

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİNAMİK / TERMOKİMYASAL YÖNTEMLE  
AIN SERAMİK TOZU ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Nurşen MUTLU**

**Enstitü Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali Osman KURT**

**Kasım 2017**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

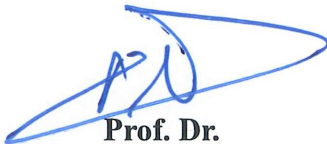
**DİNAMİK / TERMOKİMYASAL YÖNTEMLE AIN  
SERAMİK TOZU ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Nurşen MUTLU**

**Enstitü Anabilim Dalı : Metalürji ve Malzeme Mühendisliği**

**Bu tez 09/11/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.**



**Prof. Dr.  
Ali Osman KURT  
Jüri Başkanı**



**Prof. Dr.  
Ramazan YILMAZ  
Üye**

**Doç. Dr.  
C. Boran DERİN  
Üye**



## **BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Nurşen MUTLU

.../.../....

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Ali Osman KURT'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneyleerin gerçekleşmesi için gerekli teknik desteğin sağlanmasında yardımları için Ersan DEMİR'e, yapılan deneylerde faz tanımlama kısmındaki yardımlarından dolayı Fuat KAYIŐ'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni destekleyen ve yüksek lisans öğrenimimi tamamlamamda maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen başta annem Sevinç MUTLU olmak üzere aileme ve tüm arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesi suretiyle gerçekleşmesine olanak sağlayan TÜBİTAK (Proje No: 115M562) ve Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2015-01-08-001 ve 2016-50-01-010) müteşekkir olduğumu belirtmek isterim.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vi
TABLolar LİSTESİ .....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY .....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
SERAMİKLER .....	3
2.1. Geleneksel Seramikler .....	3
2.2. Elektronik Seramikler .....	3
2.3. Teknik Seramikler .....	4
2.3.1. Oksitler .....	5
2.3.2. Karbürler.....	6
2.3.3. Borürler.....	6
2.3.4. Nitrürler .....	6
BÖLÜM 3.	
ALUMİNYUM NİTRÜR VE ÖZELLİKLERİ .....	7
3.1. Kullanım Alanları .....	7
3.2. Özellikleri .....	10
3.2.1. Fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri .....	10

3.2.2. Termal ve elektiriksel özellikler .....	12
3.3. Alüminyum Nitrür Malzemesinin Diğer Malzemelerle Kıyaslanması.	14
BÖLÜM 4.	
ALUMİNYUM NİTRÜR TOZU ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	18
4.1. Doğrudan Nitrüleme Yöntemiyle Üretim.....	21
4.2. Yanma Sentezi Yöntemiyle (CS/SHS) Üretimi .....	23
4.3. Kimyasal Buhar Çöktürme (CVD) Üretimi.....	25
4.4. Yaygın Olmayan Diğer Yöntemler .....	25
4.5. Karbotermal Redüksiyon ve Nitrüleme (KTİN) Yöntemiyle AlN Tozu Üretimi.....	27
4.5.1. Statik sistemde alüminadan alüminyum nitrür üretimi .....	30
4.5.2. Statik sistemde alüminyum hidroksitten alüminyum nitrür üretimi .....	34
BÖLÜM 5.	
MALZEME VE METOT .....	39
5.1. Kullanılan Hammaddeler.....	39
5.2. Deneyleerde Kullanılan Donanımlar .....	43
BÖLÜM 6.	
BULGULAR VE TARTIŞMA .....	49
6.1. Termodinamik Yaklaşım .....	49
6.2. Katı Karbon Karası Kullanılarak Yapılan Çalışmalar.....	57
6.2.1. Farklı hammadde, çekirdekletirici ve karbon miktarı etkisi .....	57
6.2.2. Gaz debisi ve reaktör dönme hızının etkisi.....	62
6.2.3. Dehidratasyon etkisi .....	66
6.2.4. Reaksiyon süresinin etkisi .....	67
6.3. Gaz Karışımı Çalışmalar .....	69

BÖLÜM 7.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	78
7.1. Genel Sonuçlar.....	78
7.2. Öneriler .....	79
KAYNAKLAR.....	80
ÖZGEÇMİŞ.. .....	85



## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Alfa Alümina
$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Delta Alümina
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Gamma Alümina
$\chi$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Chi Alümina
$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Teta Alümina
APS	: Ortalama Partikül Boyutu
CS	: Yanma Sentezi
CVC	: Kimyasal Buhar Çöktürme
DKTİN	: Dinamik Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme
DTA	: Difarensiyel Termo Gravimetrik Analiz
HCN	: Hidrosiyonik Asit
KTİ	: Karbotermal İndirgeme
KTİN	: Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme
LCS	: Düşük Sıcaklıkta Yanma Sentezi
P <sub>CO</sub>	: Karbon Monoksit Gazının Kısmi Basıncı
SAW	: Yüzey Akustik Dalga
SHS	: Kendiliğinden Yanma Sentezi
TGA	: Termo Gravimetrik Analiz
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
XRD	: X Işınları Difraksiyonu



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Dairesel AlN soğutucu .....	8
Şekil 3.2. IGBT güç cihazı için AlN doğrudan bağlıbakır altlık.....	9
Şekil 3.3. Yüksek hızlı sinyal ayırıcı için AlN ambalaj malzemesi. ....	9
Şekil 3.4. AlN kristal kafesi. ....	11
Şekil 3.5. Farklı saflıktaki AlN ve diğer seramiklerin termal iletkenlikleri .....	16
Şekil 3.6. Çeşitli seramikler için termal iletkenlik değerleri .....	16
Şekil 4.1. AlN tozu üretim metotlarının sınıflandırılması .....	18
Şekil 4.2. Doğrudan nitrürleme yönteminin proses akış şeması. ....	22
Şekil 4.3. KTİN prosesinin akış şeması .....	28
Şekil 4.4. Dekarbürizasyon prosesinin TGA analizi .....	29
Şekil 4.5. KTİN yönteminin şematik gösterimi .....	29
Şekil 4.6. Deney düzeneği .....	31
Şekil 5.1. Al(OH) <sub>3</sub> ticari tozunun XRD faz pikleri (piklerin tümü Al(OH) <sub>3</sub> 'e ait olup gibsit fazındadır). ....	40
Şekil 5.2. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ticari tozunun XRD faz pikleri (piklerin tümü Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'e ait olup korundum fazındadır). ....	40
Şekil 5.3. Al(OH) <sub>3</sub> tozuna ait analiz (EDS) sonuçları. ....	41
Şekil 5.4. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tozuna ait elementel analiz (EDS) sonuçları. ....	41
Şekil 5.5. Karbon karasına uygulanan kül testi sonrası EDS analizi. ....	42
Şekil 5.6. a) Al(OH) <sub>3</sub> ve b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tozlarına ait SEM görüntüleri. ....	43
Şekil 5.7. DKTİN işleminin gerçekleştirildiği dinamik fırın ve donanımının şematik görünümü. ....	44
Şekil 5.8. DKTİN işleminin gerçekleştirildiği a) gaz akış ayarının otomatik olarak yapıldığı sistem ve fırının genel görünümü, b) fırına bağlı olup iki farklı gaz beslenmesine izin veren hassas kütle akış metreleri (MFC), c) içerisinde grafit reaktörü barındıran seramik tüp ve fırın egzoz çıkışı. ..	44
Şekil 5.9. Hazırlanan Al(OH) <sub>3</sub> +C karışımlarından elde edilen granüller. ....	46

Şekil 5.10. Kullanılan karbon karasına hava ortamında uygulanan DTA/TG analizi sonuçları. ....	47
Şekil 5.11. Referans amaçlı tedarik edilen AlN tozunun hava ortamında elde edilen DTA/TG analiz sonuçları. ....	48
Şekil 5.12. AlN tozunun üretim ve karakterizasyon işlemlerinin akış şeması. ....	48
Şekil 6.1. Gibbs serbest enerji-sıcaklık diyagramı .....	50
Şekil 6.2. Gibbs serbest enerji-sıcaklık diyagramı.....	51
Şekil 6.3. Al(OH) <sub>3</sub> 'den Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'e dönüşüm termal dehidratasyonu . ....	52
Şekil 6.4. A eğrisi spesifik yüzey alanı, B eğrisi spesifik yoğunluk, C eğrisi yanma sırasındaki ağırlık kaybı .....	53
Şekil 6.5. 1 atm basınçta 1 mol Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve 3 mol C ve 1 mol N <sub>2</sub> için denge şartları. ..	54
Şekil 6.6. 1 atm basınçta 1 mol Al(OH) <sub>3</sub> , 6 mol C ve 2 mol N <sub>2</sub> için denge şartları... 55	55
Şekil 6.7. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hammaddesi için serbest enerji (G)- sıcaklık (T) ilişkisi.....	56
Şekil 6.8. Al(OH) <sub>3</sub> hammaddesi için serbest enerji (G)- sıcaklık (T) ilişkisi. ....	56
Şekil 6.9. AlN üretimine çekirdekleştirici ilavesi etkisi.....	57
Şekil 6.10. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hammaddesi kullanılarak 1500°C'de 1 saat DKTİN sürecine tabi tutulmuş numunelerin XRD analizi (A:AlN, O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fazını simgelemektedir).....	58
Şekil 6.11. a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> başlangıç tozu, b) AlN ticari tozu, c) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hammaddesinden DKTİN ile 1500°C'de ve 1 saatte elde edilen ürüne ait SEM görüntüsü, d)'c'nin daha yüksek büyütme oranlarında alınmış görüntüsü.....	58
Şekil 6.12. Al(OH) <sub>3</sub> +C karışımının DTA-TG analizi (Analiz 5°/dk hızda ve N <sub>2</sub> atmosferinde 1400°C'e kadar gerçekleştirilmiştir). ....	59
Şekil 6.13. Al(OH) <sub>3</sub> hammaddesine ait DTA-TG analizi(Analiz 5°/dk hızda ve N <sub>2</sub> atmosferinde 1000°C'e kadar gerçekleştirilmiştir). ....	60
Şekil 6.14. Al(OH) <sub>3</sub> 'ün sıcaklık artışı ile faz dönüşümleri. ....	61
Şekil 6.15. Farklı C/Al(OH) <sub>3</sub> oranlarında 575°C'de 1 saat dehidratasyon ve devamında 1450°C'de 1 saat süre ile DKTİN işlemine tabi tutulmuş numunelerin XRD analizi (A: AlN, O: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). ....	61
Şekil 6.16. Al(OH) <sub>3</sub> hammaddesi kullanılarak hazırlanmış %1, %3 ve %5 oranlarında AlN ilavesi yapılmış karışıma 575°C'de 1 saat dehidratasyon	

ve 1450°C'de 1 saat DKTİN işlemi sonrası elde edilen ürünlere ait XRD analizi(A: AlN, O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). .....	62
Şekil 6.17. 1 mol Al(OH) <sub>3</sub> , 6 mol C ve 2 mol N <sub>2</sub> için denge koşulları. ....	63
Şekil 6.18. 1 mol Al(OH) <sub>3</sub> , 6 mol C ve 10 mol N <sub>2</sub> için denge koşulları. ....	63
Şekil 6.19. 1 mol Al(OH) <sub>3</sub> , 6 mol C ve 100 mol N <sub>2</sub> için denge koşulları. ....	64
Şekil 6.20. Al(OH) <sub>3</sub> +C karışımının 1450°C'de 1 saat süre ile 60 lt/sa, 120 lt/sa ve 240 lt/sa N <sub>2</sub> akışında DKTİN işlemine tabi tutulan numunelerin XRD analizi (A: AlN, O: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). .....	65
Şekil 6.21. Al(OH) <sub>3</sub> +C karışımının 1450°C'de 1 saat süre ile gerçekleştirilen DKTİN prosesinde farklı reaktör dönüş hızlarının (1,25, 2,5, 5 dv/dk) sonuca etkisi DKTİN sonrası ürünler 680°C'de 1,5 saat karbon yakma işlemine tabi tutulmuştur (A: AlN, O: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). .....	66
Şekil 6.22. Al(OH) <sub>3</sub> hammaddesi kullanılarak hazırlanmış, dehidratasyon için 575°C'de 1 saat beklenilmiş ve beklenilmeden 1450°C'de 1 saat DKTİN işlemine tabi tutulmuş numunelerin XRD analizi(A: AlN, O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). ....	67
Şekil 6.23. Al(OH) <sub>3</sub> +C karışımının 1450°C'de 1, 1,5 ve 2 saat süre ile DKTİN prosesine tabi tutulan ve karbon yakma yapılan numunelerin XRD analizi (A: AlN, O: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). .....	67
Şekil 6.24. a) Al(OH) <sub>3</sub> başlangıç tozu, b) AlN ticari tozu, c) Al(OH) <sub>3</sub> tozundan DKTİN ile 1450°C'de ve 1,5 saatte elde edilen AlN tozlarına ait FESEM görüntüsü, d) 'c'nin yüksek büyütmelede alınmış görüntüsü (Ölçü çizgisi a, b ve c'de 5 µm, d'de ise 1 µm'dir). .....	68
Şekil 6.25. a) Al(OH) <sub>3</sub> hammaddesinden DKTİN ile 1450°C'de 2 saatte elde edilen AlN tozlarına ait FESEM görüntüsü, b) 'a'nın daha yüksek büyütmelede alınmış görüntüsü (Ölçü çizgisi a'da 5, b'de ise 1 µm'dir). .....	68
Şekil 6.26. Katı karbon kullanımı ile propan kullanımının kıyaslanması. ....	70
Şekil 6.27. Al(OH) <sub>3</sub> tozunun 1450°C'de bir saat süre ile çeşitli oranlarda C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /N <sub>2</sub> gaz karışımı beslenerek DKTİN prosesine tabi tutulan ve karbon yakma işlemi yapılan numunelerin XRD analizi. (A:AlN, O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C:karbon). Grafikler farklı % miktarınca C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /N <sub>2</sub> oranını göstermektedir. ....	71

