edilmiştir. Bu numunenin görüntüsü Şekil 4.14'de gösterilmiştir. Birinci grup deneylerde en yüksek ışık geçirgenliği değeri, Inframat Al₂O₃ başlangıç tozu kullanarak, 1560 °C sinterleme sıcaklığında, 50 °C/dk ısıtma hızında, 40/60 MPa kademeli basınç altında, ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkılı toz karışımının BN ve alt ve üst baskı elemanlarında grafit folyo kullanarak hazırlanan kalıpta üretilen numunede (numune kodu AlON1-7) elde edilmiştir. Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi bu numune de 2000 nm de yaklaşık %42,57 doğrusal ışık geçirgenliği değeri elde edilmiştir. 600 nm dalga boyu görünür ışık (360-700 nm) dalga boyunu temsil etmektedir. Daha yüksek dalga boyları (2000 nm) kızılötesi ışığı temsil etmektedir.

Çizelge 4.10 : Çeşitli dalga boylarındaki doğrusal ışık geçirgenliği değerleri.

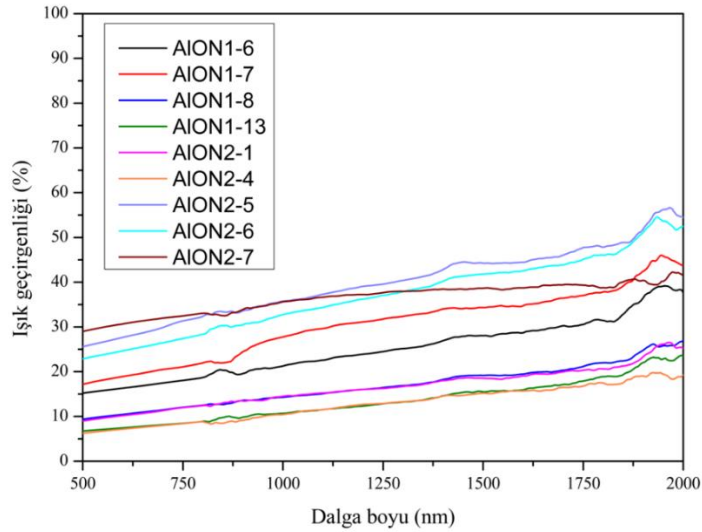
Numune kodu	T (2000 nm)	T (600 nm)
AlON1-6	%37,94	%16,33
AlON1-7	%42,57	%18,95
AlON1-8	%26,74	%10,46
AlON1-13	%23,47	%7,45
AlON2-1	%23,97	%10,19
AlON2-4	%20,68	%7,15
AlON2-5	%53,84	%27,67
AlON2-6	%53,55	%24,64
AlON2-7	%37,68	%30,68

Düşük ısıtma hızı ve yüksek sinterleme süresi parametrelerinde, yüksek yoğunluklu AlON seramiği üretilse bile, numunenin karbon çözmesinden dolayı ışık geçirgenliği değeri ciddi düşüş yaşamıştır. Ayrıca, ağırlıkça %0,5 CaCO₃ içeren numunelerde

porozitenin olmasından dolayı yüksek ışık geçirgenliği elde edilememiştir. Ağırlıkça %0,3 ve %0,4 CaCO_3 katkılı numunelerin doğrusal ışık geçirgenliği değeri yaklaşık değerler olmasına karşı, ağırlıkça %0,4 CaCO_3 katkılı numunede en yüksek ışık geçirgenliği değeri ölçülmüştür.



Şekil 4.14 : Ağ. %0,4 CaCO_3 katkılı, 1650 °C’de, 50 °C/dk ısıtma hızında, 40 MPa basınçta elde edilen numune (AION2-5).



Şekil 4.15 : Numune kodları AION1-6, AION1-7, AION1-8, AION1-13, AION2-1, AION2-4, AION2-5, AION2-6 ve AION2-7 olan numunelerin % doğrusal ışık geçirgenliği değerleri.

Şekil 4.15’de %100 AlON fazı elde edilmiş bütün numunelerin 300-2000 nm dalga boyu aralığındaki ışık geçirgenlik ölçümlerini göstermektedir. Inframat Advanced Materials α -Al₂O₃ tozları kullanılarak yapılan deneylerde, Baikowski α -Al₂O₃ tozları kullanılarak yapılan deneylere göre transparanlık oldukça düşüktür. Bunun nedeni, Inframat Advanced Materials alüminada monoklinik alümina bulunmasıdır. Monoklinik kristal yapı, farklı latis parametrelerine ($a \neq b \neq c$) sahip olduğundan ışık saçılmasına neden olmaktadır [75]. Ayrıca, rölatif yoğunluğun artmasıyla porozite azaldığından, yüksek yoğunluklu numuneler, daha yüksek doğrusal ışık geçirgenliği değerine sahiptir. Son olarak tane boyutu büyük olan numuneler, daha az tane sınırına sahip olduğundan daha yüksek ışık geçirgenliğine sahiptir. Ağırlıkça %0,4 CaCO₃ katkılı numunenin 300-2000 nm dalga boyu aralığında en yüksek ışık geçirgenliğe (2000 nm’de %53,84) sahip olduğu belirlenmiştir.

5. GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmada, iki farklı Al_2O_3 tozu ve AlN karışımlarına, farklı oranlarda CaCO_3 ilave ederek reaktif spark plazma sinterleme metodu ile AlON seramikleri üretilmiştir.
2. Birinci grup deneylerde, Inframat Advanced Materials firmasından temin edilen Al_2O_3 tozu kullanılarak, SPS sıcaklıklarında, ısıtma hızlarında, sinterleme sürelerinde, basınçlarında ve katkı miktarlarında değişiklikler yapılarak yüksek transparanlığa sahip %100 AlON fazı elde edilmeye çalışılmıştır.
3. İkinci grup deneylerde Baikowski firmasından temin edilen Al_2O_3 tozları ile , AlON seramiğinin optik özelliklerinin geliştirilmesi ve katkı miktarının etkisini ölçmek amaçlanmıştır.
4. Birinci grup deneylerde, ağırlıkça %0,5 CaCO_3 katkı içeren toz karışımının, 1635 °C sinterleme sıcaklığında, oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar 50 °C/dk, 600 °C'den 1000 °C'ye kadar 25 °C/dk ısıtma hızı, 1000 °C'den 1400 °C'ye kadar 15 °C/dk ısıtma hızı, 1400 °C'den 1635 °C'ye kadar 8°C/dk ısıtma hızı ile, 30 dk 40-60 MPa basınç uygulanarak reaktif spark plazma sinterlenmesi ile üretilen numunede, ayrıca ağırlıkça %0,3 ve %0,5 CaCO_3 katkı içeren toz karışımının, 1560 °C'de, 50 °C/dk ısıtma hızı ile 30 dk. 40-60 MPa kademeli basınç uygulanarak reaktif spark plazma sinterlenmesi ile üretilen numunede ve ağırlıkça %0,5 CaCO_3 katkı içeren toz karışımının 1560 °C'de 50 °C/dk, 40 dakika 40-60 MPa kademeli basınç uygulanarak reaktif spark plazma sinterlenmesi ile üretilen numunede %100 AlON fazı elde edilmiştir. SPS sıcaklığının ve katkı miktarının artmasıyla, AlON fazına dönüşüm artmıştır. Isıtma hızının çok yüksek olması (reaksiyon için yeterli zaman sağlanamadığından), AlON fazına dönüşümü azalmıştır. 30 dakika ve üstünde sinterleme süresinin %100 AlON dönüşümü için yeterli olduğu, ancak 12 dakikalık sinterleme süresinin %100 AlON dönüşümü için yetersiz olduğu saptanmıştır.
5. İkinci grup deneylerde ağırlıkça %0,4 CaCO_3 katkı içeren toz karışımının, 1640 °C sinterleme sıcaklığında oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar 50 °C/dk, 600 °C'den 1000 °C'ye kadar 25 °C/dk ısıtma hızı, 1000 °C'den 1400 °C'ye kadar 15

°C/dk ısıtma hızı, 1400 °C'den 1635 °C'ye kadar 8°C/dk ısıtma hızı ile, 30 dk. 40-60 MPa basınç uygulanarak reaktif spark plazma sinterlenmesi ile üretilen numune %100 AlON fazı görülmemiştir. Kalan ikinci grup deneylerinin hepsinde %100 AlON dönüşümü elde edilmiştir. Katkı miktarının artmasıyla %100 AlON fazına dönüşüm artmıştır. Yavaş ısıtma hızında, sadece ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkısıyla %100 AlON fazı elde edilebilmiştir. Ayrıca, düşük ısıtma hızının sinterlemede ergimeyi pozitif etkilediği saptanmıştır.