Şekil 6.28. Al(OH) <sub>3</sub> hammaddesinin 1450°C'de 1,5 saat süre ile katı karbon ve C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -N <sub>2</sub> gaz karışımı beslenerek DKTİN prosesine tabi tutulan ürünlerin XRD analizi (A:AlN, O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , D:Al <sub>5</sub> O <sub>6</sub> N).....	71
Şekil 6.29. Al(OH) <sub>3</sub> hammaddesinin 1450°C'de 1,5 saat süre ile farklı oranlarda C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -N <sub>2</sub> gaz karışımı beslenerek DKTİN prosesine tabi tutulan ürünlerin XRD analizi (A:AlN, O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , D:Al <sub>5</sub> O <sub>6</sub> N). ....	72
Şekil 6.30. Al(OH) <sub>3</sub> hammaddesinin 1400°C'de 1,5 saat süre ile N <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> gaz karışım debisi ve reaksiyon süresi arttırılarak DKTİN prosesine tabi tutulması sonucu ürünlerin XRD analizi.....	73
Şekil 6.31. Al(OH) <sub>3</sub> hammaddesinin 1400°C'de 2 saat süre ile farklı gazlarla muamelesi ile DKTİN prosesine tabi tutulması sonucu ürünlerin XRD analizi. ....	74
Şekil 6.32. Al(OH) <sub>3</sub> hammaddesinin 1400°C'de 2 saat sürede farklı amonyak içeriği ile DKTİN prosesine tabi tutulması sonucu elde edilen ürünlerin XRD analizi (Bu sistemde de %0,5 oranında propan gazı mevcuttur). ....	76
Şekil 6.33. Al(OH) <sub>3</sub> hammaddesinin 1400°C'de farklı sürelerde DKTİN prosesine tabi tutulması sonucu elde edilen ürünlerin XRD analizi. ....	76
Şekil 6.34. a) Al(OH) <sub>3</sub> hammaddesinden DKTİN ile 1400°C'de 2 saatte ve %50 NH <sub>3</sub> içeren gaz karışımı ile elde edilen AlN tozlarına ait FESEM görüntüsü, b) 'a'nın daha yüksek büyütmelede alınmış görüntüsü, c) AlN ticari tozunun görüntüsü (Ölçü çizgisi a'da 1 µm, b'de 500 nm ve c'de 5 µm'dir).....	77

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Mekanik işlevli seramikler. ....	4
Tablo 2.2. Isıl işlevli seramikler. ....	5
Tablo 2.3. Optik işlevli seramikler. ....	5
Tablo 2.4. Elektriksel işlevli seramikler. ....	5
Tablo 3.1. AlN karakteristik özellikleri. ....	12
Tablo 3.2. AlN ve diğer altlık mazlemelerinin termal ve elektriksel özelliklerinin karşılaştırılması. ....	15
Tablo 3.3. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BeO ve AlN'ün fiziksel özellikleri. ....	17
Tablo 4.1. Farklı yöntemler ile sentezlenen AlN'ün üretim parametrelerinin karşılaştırılması. ....	19
Tablo 4.2. KTiN yöntemi ile AlN sentezinde üretim parametrelerinin kıyaslanması	37
Tablo 5.1. Al(OH) <sub>3</sub> ve karbon karasının özellikleri. ....	42

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: Alüminyum Nitrür, Dinamik Karbotermal İndigeme ve Nitrürleme, Alüminyum Hidroksit, Toz Üretimi

Karbotermal İndigeme ve Nitrürleme (KTİN) yöntemi nitrür bazlı seramiklerin üretiminde çokça çalışılan etkili ve ekonomik bir yöntemdir. Bu çalışma modifiye edilmiş KTİN sürecinde gerçekleştirilmiştir. Dinamik KTİN (DKTİN) şeklinde adlandırılan bu yeni yaklaşımda reaktantlar granüler veya toz formunda proses esnasında sürekli dönmekte ve hareket etmektedir. Bu hareket sayesinde statik sistem olan KTİN ile kıyaslandığında DKTİN yöntemi ile daha kısa reaksiyon süresinde nihai ürünlerin / tozların eldesi mümkün olabilmektedir. Ayrıca bu yöntemle elde edilen tozlar çok küçük tane boyutlu, eş eksenli ve dar tane boyut aralığına sahip parçacıklardan oluşmaktadır. Bu yeni metot ile elde edilen yüksek kaliteli ve ekonomik nitrür bazlı seramik tozların endüstriyel boyutta da üretiminin mümkün olabileceği değerlendirilmektedir.

Bu çalışma  $Al(OH)_3$  hammaddesinden yüksek kaliteli, eş eksenli, homojen dağılımlı nano boyuta yakın AlN tozlarının DKTİN metodu kullanılarak üretilebileceğini göstermiştir. Bu yeni üretim metoduna dayanarak, AlN tozu elde etmek için gerekli üretim koşulları ve yeni üretim parametreleri incelenmiş ve sunulmuştur. Birçok başarılı deney serisi sonrasında, düşük tane boyutlu (300 nm altı), dar tane boyut dağılım aralığına sahip eş eksenli AlN tozları  $1450^{\circ}C$ 'de ve 90 dakikada karbon karası kullanılarak elde edilmiştir. Ayrıca bu yeni yöntemle  $1400^{\circ}C$ 'de ve 120 dakikada katı karbon kullanılmaksızın da  $C_3H_8$  ve  $NH_3$  gibi gaz karışımlarından yararlanılarak nitelikli AlN tozu sentezlenmiştir.

# SYNTHESIZING AlN CERAMIC POWDERS WITH DYNAMIC / THERMOCHEMICAL METHOD

## SUMMARY

Keywords: Aluminum Nitride, Dynamic Carbothermal Reduction and Nitridation, Aluminum Hydroxide, Powder Production

Carbothermal reduction and nitridation (CRN) method used in nitride-based ceramic powder production is an effective and economic technique that has been studied extensively. This study was carried out in a modified CRN process. This novel approach in producing ceramic powders called dynamic CRN method (designated as DCRN) where reactants in granular or powder form are rolled and moved continuously during the process. Thanks to this action, compared with the static system K<sub>T</sub>IN, the final products / powders can be synthesised in a shorter reaction time by the DKTIN method. In addition to that, the powders obtained by this method consist of very small particle size, coaxial and narrow particle size distribution. It is evaluated this new method might also be suitable for the industrial scale production of the high quality and economic nitride based ceramic powders.

This study shows that high quality uniax homogeneous particles of near to nanosized aluminum nitride (AlN) powders could be produced using DCRN method from aluminum hydroxide (Al(OH)<sub>3</sub>) starting powders. Based on the new powder production technique, the conditions of the manufacturing process and new design parameters for AlN powder production have been determined and demonstrated. After series of successive tests very fine (below 300 nm) having narrow sized distribution uniaxial AlN powders were synthesized at 1450 °C for 90 minutes using carbon black. In addition, by using this new method high quality AlN powders were also synthesized at 1400 °C for 120 minutes using C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and NH<sub>3</sub> gas mixtures without using solid carbon.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Türkiye, olgunlaşmış teknolojilere sahip demir-çelik, seramik, cam ve çimento gibi geleneksel malzeme sektörlerinde uluslararası ölçekte rekabetçi durumdadır. Ülkemizin, nüfus yapısı ve dağılımı, kentleşme hızı, gelişmekte olan ekonomisinin temel altyapı dallarında büyümeye duyduğu gereksinim gibi nedenlerle, geleneksel malzeme sektörlerinde rekabetçi kalmaya devam etmesinin elzem olduğu bilinmektedir. Bu durumu sürdürülebilir kılmak için, bir taraftan kalite-maliyet-üretkenlik üçgeninde durmaksızın optimize edilmesi ve geleneksel malzeme gruplarındaki ürünlerin kullanıcı sektörlerinin talepleri doğrultusunda çeşitlendirilmesi; diğer taraftan da bu alanlardan ileri teknolojik malzeme alanlarına doğru açılım yapma fırsatlarının iyi değerlendirilmesinin gerekliliği değerlendirilmektedir [1]. Bu minvalde stratejik nitelikli ve ileri teknoloji seramiklerinden olan alüminyum nitrür (AlN) malzemesinin toz formunda etkili ve kolay eldesi için yeni bir metodun geliştirilmesi ve bu metodun endüstride uygulanabilirliğinin değerlendirilmesinin önemli bir aşama olacağı düşünülmektedir. Bu nedenle bu tez çalışmasının başlatılmasına karar verilmiştir.

AlN malzemesi würtzit kristal yapısı ve nispeten düşük ağırlıklı elementlerden meydana gelmesi ile birlikte yüksek termal iletkenliğe sahiptir. Bu özellikleri sayesinde elektronik ve opto-elektronik alanlarında kullanılmaktadır. Ayrıca ısı birikiminin engellenmesi amacıyla polimer malzemelere dolgu maddesi olarak da kullanımı mevcuttur. Elektronik uygulamalarda kullanılmasının diğer sebepleri ise yüksek elektriksel direnci, silisyuma yakın termal genişleme katsayısı, BeO gibi toksit bir malzemeye ikame ediyor oluşu ve yüksek mekanik özellikleridir. Ayrıca elektronik alanda kullanımının yanı sıra balistik alanında da kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklara dayanımı ve stabilitesi, sıvı alüminyuma karşı gösterdiği yüksek korozyon direnci sayesinde iyi bir refrakter malzemedir.



Eşsiz özellikler kombinasyonuna ve stratejik öneme sahip bu malzemenin farklı yöntemlerle üretilebilirliği literatürde mevcut olsa da bu yöntemlerin kimisi yüksek sıcaklık gerektirdiğinden kimisi ise üretim sürecinin uzun oluşu, nihai ürünün niteliği açısından dezavantajlara sahiptirler. Bu bağlamda TÜBİTAK 1001 projesi dahilinde desteklenen bu çalışmada dinamik karbotermal indirgeme ve nitrüleme (DKTİN) yöntemiyle ve  $C_3H_8$  gibi gaz formunda karbon kaynağı kullanımı ile ve özgün bir yaklaşımlarla daha verimli toz üretim sonuçlarının alınması hedeflenmiştir.

Bu tez yedi bölümden oluşmakta olup genel anlamda üç kısma ayrılabilir. Birinci kısım çalışmanın amacı, giriş ve genel anlamda seramiklerin tanıtıldığı birinci ve ikinci bölümleri takiben AlN malzemelerin tanıtıldığı üçüncü bölüm ve AlN tozlarının üretim yöntemlerinin irdelendiği dördüncü bölümden oluşmaktadır. Tezin ikinci kısmında Bölüm 5`te yer alan deneysel metot ve çalışmanın nasıl gerçekleştirildiği ile ilgili detaylar yer almaktadır. Tezin son kısmını ise Bölüm 6`da yer alan deneysel verilere dayalı bulgular ve bunların irdelenmesi ile Bölüm 7`de yer alan sonuçların genel özeti ve önerilere yer verilmiştir.

## **BÖLÜM 2. SERAMİKLER**

Seramik malzemeler kovalent, iyonik veya bu bağların kombinasyonuna sahip olduklarından yüksek ergime sıcaklığına, yüksek mukavemet değerlerine, iyi aşınma ve oksidasyon direncine sahiptirler. Tüm bu eşsiz özellik kombinasyonları sayesinde yapısal uygulamalarda, yüksek sıcaklık gerektiren kullanım alanlarında, enerji üretiminde ve askeri alanlarda yaygın bir kullanım alanı bulmuşlardır.