6. Birinci grup deneylerde yoğunluk değerleri 3,65-3,70 g/cm³ arasında değişmiştir. En yüksek 3,70 g/cm³ olarak ölçülen yoğunluk değeri, ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkılı toz karışımının, 1560 °C'de 50 °C/dk ısıtma hızında ve 40 dk 40-60 MPa basınç altında reaktif spark plazma sinterlenen numunede elde edilmiştir. Rölatif yoğunluk değeri %99,7 olarak ölçülmüştür. İkinci grup deneylerde, yoğunluk değerleri 3,66-3,69 g/cm³ arasında değişmiştir. En yüksek 3,69 g/cm³ olarak ölçülen yoğunluk değeri, ağırlıkça %0,4 CaCO₃ katkılı toz karışımının, 1650 °C'de, 50 °C/dk ısıtma hızında ve 30 dk 40 MPa basınç uygulanarak reaktif spark plazma sinterlenen numunede elde edilmiştir. Rölatif yoğunluk değeri %99,46 olarak ölçülmüştür. Farklı Al₂O₃ tozunun kullanılması yoğunlaşmayı neredeyse etkilemediği, sinterleme süresinin artmasıyla tane büyümesi gerçekleştiğinden, yoğunluk miktarının önemli miktarda arttığı ve yoğunluğun katkı miktarının ağırlıkça %0,4 CaCO₃ katkısına kadar artmasıyla arttığı, fakat ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkısında porozitenin oluşmasından dolayı azaldığı tespit edilmiştir.
7. Birinci grup deneylerde %100 AlON dönüşümü gerçekleşmeyen deneylerde, sertlik değerleri 14,89-16,05 GPa arasında, kırılma tokluğu değerleri 2,37-3,51 MPa.m^{1/2} arasında değişmiştir. Ağırlıkça %0,1 CaCO₃ katkılı toz karışımının, 1575 °C'de, 50 °C/dk ısıtma hızında ve 30 dk 40-60 MPa kademeli basınç uygulanarak reaktif spark plazma sinterlenmesiyle, ancak %100 AlON dönüşümünün elde edilemediği numunede, en yüksek sertlik değeri 16,05±0,18 GPa ve en yüksek kırılma tokluğu değeri 3,51±0,26 MPa.m^{1/2} ölçülmüştür. AlON fazının artmasıyla sertlik ve kırılma tokluğu değerleri azalma göstermiştir.
8. Birinci grup deneylerde, %100 AlON fazının elde edildiği numunelerde, en yüksek sertlik değeri, ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkılı toz karışımının, 1560 °C'de 50°C/dk ısıtma hızında ve 30 dk sinterleme süresi ile 40-60 MPa kademeli basınç uygulanarak reaktif spark plazma sinterlenmesiyle elde edilen numunede

15,84±0,19 GPa olarak ölçülmüştür. Bu numuneye ait kırılma tokluğu değeri 2,41±0,23 MPa.m^{1/2}'dir. Birinci grup deneylerde, %100 AlON fazının elde edildiği numunelerde, en yüksek kırılma tokluğu değeri, ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkılı toz karışımının, 1635 °C'de, yavaş ısıtma hızında ve 30 dk 40-60 MPa kademeli basınç uygulanarak reaktif spark plazma sinterlenmesiyle elde edilen numunede 2,76±0,28 MPa.m^{1/2} olarak ölçülmüştür. Bu numuneye ait sertlik değeri 15,64±0,23'tir. 30 dk. ve 40 dk. sinterlenen numunelerin sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinde ciddi bir fark görülmemiştir. Katkı miktarının artmasıyla sertlik artmıştır, ancak ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkılı numunelerin düşük yoğunlukta olmasından dolayı kırılma tokluğu azalmıştır. Ayrıca, ısıtma hızının yavaş olmasıyla sertlik değeri azalırken, kırılma tokluğu değeri artmıştır.

9. İkinci grup deneylerde, %100 AlON fazının elde edildiği numunelerde, en yüksek sertlik değeri, BN sprej kullanılarak hazırlanan kalıpta, ağırlıkça %0,3 CaCO₃ katkılı, 1650 °C'de, 50°C/dk ısıtma hızında ve 30 dk sinterleme süresi ile 40 MPa basınç uygulanarak reaktif spark plazma sinterlenmesiyle elde edilen numunede 16,01±0,05 GPa olarak ölçülmüştür, bu numunenin kırılma tokluğu değeri 2,34±0,08 MPa.m^{1/2} olarak bulunmuştur. Elde edilen en yüksek kırılma tokluğu değeri, BN sprej kullanılmadan hazırlanan kalıpta, ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkılı, 1640 °C'de, 30 dk sinterleme süresi ile 40-60 MPa kademeli basınç uygulanarak spark plazma sinterlenmesiyle elde edilen numunede 3,12±0,21 MPa.m^{1/2} olarak ölçülmüştür. Bu numunenin sertlik değeri 15,50±0,22 olarak saptanmıştır. Katkı miktarının ağırlıkça %0,3'ten ağırlıkça %0,4 CaCO₃' a artmasıyla sertlik ve kırılma tokluğu değerleri çok etkilenmemiştir, ancak ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkısında numuneler por içerdiğinden hem sertlik hem kırılma tokluğu değerlerinin azaldığı görülmüştür.

10. AlON seramiklerinin transparan özellik gösterebilmesi için tane boyutunun 100-250 µm arasında olması gerekmektedir. Yapıdaki porlar gelen ışığın saçılmasına neden olarak transparanlığı olumsuz etkilemektedir. Birinci grup deneylerde (AlON1-7 ve AlON1-13 kodlu numuneler) porların varlığı SEM görüntülerinde görülmektedir. İkinci grup deneylerde, Baikowski alümina kullanarak hazırlanan başlangıç toz karışımından hareketle elde edilen AlON seramiklerinde por varlığının azaldığı görülmektedir. Ağırlıkça %0,4 CaCO₃ içeren 1650 °C'de, 50

°C/dk ısıtma hızı ile 40 MPa basınç altında reaktif spark plazma sinterlenen numunede (AlON2-5) por gözlemlenmemiştir.