### **2.1. Geleneksel Seramikler**

Temel olarak kaolen ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), silika ( $\text{SiO}_2$ ) ve feldispat ( $\text{K}_2\text{O}$  ya da  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) olmak üzere üç farklı bileşenin yüksek sıcaklıkta pişirilmesiyle elde edilirler. Sıhhi gereçler, fayans, karo, yalıtım malzemesi, refrakter endüstrisi, cam, çimento, tuğla, kiremit, beton, çini, çanak, çömlek, porselen ve ateş tuğlası gibi uygulama alanları mevcuttur [2].

### **2.2. Elektronik Seramikler**

Malzemenin dielektrik, optik, elektiriksel, manyetik ve termal özelliklerini belirlemede temel faktör olan elektronik özellikleri fonksiyonel kullanım amacını da belirlemektedir. Bu kapsamda fonksiyonel seramiklerden olan elektronik seramikler optik telekomünikasyonda çokça kullanılmaktadır. Temel bileşeni  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  olan bir yapı elektronik sektörde sinyal algılayıcı olarak bir takım değişiklikleri algılamada, saptamada ve ölçülendirmede kullanılmaktadır. SiC ve ZnO içerikli bazı malzemeler ise enerji transfer hatlarında dalgalanma sırasında oluşabilecek yüksek voltajları bünyesine absorbe ederek, sistemin yüksek voltaj sebebiyle hasar görmesini engellerler. Piezoelektrik malzemelerden olan kurşun zirkonat titanat (PZT) ise ateşleme cihazlarında kullanım alanı bulmuştur. AlN ise yüksek elektriksel direnci ve

iyi termal iletkenliği sayesinde altlık malzeme olarak elektronik endüstrisinde kullanımı mevcuttur [2], [3].

### 2.3. Teknik Seramikler

Geleneksel seramiklerden farklı olarak yüksek oranda saflaştırılmış, hammaddesi sentetik olarak hazırlanan, parça yoğunluğunu daha yüksek kılmak için ince toz partiküllerinden üretilen ve üretim proseslerinin (toz metalurjisi) denetimi sayesinde mikroyapı kontrolü sağlanan mekanik özellikleri yüksek malzemelerdir. Teknik seramik malzemeler kimyasal olarak oksit, karbür, borür ve nitrür olmak üzere dört grupta incelenirken kullanım amaçları doğrultusunda da çeşitli alt başlıklarda incelenebilmektedir. Diğer bir ismiyle ileri teknolojik seramikler kesici takımlar, balistik uygulamalar, optik mercekler, yarı-iletken teknolojilerin, aşındırıcı bilyeleri ve biyoseramik malzeme üretimi gibi çok geniş yelpazede uygulama alanı bulmaktadır. Mekanik, ısıl, optik ve elektiriksel işlevlerine göre malzemeler ve bu malzemelerin uygulama yerleri sırasıyla Tablo 2.1., 2.2., 2.3. ve 2.4.'de verilmiştir [2].

Tablo 2.1. Mekanik işlevli seramikler [4].

Uygulama Konusu	Malzeme Örneği	Uygulama Örneği
Yüksek sıcaklık dayanımı	$Si_3N_4$ , SiC	Gaz tribünü, dizel motor
Kesme dayanımı	BN, TiC, TiN, WC, BC	Kesici takımlar
Yağlama	BN, MoS <sub>2</sub>	Katı yağlayıcılar
Aşınma Dayanımı	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BC	Bilyeler, mekanik sızdırmazlık elemanları, deliciler

Tablo 2.2. Isıl işlevli seramikler[4].

Uygulama Konusu	Malzeme Örneği	Uygulama Örneği
Isıl dayanım	$Al_2O_3$ , $Si_3N_4$ , $SiC$	Elektrotlar
Isıl yalıtım	$TiO_2$ , $AlN$ , $ZrO_2$	Yalıtkan, izolatör, nükleer reaktör
Isıl Transfer	$B_2O_3$ , $Al_2O_3$	Elektrik, elektronik parçalar, radyatör

Tablo 2.3. Optik işlevli seramikler[4].

Uygulama Konusu	Malzeme Örneği	Uygulama Örneği
Işık geçirgenlik	$Al_2O_3$ , $Y_2O_3$ , $BaO$	Sodyumlu lambalar, optik mercekler
Işık indükleme	$SiO_2$	Fiber optik, fotoalgılayıcı
Floresan	Ga-Ar seramikler, Nd-Y camlar	Yarıiletken lazer, diyod

Tablo 2.4. Elektriksel işlevli seramikler[4].

Uygulama Konusu	Malzeme Örneği	Uygulama Örneği
Süperiletkenlik	Y-Ba-Cu oksit	Mıknatıs
Yarıiletkenlik	$ZnO$ , $BaTiO_3$	Varistör, güneş pili, algılayıcı
Piezoelektrik	$PbTiO_3$	Ateşleme cihazı
Yalıtım	$Al_2O_3$ , $SiC$	Devre elemanı
İletkenlik	$BaTiO_3$	Mikrokondensatör
İyonik İletkenlik	$ZrO_2$ , $Al_2O_3$	Algılayıcı, katı elektrolit

### 2.3.1. Oksitler

Oksit seramikler genellikle yüksek sıcaklığa dayanımlı metallerin oksijenle yaptıkları iyonik bağlı bileşiklerdir. Genel karakteristikleri, saydamlık, elektriksel ve ısıl direnç, refrakterlik, yüksek kimyasal kararlılık, yüksek elastik modül ve korozyona karşı gösterdikleri dirençtir.  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $SiAlON$  ve  $AlON$  oksit seramiklere verilebilecek başlıca örneklerdendir. Uygulamalarda en çok yer etmiş ve mühendislik seramiklerinin çoğunun ana fazı olan ileri teknolojik oksit seramik ise  $Al_2O_3$ 'dir [5].

### 2.3.2. Karbürler

Karbür tozlarının üretiminde ekonomik ve nitelikli toz üretilen yöntem olan karbotermal indirgeme (KTİ) metodu kullanılmaktadır. Karbür seramiklerden yaygın kullanılanların başında  $B_4C$ ,  $SiC$  ve  $TiC$  gelmektedir. Yüksek ergime sıcaklığı, sertlik, iyi korozyon dayanımı, yüksek aşınma dayanımı gibi karakteristik özellikler gösterirler. Örneğin  $B_4C$ , düşük yoğunluğu ve aşınma direncinin iyi oluşu nedeniyle öğütme bilyeleri olarak kullanılırken  $SiC$  ısı elemanı olarak,  $TiC$  ise kesici takımlarda kullanılabilirler [6].

### 2.3.3. Borürler

Borürlerin kimyasal özelliklerini belirleyen etmen metal/bor oranıdır. Bileşimdeki bor miktarı arttıkça bor-bor bağı artar ve kimyasal bileşimlere göre de iki veya üç boyutlu dizilimler oluşturabilirler. Önde gelen borür örnekleri ise  $B_4C$ ,  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$  ve  $HfB_2$ 'dür. Oksit seramiklere göre nispeten daha yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, bazı durumlarda iyi ısı ve elektriksel iletkenlik, yüksek aşınma, korozyon ve termal şok dayanımı gösterirler. Refrakter malzeme olarak termoelement kılıflarında, elektrotlarda ve nükleer reaktörlerde kullanım alanı bulmuşlardır [7], [8].

### 2.3.4. Nitrürler

Nitrür seramikler günümüzde önem kazanmakta olan ileri teknolojik seramik ailesinin bir parçasıdır. Nitrürler temelde karbotermal redükleme-nitrüleme ve doğrudan nitrüleme olmak üzere iki farklı üretim metodu ile azot ve/veya azot bazlı bileşenler içeren atmosferde üretilmektedir. Günümüzde nitrür seramiklerden ön plana çıkan malzemeler  $TiN$ ,  $AlN$  ve  $BN$  gibi ileri teknolojik malzemelerdir. Örneğin  $AlN$ , oksit hammaddelerin karbon tozları içeren bir sistemde azot atmosferinde üretilebilirken saf  $Al$  tozlarının nitrülenmesi ile de sentezi mümkündür.  $KTiN$  ile üretilen  $AlN$  tozu yüksek saflıkta ve iyi sinterlenebilir niteliktedir [6], [9].

## **BÖLÜM 3. ALUMİNYUM NİTRÜR VE ÖZELLİKLERİ**

Alüminyum nitrür malzemesi ilk olarak 1862 yılında F. Briegler ve A. Geuther tarafından keşfedilmiş olup ilk sentezi ise 1877 yılında J. W. Mallet tarafından yapılmıştır. 1990'ların başında öne çıkan özellikleri dolayısıyla nitelikli AlN'ün mikro elektronik endüstrisinde kullanılabilirliğinin fark edilmesiyle birlikte üretimi hızlı şekilde artmış ve proses teknolojilerinin geliştirilmesinin ardından günümüzde dünya çapında ticari bir malzeme olarak karşımıza çıkmakta ve yirmiden fazla şirket tarafından üretilebilmektedir. Buna rağmen çok az sayıda şirket yüksek miktarlarda üretim gerçekleştirmektedir. Ana üreticiler ise Advanced Refractory Technologies Inc. (ABD), Elf Atochem (Avrupa), Toyo Aluminium ve Tokuyama Soda (Japonya)'dır [10].

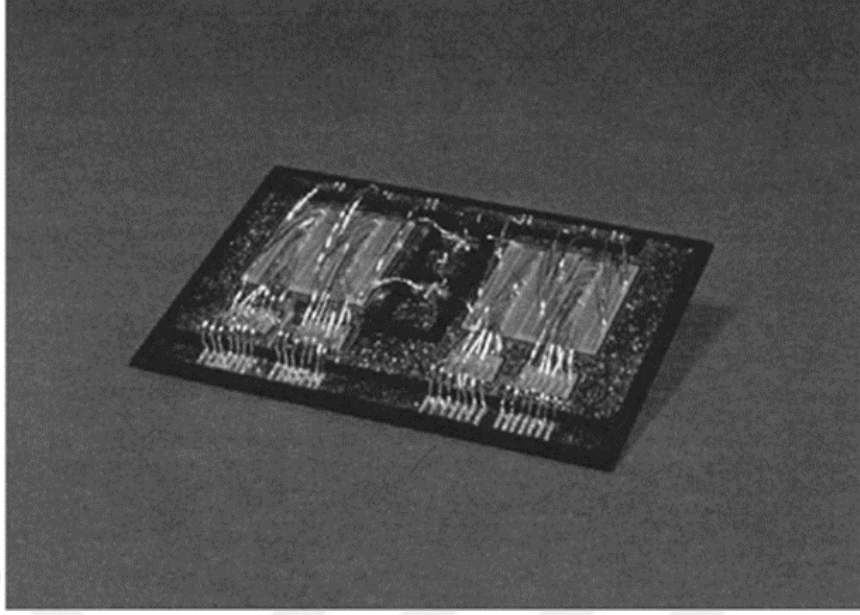
### **3.1. Kullanım Alanları**

AlN malzemesi yüksek elektriksel direnci, yüksek termal iletkenliği, düşük termal genişleme katsayısı, iyi sinterlenebilme kabiliyeti, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek termal şok direnci, düşük dielektrik sabiti ve yüksek mekanik özellikleri ile eşsiz bir kombinasyon sağlamaktadır [11], [12]. Söz konusu bu özellikleri nedeniyle bir çok alanda bu malzemeden yararlanılmaktadır. AlN malzemelerin kullanıldığı alanlar ile bazı uygulamalara aşağıda örnekler verilmiştir;

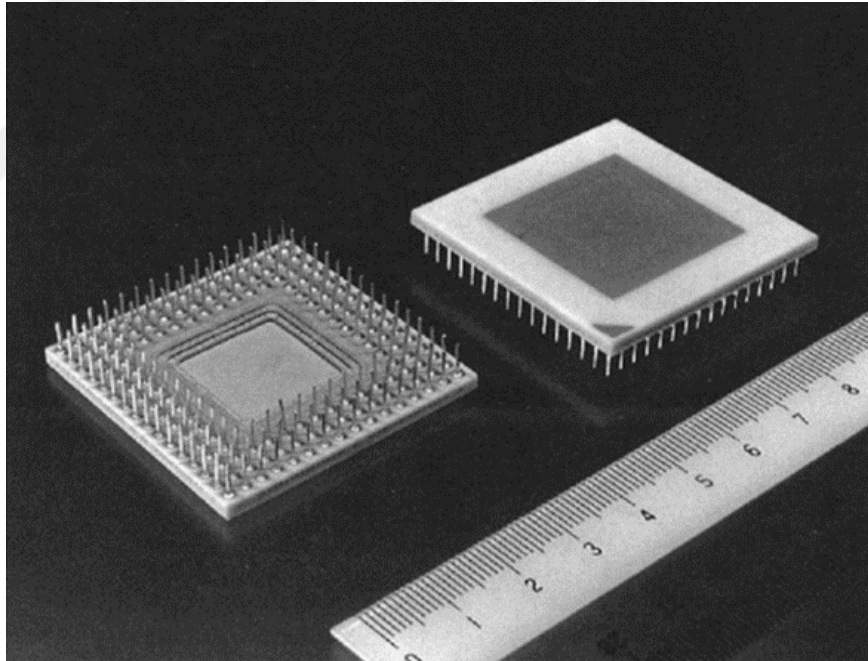


Şekil 3.1. Dairesel AlN soğutucu [10].

- Elektronik Sektörü (mikro modüller, AlN filmlerinde ışık diyot teknolojilerinde aktif element olarak, LED teknolojisinde bağlantı elemanı olarak, rezanotör gibi yüzey akustik dalga (SAW) cihazlarında) [13], [14],
- Elektronik Mühendisliği (kompozit malzemelerde modifiye edici olarak mekanik özellikleri geliştirmek adına),
- Mikroelektronik Endüstrisi (LSI devrelerde, sensör taşıyıcılarda, yüksek frekanslı modüllerde) [15],
- Metalurji sektöründe [16],
- Refrakter Sektörü (elektrolitik banyolarda gömlek olarak, alüminyum, kalay, galyum, cam ergiyikleri için refrakter ve pota malzemesi olarak) [17],
- Demiryolu Sistemleri (sürücü sistemlerinde doğru akımı alternatif akıma çevirici olarak),
- Havacılık Sektörü (iletişim ve araştırma uydularında),
- Çevresel Sistemler (emüsyon kontrolü sağlama amacıyla),
- Kompozit Malzeme Üretimi (çeşitli Al alaşımlarına, BN veya polimerlere takviye malzemesi olarak),
- Diğer (korozyon direncini arttırmak için atomik reaktörlerde kaplama malzemesi olarak, deniz radyo sistemlerinde, savunma sistemlerinde ve balistik amaçlı) uygulamalar olarak sıralanabilir [18], [10], [19],[20], [21].



Şekil 3.2. IGBT güç cihazı için AlN doğrudan bağlı bakır altlık.[22].



Şekil 3.3. Yüksek hızlı sinyal ayırıcı için AlN ambalaj malzemesi[22].



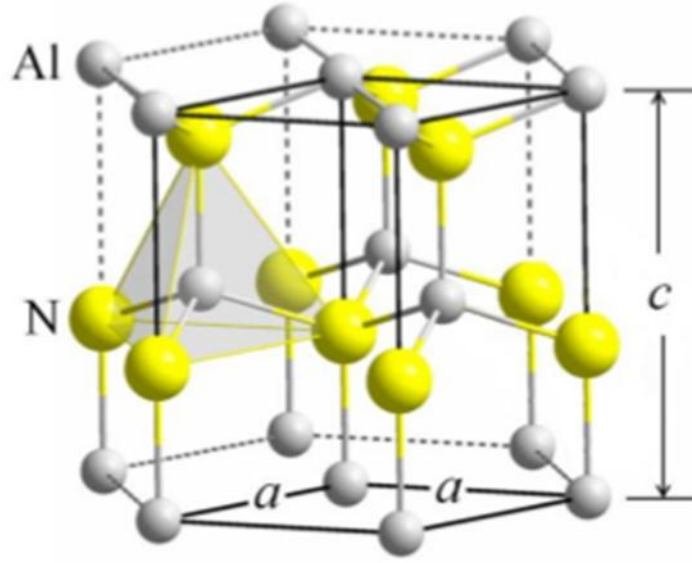
## 3.2. Özellikleri

### 3.2.1. Fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri

Yüksek saflıktaki AlN renksiz ve yarısaydamdır. İçerisindeki çeşitli empüritelerin varlığı bazı renklerin absorblanmasına yol açtığından AlN kristallerinin renkleri beyaz ve çeşitli tonlarda mavi olarak gözlemlenmiştir. Örneğin kalıntı karbon içeren AlN tozu gri olarak görülür [23].

AlN, würtzit türünde hekzagonal kristalin yapısında ve Al-N ikili sisteminin tek kararlı bileşiğidir. Kristal kafes parametreleri  $a=0,3112$  nm ve  $c=0,4982$  nm'dir. Her bir Al atomu üç azot ile  $sp^3$  benzeri bir hibritleşme vasıtasıyla distorse olmuş tetrahedral şekilde koordine olmaktadır.  $Sp^3$  hibritleşmesinden farklı olarak, dört Al-N bağından biri (c eksenindeki) diğer üçüne oranla daha kısadır. Bu da kafesteki distorsiyonun ana sebebini oluşturur. Bu distorsiyon ise yük uygulanmadığında bile AlN kristal kafesinde c eksenini boyunca polar bir bölge oluşturur. Bu sayede yüzey kontaminasyon ve kusurlarını engeller. Buna ek olarak ters simetri eksikliğinden dolayı kristal yapı içerisinde piezoelektrik ve piroelektrik etki oluşur [23].

Kristal kafes yapısı Şekil 3.4.'de gösterilmektedir. Düşük molekül ağırlığına sahip elementler içeren, kovalent bağlı olduğundan sınırlı atom hareketliliği tam yoğunlaşmayı önler. Bu durum nispeten daha yüksek basınç değerleri ve sinterlemeye yardımcı malzemelerin kullanımını gerektirir. Sinterleme sıcaklığı katkı miktarına bağlı olarak 1600-1900°C aralığında bir değer alır. Düşük yoğunluğa ve elementel halde düşük atom ağırlığına sahiptir. Yoğunluğu  $3,26$  g/cm<sup>3</sup> ve atmosfer basıncı altında parçalanma sıcaklığı 2500°C'dir. Temel karakteristik özellikleri ise Tablo 3.1.'de verilmiştir. Bağ yapısı sayesinde tipik seramik karakteristikler gösterirler. Üstün mekanik özellikleri ve sürtünme dirençleri bakımından Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e yakın davranışlar sergilediklerinden elektrik devrelerinde ve yapı malzemesi olarak onun yerine kullanılabilir [23], [24].



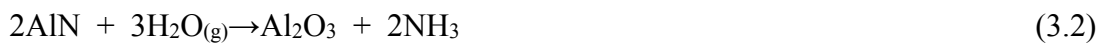
Şekil 3.4. AlN kristal kafesi[23].

Karbonatlar, ötektik karışımlar, kriyolitler gibi ergimiş tuzlara karşıda stabil davranır. Mineral asitlerde ise tane sınırlarından, kuvvetli alkalilerde de tanelerinden çözülmeye başlar AlN çok yüksek sıcaklıklarda ve inert ortamda yüksek kararlılık gösterir. Fakat AlN'ün bir dezavantajı da kolayca oksidasyona uğramasıdır. Hava ortamında 780°C'lerde oksidasyon ürünü olarak yüzeyde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluştursa da bu mekanizma sayesinde 1370°C'ye kadar atmosfer koşullarından korunmuş olur. Sıcaklık yükseldikçe bulk oksidasyon oluşumu başlar. AlN, hidrojen ve oksijen atmosferlerinde ise 980°C'lere kadar kararlılık gösterebilir. Oksidasyon mekanizmaları ise Reaksiyon 3.1., 3.2. ve 3.3.'de özetlenmiştir:

-AlN'ün düşük sıcaklıkta hidrolizi (-100°C)



-AlN'ün yüksek sıcaklıkta hidrolizi (100-300°C)



-AlN'ün yüksek sıcaklıkta oksidasyonu (300-700°C)



Yukarıda sıralanan her bir reaksiyon fazla karbonun yanması sırasında gerçekleşebilmektedir. Oda sıcaklığında AlN'ün yüzey oksidasyon oranı 50-100Å tabaka kalınlığı/gün olarak raporlanmıştır. Bir sonraki başlıkta açıklanacağı gibi oksijen içeriği termal iletkenliği düşürdüğünden AlN tozu çok ince olmamalıdır aksi takdirde yüzey oksidasyonu yüksek değerlere çıkmaktadır. İyi sinterlenebilirlik ve yüksek termal iletkenlik değeri sağlanabilmesi için ideal tane boyutu 0,1-1 µm olarak belirtilmiştir [10], [12], [25], [26].

Tablo 3.1. AlN karakteristik özellikleri.

Molekül Ağırlığı (g/mol)	40,988
Yoğunluğu (kg/cm <sup>3</sup> )	3,26
Ayrışma Sıcaklığı (°C)	2500
Termal İletkenlik (W/m.K)	180
Elektriksel Direnç (10 <sup>8</sup> ohm.m)	>10 <sup>19</sup>
Elastik Modül (GPa)	320
1 ton yükte Mikrosertlik (GPa)	15,3
Eğme Mukavemeti (MPa)	320
Basma Mukavemeti (GPa)	3,8
Kırılma Tokluğu (MPa.m <sup>1/2</sup> )	2,8
Spesifik Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	2,4-4

### 3.2.2. Termal ve elektrikli özellikler

Katılarda ısı enerjisi elektrik taşıyıcılar (elektron ve boşluk), latis dalgaları (fonon), elektromanyetik dalgalar, spin dalgaları veya diğer uyarılmalar sonucu iletilir. Katılarda termal iletkenlik değeri tek kristalde malzemenin büyüklüğüne, polikristalin malzemelerde ise anizotropik özelliğine bağlıdır, kristal doğrultularına göre değişir.

Çoğu katıda iç (termal) enerjinin iki temel türü vardır:

- Atomların ortalama kafes konumları etrafındaki titreşim enerjisi (kafes titreşimleri fonon denilen elastik bir dalga üretir).

- Serbest elektronların kinetik enerjisi

Malzemelerde ısı enerjisinin bir kısmı atomsal titreşimlerle kinetik enerjiye, bir kısmı da genleşme yoluyla potansiyel enerjiye dönüşmektedir. Metallerde ısı iletimini serbest elektronlar sağlarken, iyonik ve kovalent bağlı katılarda elektron hareketliliği az olduğundan iletim fononlarla sağlanır. Fononlar ses hızıyla hareket ederler, fakat birbirleriyle ve diğer kafes hatalarıyla sıkça çarpıştıklarından serbest elektronların iletkenlikleriyle kıyaslandıklarında iletim miktarları düşük kalır. Polimerlerde termal iletim ise moleküler dönme, titreşim ve ötelenme mekanizmalarıyla sınırlıdır. Bu yüzden AlN fiber ve tozları termal iletkenliği geliştirmek ve ısı birikimini engellemek amacıyla dolgu maddesi olarak polimere katılırlar [27], [28].

Yüksek termal iletkenliğe sahip 3. Grup elementlerinin nitrürlü bileşikleri (AlN, GaN ve InN) geniş bant aralığına sahip olduklarından yaygın olarak elektronik sektöründe altlık malzemesi olarak opto-elektronik cihazlarda kullanılırlar [29].

Termal iletkenliğinin yanı sıra düşük termal genleşme katsayısı ile Si elementine benzerlik gösterir. Bu özelliği kompozit malzemelere takviye elemanı olarak kullanılmasının bir diğer sebebidir. İlâveten inert atmosfer şartlarında 2100°C'lere kadar yüksek termal kararlılık gösterir [18]. Fakat yapılan çalışmalarda oksijenin varlığının AlN'ün termal iletkenliğini negatif yönden etkilediği görülmüştür. Kuramoto'nun çalışmasına göre AlN'ün termal iletkenliği oksijen ve Fe, Si ve Mg gibi empürilerin varlığından keskin bir şekilde düşmektedir. AlN kafesi içerisinde azot elementi yerine oksijenin var olması bu iki element arasındaki değerlik elektron farklılığından dolayı bir boşluk oluşumuna sebep olur. Bu boşluklar fononların saçılmasına sebep olduğundan termal iletkenlik değerinde bir düşüşe sebep olmaktadır. Ve yine Fe, Si ve Mg gibi elementlerin latis içerisindeki varlığı bu elementlerin fononlarla olan etkileşiminden dolayı malzemenin iletkenliğini düşürmektedir. Özetle AlN tozu üretimi sırasında üretimden gelen oksijen ve diğer safsızlıkların varlığı hayati derecede önem arz etmektedir [12], [30].