11. Birinci grup deneylerde, en yüksek doğrusal ışık geçirgenliği değeri, BN sprej kullanılarak hazırlanan kalıpta, ağırlıkça %0,5 CaCO₃ içeren toz karışımının, 50 °C/dk ısıtma hızı kullanılarak 40-60 MPa kademeli basınç altında, 1560 °C sinterleme sıcaklığında, 30 dk sinterleme süresi ile spark plazma sinterlenmesiyle elde edilen 0,5 mm kalınlığındaki numunede ölçülmüştür. Bu numune, 2000 nm dalga boyunda %42,57, 600 nm dalga boyunda %18,95 doğrusal ışık geçirgenliği değerine sahiptir. AlON'un 1710 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda karbon çözdüğünden dolayı karbon kirliliği gerçekleştiğinden ışık geçirgenliğinin hem artan sinterleme süresi hem yavaş ısıtma hızı ile azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, artan katkı miktarı ile ışık geçirgenliği değeri artmıştır.
12. İkinci grup deneylerde, en yüksek doğrusal ışık geçirgenliği değeri, BN sprej kullanılmadan hazırlanan kalıpta, ağırlıkça %0,4 CaCO₃ içeren toz karışımının, 50 °C/dk ısıtma hızı kullanılarak 40 MPa basınç altında, 1650 °C sinterleme sıcaklığında, 30 dk sinterleme süresi ile spark plazma sinterlenmesiyle elde edilen 0,5 mm kalınlığındaki numunede ölçülmüştür. Bu numune, 2000 nm dalga boyunda %53,84, 600 nm dalga boyunda %27,67 doğrusal ışık geçirgenliği değerine sahiptir. Katkı miktarının artmasıyla ışık geçirgenliğinin arttığı, ancak ağırlıkça %0,5 CaCO₃ içeren numunede porozite bulunmasından dolayı ışık geçirgenliğinin azaldığı tespit edilmiştir.
13. İkinci grup deneylerde, CaO katkılı toz karışımı ile yapılan deneyde, CaO katkısının mekanik özelliklere önemli bir etkisi olmadığı, ancak tek fazlı AlON dönüşümünün sağlanamamasından dolayı ışık geçirgenliğinin düşük değerlerde kaldığı saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Yamaguchi, G. & Yanagida, H. (1959). Study on the reductive spinel- a new formula $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ instead of the previous one Al_3O_4 , *J. Chem. Soc.*, 32(11)1264-1265.
- [2] Long, G. & Foster, L. M. (1961). Crystal phases in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$, *J. Am. Ceram. Soc.*, 44(6), 255-258.
- [3] 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(11), 1050-1054.
- [4] McCauley, J. W. & Corbin, N. D., (1983). High temperature reactions and microstructure in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ system, In *Progrees in Nitrogen Ceramics*, edited by F.L Riley, pp.111-118
- [5] Fabrichnaya, O., Pavlyuchkov, D., Neher, R., Hermann, M., and Seifart, H.J., (2013). Liquid phase formation in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-AlN}$: Part II. Thermodynamic assessment, *J. Eur Ceram. Soc.*, 33(14), 2457-2463.
- [6] Irene, E.A., Silvestri, V.J., and Woolhouse, G.R., (1975). Some properties of chemically vapor deposited films of $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ on silicon, *J. Electronic Mat.*, 4(3), 409-427.
- [7] Willems, H.X., Van Hal, P.F., De With, G., and Metselaar, R., (1993). Mechanical properties of γ - aluminium oxynitride, *J. Mat. Sci.*, 28(22), 6185-6189.
- [8] Corbin, N.D., (1987). Aluminum oxynitride spinel (ALON): A review , *J. Eur. Ceram. Soc.* 5(3), 143-154.
- [9] 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.
- [10] McCauley, J.W., Patel, P., Chen, M., Gilde, G., Strassburger, E., Paliwal, B., Ramesh, K.T., and Dandekar, D.P., (2008). ALON: A brief history of its emegence and evolution, *J. Mater. Process. Technol*, 29 (2), 223-236.
- [11] Boey, F.Y.C., Song, X.L., Gu, Z.Y., and Tok, A., (1999). ALON phase formation in a tape-cast $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/AlN}$ composite , *J. Eur. Ceram. Soc.* 89-90, 478-480.
- [12] Cheng, J., Agrawal, D., and Roy, R., (1999). Microwave synthesis of aluminum oxynitride (ALON) , *J. Mater. Sci. Lett.* 18(24), 1989-1990.
- [13] Shan, Y., Wei, X., Xu, J., Sun, X., Qin, Q., and Olevsky, E.A., (2017). Highly infrared transparent spark plasma sintered ALON ceramics, *J. Mater. Res.*, 32(17), 3279-3285.

- [14] Frage, N., Kalabukhov, S., Sverdlov, N., Ezersky, V., and Dariel, M.P., (2010).Densification of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) by SPS processing, *J. Eur. Ceram., Soc.* 30(16), 3331-3337.
- [15] Corbin, N.D. & McCauley, J.W., (1981).Nitrogen-stabilized aluminum oxide spinel (AlON) , *Proc. SPIE*,297, 19-23.
- [16] 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 alumina aluminum nitride, *Rev. Int. Hautes. Tempér et zz*
- [17] Sakai, T., (1978).Hot pressing of the AlN-Al₂O₃ system, *J. Ceram. Soc. Jap.* 86(991), 125-130:
- [18] Gauckler, L. J. & Petzow, G., (1977). Representation of multicomponent silicon nitride based systems, In *Nitrogen Ceramics*,, edited by F.L Riley, pp.41-60
- [19] Tabary, P. & Servant, C., (1999).Crystalline and microstructure study of the AlN-Al₂O₃ system. I.Polytypes and γ -AlON spinel phase, *J. Appl. Cryst.*,32(Part 2), 241-252:
- [20] Kaufman, L., (1979). Calculation of quasi-binary and quasi-ternary oxynitride systems-III, *Calphad*, 3(4), 275-291.
- [21] Dörner, P., Gauckler, L.J., Krieg, H., Lukas, H.L., Petzow, G., and Weiss, J., (1979).On the calculation and representation of multicomponent systems, *Calphad*, 3(4), 241-257
- [22] Wang, X., Li, W., and Seetharaman, S., (2002). Thermodynamic study and synthesis of γ -aluminum oxynitride, *Scand. J. Metall.*, 31(1), 1-6.
- [23] Willems, H.X., Hendrix, M.M.R.M., de With, G., and Metselaar, R., (1992).Thermodynamics of AlON II. Phase relations, *J. Eur.Ceram. Soc.*, 10(4), 339-346.
- [24] Qiu, C. & Metselaar, R., (1972). Phase relation in the aluminum carbide-aluminum nitride-aluminum oxide system, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(8), 2013-2020.
- [25] Jerebtsov D.A. and Mikhailov G.G., (2001).Phase diagram of CaO-Al₂O₃ system, *Ceram. Int.*, 27, 25-28.
- [26] Cazamias, J.U., Bless, S.J., Hari Manoj Simha, C., and Hartnett, T.M., (2000). Dynamic failure of a transparent polycrystalline ceramic, In *Shock compression of condensed matter-1999*, edited by Furnish, M.D., Chhabildas, L.C., and Hixson, R.S., pp. 611-614.
- [27] Patel, P.J., Swab, J.J., and Gilde, G., (2000).Fracture properties and behavior of transparent ceramics, *Proc. SPIE*, 4102, 15-23.
- [28] Gentilman, R., Maguire, E., Kohane, T., and Valentine, D. b., (1989). Comparison of large AlON and sapphire windows, *Proc. SPIE*, 1112, 31-39.
- [29] Tropf, W.J. & Thomas, M.E., (1998). Aluminum oxynitride (ALON) spinel. *Handbook of Optical Constants of Solids !!*, edited by Academic Press, pp. 777-787.

- [30] **Apetz, R. & Van Bruggen, M.P.B.**, (2003). Transparent alumina: A light-scattering model, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86(3), 480-486.
- [31] **Gardner, C.S. & Papen, G.**, (2002). Optical communications, In *Reference Data for Engineers*, edited by Middleton, W.M., and Van Valkenburg, M.E., pp. 22-1-22-28.
- [32] **McCauley, J.W.**, (1978). A simple model for aluminum oxynitride spinels, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61(7-8), 372-373.
- [33] **Lee, D.W. & Kingery, W.D.**, (1960). Radiation energy transfer and thermal conductivity of ceramic oxides, *J. Am. Ceram. Soc.*, 43(11), 594.
- [34] **Grimm, N., Scott, G.E., and Sibold, J.D.**, (1971). Infrared transmission properties of high density alumina, *Am. Ceram. Soc. Bul*, 50(12), 962.
- [35] **Peelen, J.G.J. & Metselaar, R.**, (1974). Light scattering by pores in polycrystalline materials: Transmission properties of alumina, *J. Appl. Phys.*, 45(1), 216-221.
- [36] **Hartnett, T.M., Bernstein, S.D., Maguire, E.A., and Tustison, R.W.**, (1998). Optical properties of AlON (aluminum oxynitride), *Infrared Phys. Technol.*, 39(4), 203-211.
- [37] **Wang, Y., Li, Q., Huang, S., Cheng, X., Hou, P., Wang, Y., Chen, G., and Yi, S.**, (2018). Preparation and properties of AlON powders, *Ceram. Int.*, 44(1), 471-476.
- [38] **Kim, Y.W., Park, H.C., Lee, Y.B., Oh, K.D., and Stevens, R.**, (2001). Reaction sintering and microstructural development in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21(13), 2383-2391.
- [39] **Yawei, Li., Nan, L., and Runzhang, Y.**, (1997). The formation and stability of γ -aluminum oxynitride spinel in the carbothermal reduction and reaction sintering processes, *J. Mater. Sci.*, 32(4), 979-982.
- [40] **V.J. Silvestri, E.A. Irene, S. Zirinsky, and J.D. Kuptsis**, (1975). Chemical vapor deposition of $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ films, *J. Electron. Mater.*, 4(3), 429-444
- [41] **Kang S.J.L.**, "Sintering Processes", *Sintering*, pp.3-8, 2005.
- [42] **Brook, R.J.**, "Sintering: An Overview", *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, pp.438-440, 1991.
- [43] **Kang S.J.L.**, "Basis of Liquid Phase Sintering", *Sintering*, pp.199-203, 2005.
- [44] **Shan, Y., Sun, X., Ren, B., Wu, H., Wei, X., Olevsky, E.A., Xu, J., and Li, J.**, (2018). Pressureless sintering of highly transparent AlON ceramics with CaCO_3 doping, *Scr. Mater.*, 157, 148-151.
- [45] **Min J.H., Lee J. and Yoon D.H.**, (2019). Fabrication of transparent γ -AlON by direct 2-step pressureless sintering of Al_2O_3 and AlN using an AlN-deficient composition, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 39(15), 4673-4679.
- [46] **Shan, Y., Xu, J., Wang, G., Sun, X., Liu, G., Xu, J., and Li, J.**, (2015). A fast pressureless sintering method for transparent AlON ceramics by using bimodal particle size distribution powder, *Ceram. Int.*, 41(3, Part A), 3992-3998.