### 3.3. Alüminyum Nitrid Malzemesinin Diğer Malzemelerle Kıyaslanması

$Al_2O_3$  malzemesi elektronik sektöründe çokça kullanılan altlık malzemesidir. Fakat yüksek termal genişleme katsayısı ve yetersiz termal iletkenliği ile elektronik sektörünün ihtiyaçlarını karşılamakta yetersiz kalmaktadır. BeO de yüksek termal iletkenliği ve düşük yoğunluğa sahip olması nedeniyle elektronik cihazlara altlık malzemesi olarak kullanılan bir diğer malzemedir. Fakat yüksek termal genişleme katsayısı ve toksit olması nedeniyle AlN onun yerini almaya başlamıştır. AlN'in termal iletkenlik katsayısı ve termal genişleme katsayısı ile Si yarıiletkenine rakip olacak niteliktedir. Bu bağlamdaki tek engeli üretim maliyetidir [10].

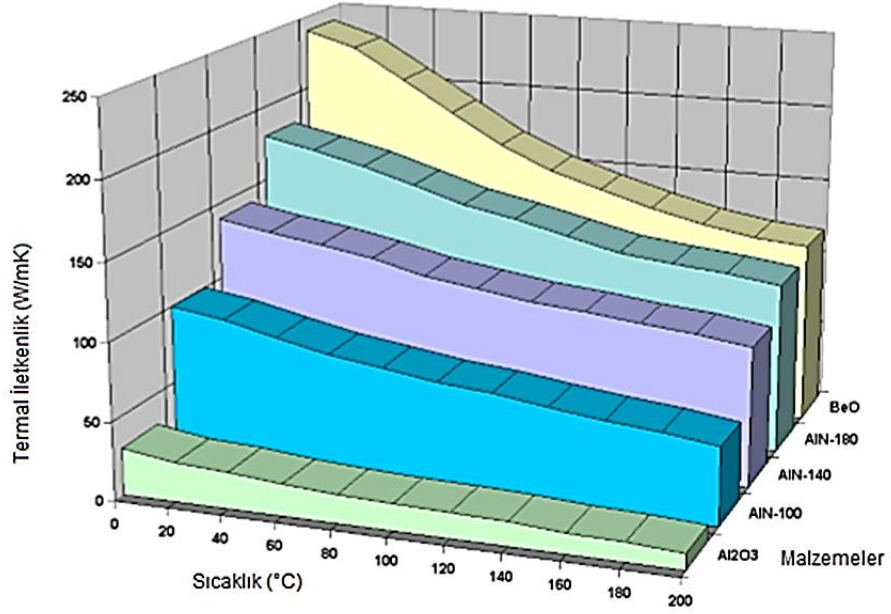
Tablo 3.2.'de güç devrelerinde altlık olarak kullanılan malzemelerin termal ve elektriksel özellikleri verilmiştir. Tek kristal olarak üretilen AlN'ün termal iletkenlik katsayısı 320 W/m.K olmakla birlikte sinterlenmiş polikristalin AlN için ise bu değer 160 W/m.K olarak hesaplanmıştır. Diğer elektriksel yalıtkan seramiklerle kıyaslandıklarında AlN ve BeO gibi seramik malzemeler yüksek termal iletken olduklarından çeşitli uygulamalarda tercih sebebidirler. Şekil 3.5.'de ise çeşitli safiyetteki AlN'ün ve BeO'in termal iletkenli yönünden kıyaslaması verilmiştir. Lakin BeO birçok uygulama alanında toksit özelliklerinden dolayı yasaklanmıştır. Bu yüzden toksit olmayan AlN ikame malzeme olarak kullanılmaktadır [10], [12].

Tablo 3.2. AlN ve diğer altlık mazlemelerinin termal ve elektriksel özelliklerinin karşılaştırılması [12].

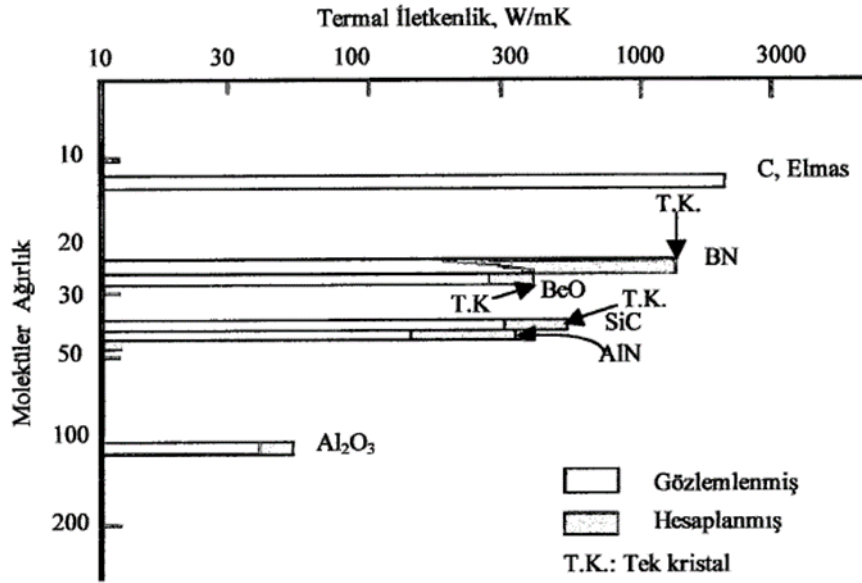
	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BeO	Si
Termal iletkenlik*(W/m.K)	160	20	260	120
Termal Genleşme Katsayısı*(10 <sup>-6</sup> /°C)	4,4	7,2	8,0	3,2
Hacimsel Özdirenç (Ω.cm)	10 <sup>14</sup>	10 <sup>14</sup>	10 <sup>14</sup>	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>3</sup>
Dielektrik Sabiti, 1 MHz	8,9	9,4	7,0	12,0
Dielektrik Kaybı, 1 MHz	8	4	3	
Dielektrik Mukavemeti (kV/mm)	15	15	10	10
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	3,3	3,9	2,9	3,2

\*oda sıcaklığında \*\* teorik değerlerdir.

Şekil 3.6.'da görüldüğü üzere BN'ün de termal iletkenliği de çok yüksektir lakin bu iletkenlik değerine işlenmesi zor olan tam yoğunlaşmış, yüksek saflıktaki bileşimlerinde ulaşabilir. Düşük yoğunluktaki BN ise elektronik sektöründe kullanım açısından yetersiz özelliklere sahiptir.



Şekil 3.5. Farklı saflıktaki AlN ve diğer seramiklerin termal iletkenlikleri [10].



Şekil 3.6. Çeşitli seramikler için termal iletkenlik değerleri [31].

Tablo 3.3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO ve AlN'ün fiziksel özellikleri [12].

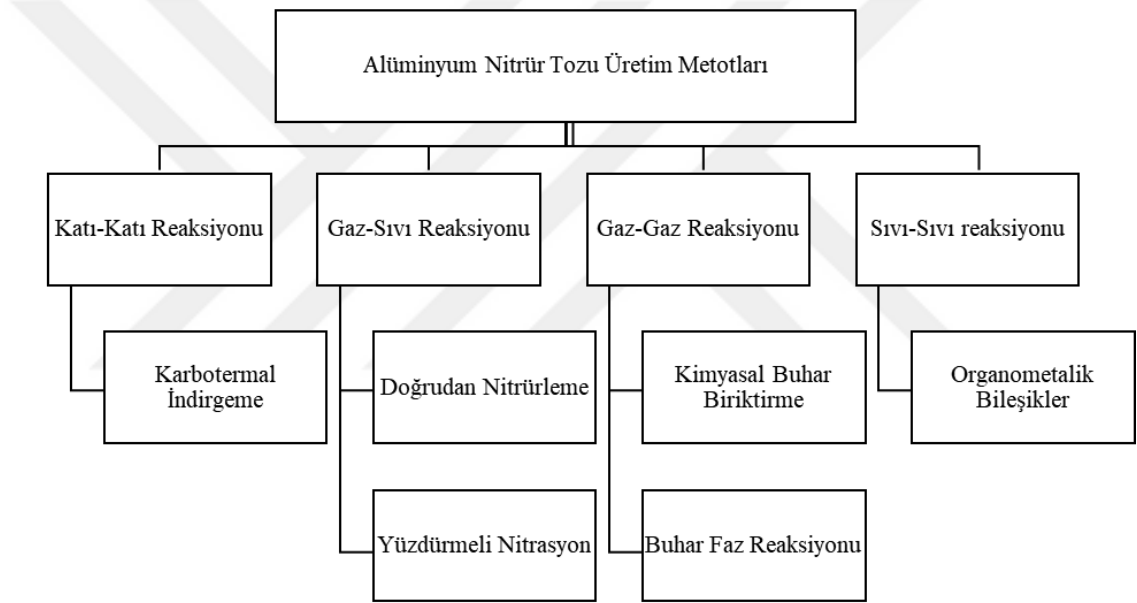
	AlN	BeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Saflık (%)	>99,5	>99,5	>99
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	3,2	2,9	3,9
Vickers Sertliği (kg/mm <sup>2</sup> )	1200	1200	2300-2700
Eğme Mukavemeti (MPa)	340-490	245	304-314
Işık Geçirgenliği $\lambda=6\mu\text{m}$ , $t=0,5\text{ mm}$	48	opak	opak

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO ve AlN'ün bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.3.'de verilmiştir. AlN'ün oda sıcaklığındaki eğme mukavemeti Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve BeO'in mukavemetinden yüksek olmakla birlikte sertliği Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün yarısıdır. Bu faktörler ise AlN'ün işlenebilirliğini kolaylaştıran etmenlerdir.



## BÖLÜM 4. ALUMİNYUM NİTRÜR TOZU ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Günümüzde Şekil 4.1.'de gösterildiği gibi çok çeşitli metotlarla AlN tozu üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu metotlardan karbotermal indirgeme ve nitrüleme (KTİN) ve doğrudan nitrüleme endüstriyel ölçekte kullanılmaktadır.



Şekil 4.1. AlN tozu üretim metotlarının sınıflandırılması [32].

Fakat Tokuyama Soda, Sumitomo Chemical ve Dow Chemical gibi AlN'ü ticari ölçekte üreten firmalar genellikle karbotermal indirgeme ve nitrüleme yöntemini kullanmaktadırlar. Bunun sebebi ise KTİN prosesinin daha ekonomik oluşudur. Laboratuvar ölçeğinde bakıldığında ise pek az sayıda girişim bulunduğu ve sonuçların değişken olduğu gözlenmiştir [18], [33].

Literatürde AlN seramik tozunun çeşitli üretim metotları incelenmiş olup, bu metotlara ait optimum proses parametreleri Tablo 4.1.'de sunulmuştur.

Tablo 4.1. Farklı yöntemler ile sentezlenen AlN'ün üretim parametrelerinin karşılaştırılması

Metot/Teknik	Hammadde/Katkıla	Reaksiyon(lar)	Koşullar	Ürünler	Açıklamalar	Ref.
Karbotalmal İndiregeme ve Nitrürleme <sup>1</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C tozları, Ar ve N <sub>2</sub> gazları	$Al_2O_3+3C+N_2 \rightarrow 2AlN+3CO$	1000-1600°C, 0,5-6 sa.	Tam dönüşüm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tozu 20 saat yüksek enerjili öğütölmüş, endüstriyel boyutta üretim	[34]
	Al(OH) <sub>3</sub> , C tozları, Ar, N <sub>2</sub> gazı	$Al(OH)_3+6C+2N_2 \rightarrow AlN+3HCN+3CO$	1400-1600°C, 0-4 sa, stokiyometrinin 2-3,5 katı C karası	Tam dönüşüm	Dehidratasyon ve karbon giderme işlemleri uygulanmış, endüstriyel boyutta üretim <sup>2</sup>	[35]
Doğrudan Nitrürleme <sup>1</sup>	Al tozu, NH <sub>3</sub> gazı	$Al+NH_3 \rightarrow AlN+3/2H_2$	650 ve 1000°C, 1-25 sa, 1000MPa	Tam dönüşüm, ürünler 4nm boyutunda	Endüstriyel boyutta üretim <sup>3</sup>	[11]
	Al tozu, N <sub>2</sub> gazı, LiNO <sub>3</sub> , LiOH.H <sub>2</sub> O, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$Al+N_2 \rightarrow 2AlN$	550-850°C 8 sa.	>%90 oranında dönüşüm gerçekleşmiş <sup>7</sup>	Endüstriyel boyutta üretim	[36]
Kendinden Yanmalı Reaksiyon (SHS/CS)	Al, AlN tozu, NH <sub>4</sub> Cl, N <sub>2</sub> gazı	$2Al+N_2 \rightarrow 2AlN$	8 MPa	Al, AlN	Laboratuvar boyutunda üretim <sup>4</sup>	[37]

Tablo 4. 1. (Devamı)

Metot/Teknik	Hammadde/Katkı	Reaksiyon(lar)	Koşullar	Ürünler	Açıklamalar	Ref.
Kimyasal Buhar Yoğuşturma (CVC)	AlCl <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> ve NH <sub>3</sub> gazları	AlCl <sub>3</sub> +NH <sub>3</sub> →AlN+3HCl <sup>5</sup>	700-1000°C	Nano boyutta ve homojen dağılımlı AlN tozu	Laboratuvar boyutunda üretim <sup>6</sup>	[38]
Yaygın Olarak Kullanılmayan Diğer Yöntemler	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O, üre, N <sub>2</sub> gazı, glikoz, sakkaroz, nişasta, sitrik asit	Reaksiyon belirtilmemiş	1200-1600°C 2 sa.	Tam dönüşüm	Laboratuvar boyutunda üretim	[39]
	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O, üre, glikoz, NaF	Reaksiyon belirtilmemiş	1200-1500°C 2 sa.	Tam dönüşüm, nano boyutta ürün	Laboratuvar boyutunda üretim	[40]
	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +3NH <sub>3</sub> →2AlN+3H <sub>2</sub> S+1/2N <sub>2</sub> +3/2H <sub>2</sub>	500-1000°C, 5 sa.	AlN, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550°C'de AlN oluşumu başlamış ve MAS NMR analiz cihazı olarak kullanılmış	[41]

<sup>1</sup>Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme (KTİN) ve Doğrudan Nitrürleme yöntemleri büyük ölçüde üretimi gerçekleştirilen yöntemler endüstriyel olmakla birlikte referans olarak gösterilen ve literatürde incelenen birçok kaynakta öğütme uzun süreler aldığından belirtilen koşullarda yöntem laboratuvar ölçeklidir.

<sup>2</sup> Al(OH)<sub>3</sub> hammaddesinin HCN zararlı gazını çıkmaması adına 600°C argon atmosferi altında dehidratasyon işlemiyle daha kararsız Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiklerine dönüştürülmüştür. Tam dönüşüm stokiyometrik oranın 3,5 katı karbon karası bulunan reçetede gerçekleşmiş olup karbon giderme 680°C sıcaklığında yapılmıştır.

<sup>3</sup>1-25 saat süresince ağırlıkça %3 organik vaks ilavesiyle yüksek enerjili değirmende öğütülmüştür.

<sup>4</sup>Yöntem çok kısa sürede/anlık olarak gerçekleştiği için sıcaklık ve süre belirtilmemiştir.

<sup>5</sup>Reaksiyon 5 adımda birbirine bağlı kademelerce gerçekleşmiştir.

<sup>6</sup>Reaksiyon sonucunda HCl asit gibi çevreye zararlı gaz çıkışı olduğundan laboratuvar ölçeğinde üretim gerçekleştirilmektedir.

<sup>7</sup>İlgili çalışmada farklı Li bazlı tuz ve miktarı, Al tane boyutu etkisi irdelenmiştir. Kullanılan tuz çeşitlerinden en verimli etkisi LiOH.H<sub>2</sub>O'da gözlemlenmiş ve optimum miktar kütlece % 0,5 olarak belirtilmiştir.

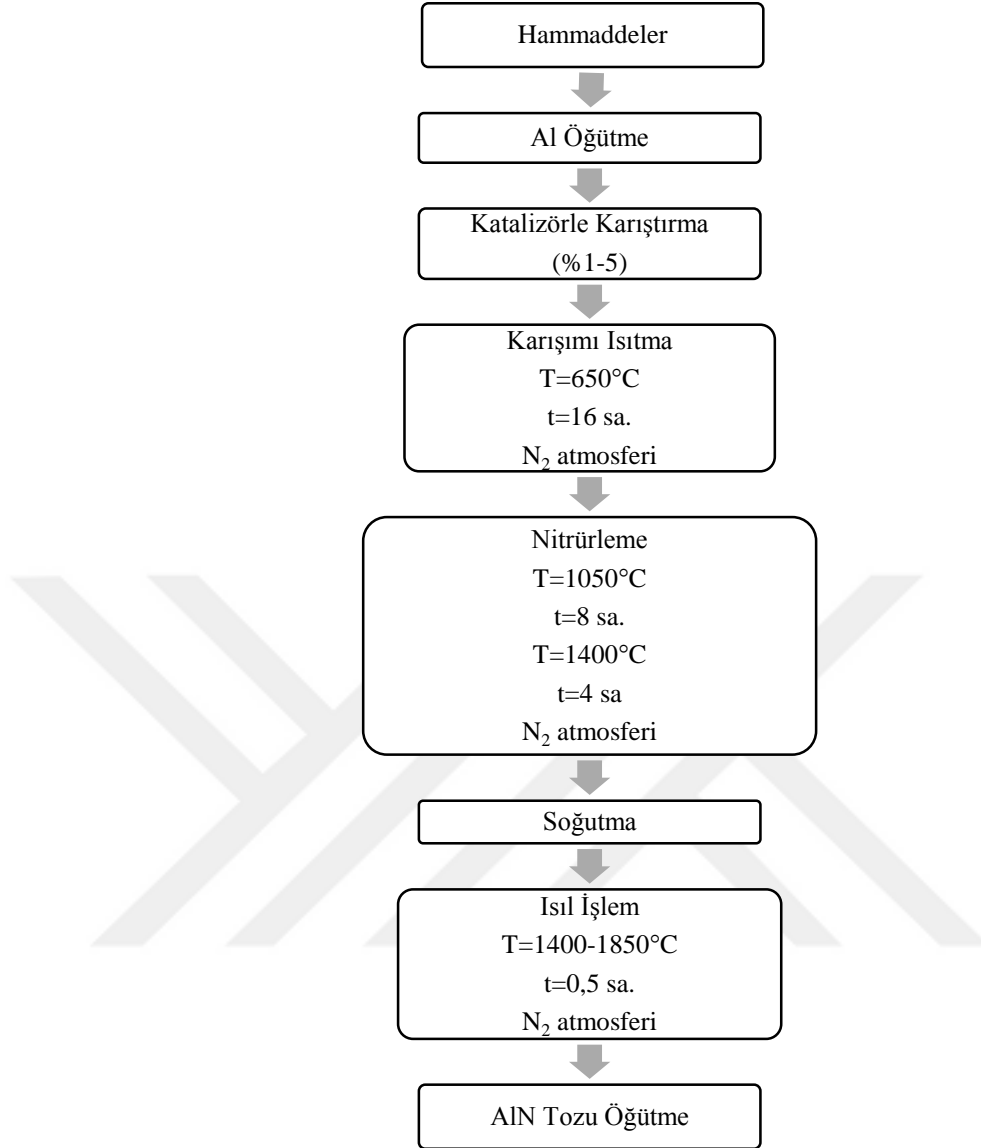
#### 4.1. Doğrudan Nitrürleme Yöntemiyle Üretim

Doğrudan nitrürleme yöntemiyle üretim literatürde olduğu gibi endüstriyel uygulamalarda da iyi bilinen ve efektif olarak kullanılan AlN üretim metotlarından biridir. Bu yöntem ile AlN tozu, saf Al tozu ve azot kaynağı (saf N<sub>2</sub> gazı ve/veya NH<sub>3</sub> gazı) ile arasında doğrudan gerçekleşen bir reaksiyonun ürünüdür. Hammadde olarak kullanılan Al kaynağı sıvı olabileceği gibi buhar fazında da kullanılabilir. Bu metot ile sadece AlN tozu değil ayrıca Al-AlN kompoziti de üretilebilmektedir [32].



Yukarıdaki reaksiyonu ve aşağıda şematik olarak proses adımları verilmiş olan basamaklar takiben gerçekleşir. Bu yöntemle Al metalinin ergime sıcaklığı düşük olduğundan nispeten düşük sıcaklıklarda AlN üretimi gerçekleştirilirken üretim sürecinin uzun oluşu metodun uygulanabilirliğini azaltmaktadır. Ayrıca bazı çalışmalarda kullanılan Al-Y, Al-Ca ve Al-Li alaşımlarının başlangıç malzemesi olarak kullanımı da üretim maliyetini arttıran etmenlerdendir [31], [36].

Doğrudan nitrürleme yönteminde, alüminyum tozları yüzey enerjisini arttırmak için öğütülür, ardından lityum, florür, potasyum hidrojen, florür, sodyum nitrür gibi katalizör ile karıştırılır. Daha sonra hazırlanan karışım 650°C sıcaklığına kadar ısıtılarak 16 saat süreyle bu sıcaklıkta tutulur. Bu sıcaklığın tercih sebebi ise hem katalizörün hem de alüminyumun ergime sıcaklığının altında oluşudur. Nitrürleme işlemi ise 1050°C'de 8 saat tutulmasının ardından 1400°C'de 4 saat tutulması ile sona erer. Nitrürlemenin tamamlanmasından sonra ürün azot atmosferi altında soğutulur. AlN'ün stabilizasyonu ise yüksek sıcaklıklarda (1600-1850°C) yarım saat sürede gerçekleştirilmektedir. Son aşama ise toz boyutunun küçültülmesi adına bilyeli değirmende öğütmedir. Öğütme işlemi değirmenden dolayı ürünün safiyetinde bir düşüşe yol açmaktadır. Buna ilaveten ürün içerisinde reaksiyona girmemiş alüminyumun giderilmesi ise ikincil bir işlem olan asit yıkama ile gerçekleştirilmektedir [32].



Şekil 4.2. Doğrudan nitrüleme yönteminin proses akış şeması[32].

Kameshima ve ark. %99,9 safiyette 20  $\mu\text{m}$  partikül boyutuna sahip Al tozlarını çeşitli oranlarda  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  katarak karışım hazırlamışlardır. Bu karışımı gezegen değirmende 300  $\text{dv/dk}$  hızında 0-6 saat süreyle mekanokimyasal işleme tabi tutmuşlardır. 2 hafta yaşlandırma sürecinin ardından 1  $\text{lt/dk}$ .  $\text{N}_2$  gaz akışı altında 500-1000  $^\circ\text{C}$  sıcaklıkları arasında 1 saat süreyle reaksiyona tabi tutulmuştur. Li bazlı tuzların ve miktarının, başlangıç Al toz boyutunun doğrudan nitrüleme metoduna olan etkisini araştırmaya yönelik deneysel bir çalışma yapmışlardır. Farklı Li bazlı tuzlar içerisinde ergime noktasının düşük olması ve sentez esnasında termal etkili ile uzaklaşabilirlik hususlarını dikkate alarak  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  tuzlarını

seçilmiştir. İlk olarak diğer parametrelerin sabit olması kaydıyla tuz çeşidinde değişiklik yapıp dönüşüm sıcaklığını düşürmesini göz önüne alarak LiOH.H<sub>2</sub>O tuzunun en iyi etkiyi yaptığı belirtilmiştir. Sonraki aşamada LiOH.H<sub>2</sub>O tuzunu farklı miktarlarda katarak optimum miktar belirlenmiş kütlece % 0,5) akabinde 3, 20,100 ve 150 µm boyutunda Al tozları kullanıp optimum miktarda tuz ilavesi ile AlN sentezi gerçekleştirilmiştir. Raporlanan sonuçlara göre küçük tane boyutlarındaki Al kullanımında tuz etkisinin daha az olduğu partikül boyutunun artışı ile tuzun daha önemli rol oynadığı belirtilmiştir. Fakat kullanılan yöntem, sürenin uzun oluşu, hammaddelerinin maliyetinin yüksekliği, Al tozunun patlayıcı özelliğe sahip oluşu gibi dezavantajlara sahiptir [36].

Doğrudan nitrürleme metodu, üretilen toz karakteristiği açısından KTİN metoduna göre farklılık göstermektedir. Sıvı alüminyumdan üretilen tozlar geniş bir toz boyut dağılımına sahip, yüksek demir içeren aglomera olmuş tozlardır. Ayrıca oksijen içerikleri de oldukça yüksektir, bu ise AlN'ün termal özelliklerini negatif yönde etkilemektedir [31], [35], [42].

Bu metot ticari boyutta AlN tozu üretiminde kullanılsa da iki önemli teknolojik dezavantajı beraberinde getirmektedir. İlki doğrudan nitrürlenmiş tozlar aglomere olma eğilimindedirler. Bunun sebebi ise sıvı alüminyum ile nitrojen gazı arasında gerçekleşen sıvı-gaz reaksiyonudur. İkinci bariyer ise öğütme işleminden gelen empürite konsantrasyonunun yüksek oluşudur. Bu artışa zemin hazırlayan neden ise doğrudan nitrürlemede kullanılan Al tozlarının aglomerasyona eğilimli oluşudur [32].