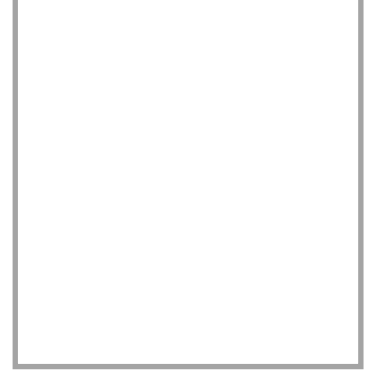
- [47] Su, M., Zhou, Y., Wang, K., Yang, Z., Cao, Y., & Hong, M., (2015). Highly transparent AlON sintered from powder synthesized by direct nitridation, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 35(4), 1173-1178.
- [48] Torralba, J.M., (2014). Improvement of mechanical and physical properties in powder metallurgy, In *Comprehensive Materials Processing*, edited by Hashmi, S., Batalha, G.F. Yilbas, B., pp. 281-294.
- [49] Haglund S., Aagren J., and Uhrenus B., (1998). Solid state sintering of cemented carbides; an experimental study, *Z. Metallkd.* 89(5). 316-322.
- [50] Xue, J., Liu, Q., Xiu, T., Ma, L., Fang, M. & Gui, L., (2008). Hot-pressed translucent aluminum oxynitride (AlON) ceramics, *Key Eng. Mater.* 368-372. 450-452.
- [51] Tsabit, A.M. & Yoon, D.H., (2021). Transparent polycrystalline γ -AlON fabricated using a hybrid sintering process, *Scr. Mater.*, 194, 113715.
- [52] Harris, D.C, (1948). Materials for infrared windows and domes: properties and performance, In *Fabrication of Infrared Materials*, pp. 150-191.
- [53] Francis, L.F., (2016). Materials processing: a unified approach to processing of metals, ceramics and polymers, In *Powder Process*, pp. 343-414.
- [54] Feng, Z., Qi, J., Guo, X., Wang, Y., Cao, X., Yu, Y., Meng, C., and Lu, T., (2019). A new and highly active sintering additive: SiO₂ for highly-transparent AlON ceramic, *J. Alloy Compd.*, 787, 254-259.
- [55] Li, J., Zhang, B., Tian, R., Mao, X., Zhang, J., Wang, S., (2021). Hot isostatic pressing of transparent AlON ceramics assisted by dissolution of gas inclusion, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 41, 4324-4336.
- [56] Manière, C., Lee, G., and Olevsky, E.A., (2017). All-materials-inclusive flash spark plasma sintering , *Sci. Rep.*, 7, 1-8.
- [57] Ghosh, N.C. and Harimkar, S.,P., (2012). Consolidation and synthesis of MAX phases by spark plasma sintering (SPS): a review, *Advance in Science and Technology of Mn+1AXn phases*, pp. 47-80.
- [58] Tokita, M., (2013). Spark plasma sintering (SPS) method, systems, and applications, *Handbook of Advanced Ceramics*. pp. 1149-1177.
- [59] Shan, Y., Wei, X., Sun, X., Torresani, E., Olevsky, E.A., Xu, J., (2019). Effect of heating rate on properties of transparent aluminum oxynitride sintered by spark plasma sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, 102 (2), 662-673.
- [60] Wang, J., Zhang, F., Chen, F., Zhang, H., Tian, R., Dong, M., Liu, J., Zhang, Z., Zhang, J., & Wang, S., (2014). Fabrication of aluminum oxynitride (γ -AlON) transparent ceramics with modified gelcasting, *J. Am. Ceram. Soc.*, 97 (5), 1353-1355.
- [61] Li, X., Huang, J., & Luo, J., (2017). Progress and challenges in the synthesis of AlON ceramics by spark plasma sintering, *T. Indian Ceram. Soc.*, 76 (1), 14-20.
- [62] Morita, K., Nam Kim, B., Yoshida, H., Hiraga, K., & Yoshio, S., (2018). Distribution of carbon contamination in oxide ceramics