#### **4.2. Yanma Sentezi Yöntemiyle (CS/SHS) Üretimi**

Kendiliğinden yanma sentezi ya da yanma sentezi olarak adlandırılan bu yöntem yüksek oranda ekzotermik olup aynı zamanda çok hızlı gerçekleşen ve kontrolü zor olan reaksiyonları içeren bir metottur. Teknik borürler, karbürler, nitrürler, hidritler, silisitler, intermetalikler ve çeşitli kompozitler gibi ileri teknolojik malzeme sentezinde veya üretiminde kullanılan ve yaygınlaşan tekniklerden biridir. Reaksiyon başladığında dışarıdan herhangi bir ısı kaynağına ihtiyaç olmadan bu gereksinimi

kimyasal reaksiyon tarafından karşılanmaktadır. Uygulanabilirliğinin basit oluşu, düşük boyutlarda ürün eldesi ve çok kısa sürelerde gerçekleşmesi gibi avantajları olmasına rağmen reaksiyonun tamamlanamaması, kontrolünün zor oluşu, patlayıcı nitelikte oluşu ve nihai ürünü yüksek miktarlarda porozite içermesi gibi metodu kısıtlayan dezavantajları da mevcuttur [8], [19].

SHS, kimyasal reaksiyon sonucu oluşan ısının reaktant malzemeler boyunca yanma dalgaları iletimi ile karakterize edilir. Böylelikle kalıbın değil sadece küçük bir hacim olan numunenin ısıtılması gerçekleştiğinden reaksiyon hızı  $6 \cdot 10^{-4}$ -  $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ ms}^{-1}$  gibi yüksek mertebelere çıktığından önceden de ifade edildiği gibi kontrolü zor ve çok yönlü dalga yayınından dolayı da karmaşık bir mekanizmadır. SHS metodu ile üretimin dönüşüm oranı, azot gazı basıncı, azot/metal mol oranı, reaktantın porozite miktarı, metalin molar hacmi ve sıcaklık parametrelerine ciddi oranda bağımlılık göstermektedir [19].

Qiao ve ark., saf Al tozu ve yavaşlatıcı olarak kullandıkları AlN tozunu ağırlıkça 2:3 oranında kullanıp yine ağırlıkça % 1 oranında  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ilave ederek 12 saat boyunca 30 dv/dk hızında bilyeli değirmende karıştırmışlardır. Yanma işlemini ise tungsten filaman yardımıyla 8 MPa basınçta  $\text{N}_2$  atmosferinde gerçekleştirmişlerdir. Üretilen nihai ürünün agrega olması sonucu ikincil bir işleme gerek duyulmuş 48 saat boyunca bilyeli değirmende öğütülmüştür. Yapılan analiz sonucu ürünün tamamının AlN'e dönüşemediği ve yapının homojen olmadığı raporlanan veriler arasındadır. Ürünün partikül boyutunun 1,5 ila 7,9  $\mu\text{m}$  aralığında ( $\text{APS}=3,01\mu\text{m}$ ) olduğu belirtilmiştir, lakin ileri teknolojik seramikler için kaba sayılabilecek bir toz boyutudur. Tane morfolojisi ise özellikle yüzey kısmındakilerin dendritik olduğu belirtilmiştir [37].

Sakurai ve ark., yüksek saflıkta Al tozu, AlN tozu ve düşük miktarda  $\text{NH}_4\text{F}$  tozunu agat yardımıyla karıştırıp reaktantları 50 gramlık paketler halinde grafik reaktör ile otoklava beslenmişlerdir.  $\text{N}_2$  ve  $\text{H}_2$  gaz karışımı altında gerçekleşen reaksiyon 30-150 saniye içerisinde sona ermiştir. Reaksiyon sonrası elde edilen ürünler agat yardımı ile öğütülmüş ve gerekli karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Çalışma sonucu elde edilen ürünlerin oksijen içeriği az ve ince taneli olmakla birlikte kullanılan  $\text{H}_2$  gazı ve  $\text{NH}_4\text{F}$

tozu ürün içerisindeki reaksiyona girmemiş alüminyum miktarını arttırdığı raporlanmıştır [43].

### 4.3. Kimyasal Buhar Çöktürme (CVD) Üretimi

Laboratuvar boyutta AlN üretim yöntemlerinden biri ise kimyasal buhar biriktirme/çöktürme yöntemi (CVC)'dir. Bu yöntem ile AlN tozu üretilebilirken ayrıca tek kristal ve kaplama üretimini de mümkün kılar. Özet olarak kimyasal buhar çöktürme alüminyum klorür ( $AlCl_3$ ) ile  $NH_3$  arasında yaklaşık  $1200^\circ C$ 'de gerçekleşen bir gaz fazı reaksiyonu olarak tanımlanabilir. Bu reaksiyonlar Reaksiyon 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.



Reaksiyonlar korozif yan ürünler meydana getirdiğinden üretimde kullanılan reaktörler korozyona dirençli malzemeden yapılmak zorundadır Bu yüzden üretim maliyeti artmaktadır. Ayrıca nemden korunması gerekli olan  $AlCl_3$ , saklanması güç ve çevresel sorunlara yol açabilecek bir malzemedir. Proses sonucu üretilen HCl ikincil bir işlem görmeli ve satılmalıdır. Diğer yandan prosesin AlN film ve tek kristal üretimini mümkün kılması ve ürünlerin düşük toz boyutuna sahip olması gibi avantajları da vardır [31], [32], [38], [44].

### 4.4. Yaygın Olmayan Diğer Yöntemler

Yüzdürmeli nitrürleme yöntemi laboratuvar ölçekli AlN tozu sentezleme yöntemlerinden olup sıvı-gaz fazı reaksiyonu olarak karakterize edilir. Azot atmosferi altında Al tozunun nitrürlenmesi dört ana adımı takip etmektedir. İlk olarak, reaktör tabanında çalkalanmakta olan Al tozu azot gazı vasıtasıyla  $1150^\circ C$ - $1550^\circ C$  aralığında tutulan reaksiyon odası içerisine taşınır. Reaksiyon odasına enjekte edilen  $N_2$  veya  $N_2+NH_3$  gaz karışımı ile reaksiyona giren ve ardından oluşan AlN kollektör kaptan toplanır [32].



AlN üretiminde laboratuvar ölçekli düzeyde üretim gerçekleştirilebilen bir diğer yöntem ise organometalik bileşikler kullanılarak sentezin gerçekleştirilmesidir. Bu metot da  $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$  ve  $((\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2)_3$  olmak üzere iki farklı hammadde kullanılmaktadır. AlN sentezi, bir hedef bileşiğin (alüminyum ve azot içeren) oluşumu ve ardından ısıtma ile AlN oluşturacak şekilde ayrıştırılması temeline dayanmaktadır [32].

Yapılan literatür incelemelerinde bilenen yöntemleri modifiye edilerek çeşitli araştırmaların yapıldığı görülmüştür [40], [45], [46], [47], [48], [49], [50].

Wu ve ark. iyi bilinen ve literatürde çokça çalışılan SHS ve KTİN metotlarını birleştirerek bu iki yöntemin avantajlarını bir araya getirmeyi amaçlamışlardır. Deneysel araştırmalarında Al kaynağı olarak  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , yakıt olarak üre ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), C kaynağı olarak glikoz ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ve katkı olarak da NaF hammaddelerini kullanmışlardır. Bu hammaddeler belli molar oranlarda saf su ile karışımı ile çözelti elde edilmiş daha sonra  $350^\circ\text{C}$ ' de hava ortamında pelte haline getirip öncül madde oluşturmuşlardır. Akabinde öncül maddeyi  $1200\text{-}1500^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında 2 saat boyunca azot atmosferinde reaksiyona tabi tutup ardından  $700^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süresince karbon giderme işlemi yapılmıştır. NaF katkısı, öncül madde üzerinde morfoloji değişimi ve spesifik yüzey alanı artırma açısından yararlı olduğu çalışmada rapor edilmiştir. Spesifik yüzey alanındaki artış tozların reaksiyona girme kabiliyeti ile doğru orantılı olarak artış gösterdiğinden  $1300^\circ\text{C}$ 'de AlN oluşumu XRD paterninde görülmüştür. Sentezlenen nihai ürün nano boyutta olup katkı ilavesinin artışı ile birlikte aglomerasyon oranı artmış bu sebeple katkı miktarının optimum değerinin 0,5 molar oranda olduğu düşünülmektedir [40].

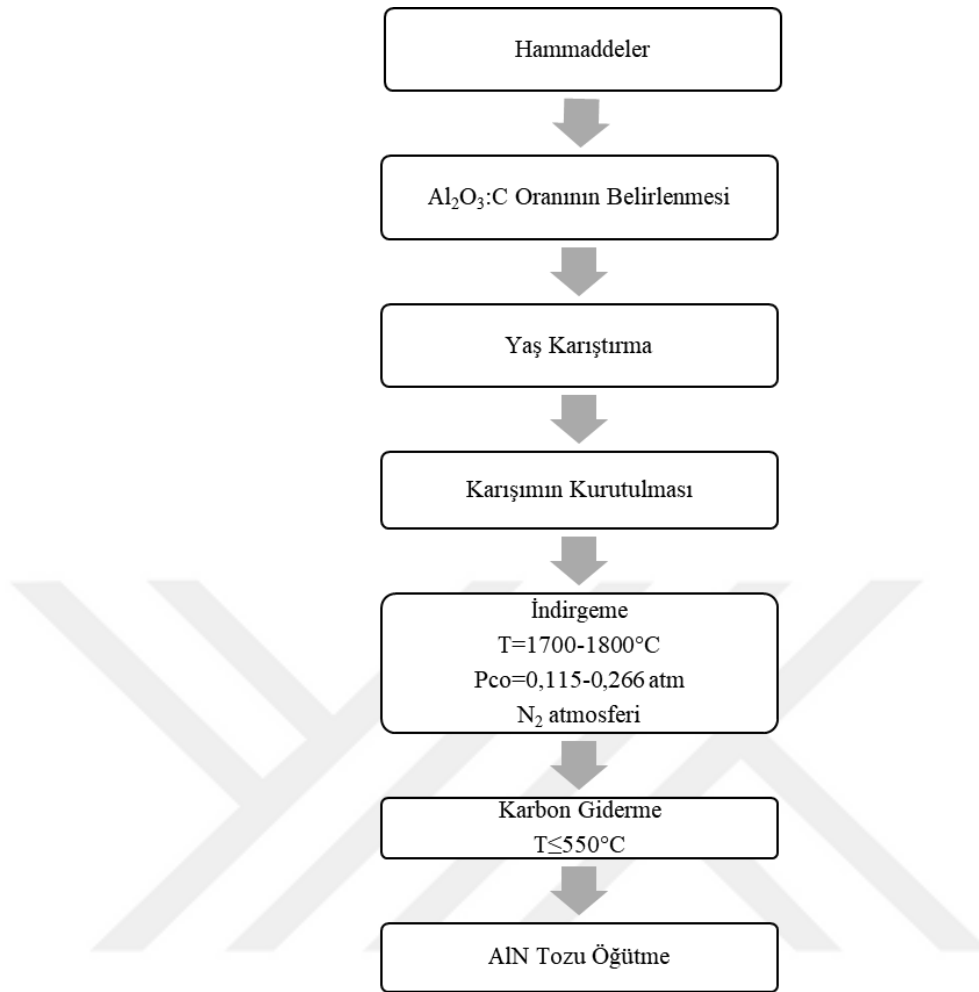
Qin ve ark. yaygın bir yaklaşım olmayan düşük sıcaklıkta yanma sentezi yöntemi (LCS) ile  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ve üre kullanarak karbon karası, glikoz, sakkaroz ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) sitrik asit ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ve suda çözünen nişasta ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ )<sub>n</sub> gibi farklı karbon kaynaklarının AlN tozu sentezine olan etkisini araştırmışlardır. Belirli üre/AlN ve C/Al oranları kullanarak  $90\text{-}100^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında jel kıvamına getirdikleri

karışımı 1200-1600°C aralığında 2 saat süreyle nitrürlemiş akabinde 700°C'de 2 saat karbon gidermişlerdir. Deney sonunda elde ettikleri verilere göre sadece karbon karası kullanılan karışımda dönüşüm hızının azalıp  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'den  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e dönüşümün gerçekleştiği ve bu dönüşüm nedeniyle diğer karbon kaynakları kullanımında 1400°C'de tam dönüşüm gerçekleşmişken karbon karası içeren numunelerde sıcaklık 1500°C'lere çıkmıştır. İlave karbon karası kullanımı nihai ürünün boyutunu kabalaştırmış olduğu raporlanmıştır. Bunun yanında fazladan ilave edilen karbon miktarındaki artışın spesifik yüzey alanını arttırdığı ve homojen dağılımı kolaylaştırdığı ifade edilen sonuçlar arasındadır [39].