- occurring during spark plasma sintering (SPS) processing: II- Effect of SPS and loading temperatures, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 38 (6), 2596-2604.
- [63] Li, X., Luo, J., & Zhou, Y., (2015). Spark plasma sintering behavior of ALON ceramics doped with different concentrations of Y_2O_3 , *J. Eur. Ceram. Soc.*, 35 (7), 2027-2032.
- [64] Rubinkovskiy, N.A., Zholnin, A.G., Grigoryev, E.G., Spirin, I.V., Dobrokhotoy, P.L., Isaenkova, M.G., Hafizov, R.S., Yuhvind, V.I., Astashov, A.G., & Pahilo-Daryal, I.O. (2017). Consolidation of transparent ALON by spark plasma sintering method, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 218, 012015.
- [65] Shan, Y., Wei, X., Sun, X., Xu, J., Qin, Q., and Olevsky, E.A. (2017). Highly infrared transparent spark plasma sintered ALON ceramics, *J. Mater. Res.*, 32 (17), 3279-3285.
- [66] Kamali, S., Mohebi, M. M., Taherian, M. H., Sabaghi, V., (2020). Highly transparent ALON fabricated via SPS synthesized by Al_2O_3/C core-shell starting powder and CRN method, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 18(3), 724-738.
- [67] Cheng, J., Agrawal, D., Zhang, Y., and Roy, R., (2001). Microwave reactive sintering to fully transparent aluminum oxynitride (ALON) ceramics, *J. Mater. Sci. Lett.*, 20(1), 77-79.
- [68] Balazsi C., Furko M., Szira F. and Blazsi K., (2019). Research on technical ceramics and their industrial application: Preparation techniques and properties of transparent ALON ceramics, *Acta Mater. Trans.* 2(1), 7-12
- [69] Xibao L., Juntong H. and Junming L., (2017). Progress and challenges in the synthesis of ALON ceramics by spark plasma sintering, *Trans. Indian Ceram.* 76(1), 14-20.
- [70] Shan Y., Wei X., Sun X., Torresani E., Olevsky E.A. and Xu J. (2018). Effect of heating rate on properties of transparent aluminum oxynitride sintered by spark plasma sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 102, 662-673.
- [71] Sahin F., Yucel O., Goller G., Karadayı İ.A., Yavas B., Aydogmus D., Kacar M., Semercioz S.M., Atay M. and Guler A.H., (2018) "Production and development of ALON ceramics with various additives by reactive spark plasma sintering", *19th International Metallurgy and Materials Congres.* pp.416-419..
- [72] Hammoud H., Garnier V., Fantozzi G., Lachaud E. and Tadier S., (2019). Mechanism of carbon contamination in transparent $MgAl_2O_4$ and $Y_3Al_5O_{12}$ ceramics sintered by spark plasma sintering, *Ceramics* 2(4), 612-619.
- [73] Michalek M., Michalkova M., Blugan G. and Kuebler J., (2018). Effect of carbon contamination on the sintering of alumina ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38(1), 193-199.
- [74] Liu, L., Morita, K., Suzuki, T.S., and Kim, B., (2021). Effect of the heating rate on the spark plasma sintering (SPS) of transparent Y_2O_3 ceramics: Microstructural evolution, mechanical and optical properties, *Ceramics*, 56-69.

- [75] **Sahin F.C., Kanbur H.E., Apak B.,** (2012). Preparation of AlON ceramics via reactive spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc* 32(4), 925-929.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Samet KAYA



ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2017, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2021, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı , Malzeme Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Eylül 2020-Haziran 2021 tarihleri arasında Pireks Bakır Alaşımları şirketinde Kalite Mühendisi olarak çalıştı.