#### 4.5. Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme (KTİN) Yöntemiyle AlN Tozu Üretimi

Karbotermal yöntemle birçok ileri teknolojik karbür, nitrür ve borür üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Karbotermal yöntemin spesifik bir uygulaması olan karbotermal indirgeme ve nitrürleme (KTİN) yöntemi; eşzamanlı olarak oksit (ya da hidroksit) hammaddenin indirgenmesi ve nitrürleme reaksiyonları sayesinde termal aktifleştirme mekanizması ile metal-nitrür tozunun eldesi esasına dayanır. Eşitlik 4.4 ve 4.5'de bahsi geçen tepkimeler ekzotermiktir ve yüksek sıcaklıkta gerçekleşirler. Proses akış şeması Şekil 4.3.'de ve bu yönteme ait reaksiyon parametreleri ve ürünler karşılaştırmalı olarak Tablo 4.2.'de verilmiştir [3], [32], [51], [52].

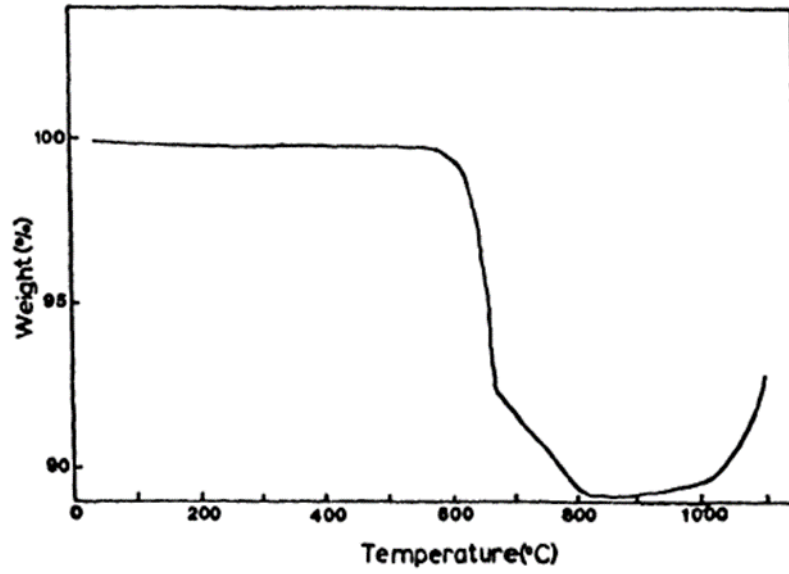




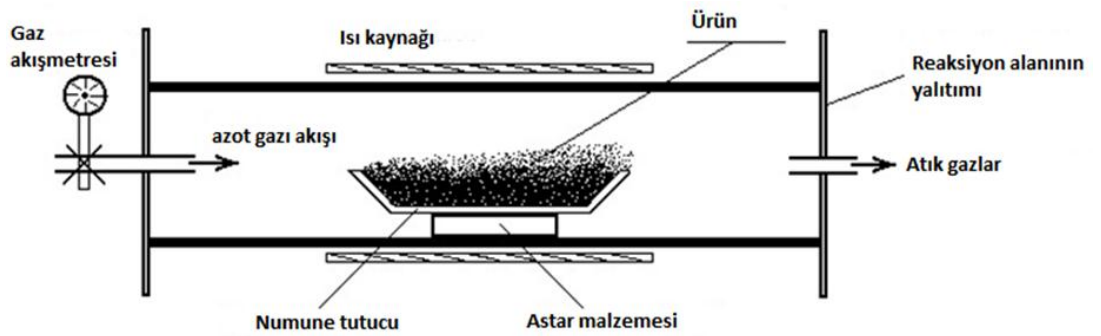
Şekil 4.3. KTIN prosesinin akış şeması [32].

AlN sentezi için  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlOOH gibi oksit seramikler veya alüminaya dönüşebilen oksitler kullanılmaktadır. Karbon kaynağı olarak ise karbon karası, grafit ya da piroliz sonrası karbon elde edilebilecek şeker ve çeşitli polimerler kullanılabilir. Başlangıç malzemelerinin homojen olarak karışabilmesi için bilyeli değirmen kullanılmaktadır. Nitrürleme adımında N<sub>2</sub> ve/veya N<sub>2</sub>+NH<sub>3</sub> karışım gazı kullanılmaktadır. Reaksiyonun hızlandırması ve tam dönüşümün sağlanması amacıyla stokiyometrinin üzerinde eklenen karbonun giderilmesi için karbon giderme ikincil işlemi bu metot için gereklidir. Bu adım hava atmosferi altında 600-750°C sıcaklık aralığında ve 1 ila 4 saat süresinde gerçekleştirilebilir. İşlem sonrasında karbon oranı %0,3'ün altına indirilebilmektedir fakat AlN yüzeyindeki alümina tabakası sebebiyle ürün içerisindeki oksijen içeriğini arttırmaktadır. Bu işlem nitrojen yada vakum atmosferinde 1400°C gibi yüksek bir sıcaklıkta da yapılabilir [53].

Şekil 4.4.'de görüldüğü üzere, oksidasyon yaklaşık 600°C'de başlamakta, kütle kaybı eğrisi iki farklı noktada gözlemlenebilmektedir. İlk olarak, yaklaşık 600°C'de başlamakta ardından 700°C'nin altında başlayıp 800°C'de sona ermektedir. Bu durum 600°C'den sonra ürün içerisinde kalan karbonun AlN'e sıkıca bağlandığı tezini akla getirmektedir. Yaklaşık 1100°C'de kütle kazancının sebebi ise AlN'ün oksidasyona uğramasıdır [12].



Şekil 4.4. Dekarbürizasyon prosesinin TGA analizi [12].



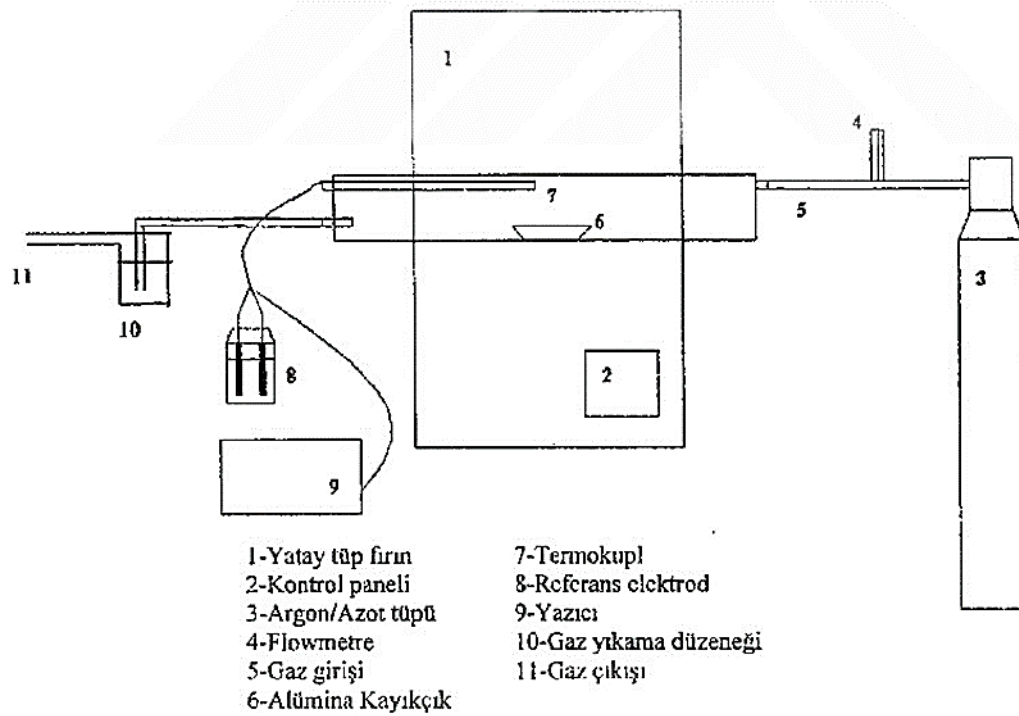
Şekil 4.5. KTİN yönteminin şematik gösterimi [51].

Şekil 4.5.'de şematik olarak gösterilen yöntem kullanılarak elde edilen nihai ürünün, dönüşüm oranını ve niteliğini belirleyen ana faktörler hammaddenin cinsi, spesifik yüzey alanı, tane boyutu gibi reaksiyon kabiliyetini belirleyici özellikleridir. İlaveten reaktant olarak kullanılacak olan diğer maddelerin cinsi de örneğin karbon karası, metan (CH<sub>4</sub>), propan (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) gibi indirgeyici maddelerin kullanımı dönüşüm oranını ve reaksiyon bitiş hızını etkilemektedir. Fiziksel özelliklerin yanı sıra sıcaklık ve gaz akış hızı gibi parametreler de nihai ürün özelliklerinde belirleyici olmaktadır [54].

#### 4.5.1. Statik sistemde alüminadan alüminyum nitrür üretimi

Suehiro ve ark. %99,8 saflıkta, ortalama partikül boyutu 0,91 µm ve partiküllerin %15'i 2-5 µm aralığında, küresel geometriye sahip θ ve δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozlarını başlangıç malzemesi olarak kullanmışlardır. Daha sonra DTA deneyi sonucu α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dönüşümünün 1270°C' de gerçekleştiği ifade edilmiştir. Alümina tüp fırın, O<sub>2</sub> gazını elimine etmek adına 900°C'e kadar argon atmosferinde ısıtılmıştır. Sıcaklık 900°C'ye ulaştığında hacimce %0-1 aralığında propan içeren C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (%99,99 saflıkta)-NH<sub>3</sub> (%99,999) gaz karışımı 4 l/dk. akış hızıyla sisteme verilmiştir. Deneyler 1200-1500°C sıcaklık aralığında, ısıtma hızı 8°C/dk. ve 0-2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Soğutma hızı ise yaklaşık 6 °C/dk. amonyak atmosferinde gerçekleştirilmiştir. En etkili sonucu (%94 dönüşüm oranı) veren parametreler 0,5 saat reaksiyon süresinde 1500°C olarak belirtilmiştir. Yine benzer bir çalışma da ise % 99,9 saflıkta Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (%99,99 saflıkta):NH<sub>3</sub> (%99,97 saflıkta)= 5\*10<sup>-3</sup> mol oranında, 4 l/dk gaz akış hızında aynı süreç tekrarlanmıştır. Reaksiyon süresi 0,5 saat ve soğutma oranı 6°C/dk amonyak atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ise 1600 °C' de % 93 dönüşüm gerçekleştiği rapor edilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmanın gaz-katı reaksiyonu olması nedeniyle herhangi bir karıştırma basamağına ihtiyaç duyulmaması ve nihai ürünün safiyetinin daha yüksek olma olasılığı, başlangıç materyallerinin ulaşılabilir olduğu da kaynakta ifade edilen avantajlar arasındadır [18], [55], [56].

Kızılırmak, %99,7 saflıkta, ortalama tane boyutu 35  $\mu\text{m}$  olan Seydişehir alüminası, % 98 saflıkta ve 27  $\text{m}^2/\text{g}$  spesifik yüzey alanına sahip karbon karası, % 99,99 saflıkta  $\text{N}_2$  gazı kullanmışlardır. Deney düzeneği Şekil 4.6.'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Deney düzeneği [31].

Yapılan çalışmada Reaksiyon 4.4 eşitliği takip edilmiştir. Eşitlikten farklı olarak stokiyometrik oranın 2 ve 2,83 katı karbon karası kullanılmış olup toz karışımı bilyeli değirmende 6 saat yaş karıştırmaya tabi tutulmuştur. Daha sonra homojen toz karışımı etüvde kurutulup numuneler yatay tüp fırında reaksiyona sokulmuştur. 10  $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında, 0,4 l/dk gaz akış hızında önce Ar gazı ile ısıtma sağlanmış daha sonra sisteme  $\text{N}_2$  gazı verilmiştir. Nitrüleme deneyleri 1400, 1500 ve 1600 $^{\circ}\text{C}$  sıcaklık değerlerinde 0-4 saat sürelerde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca stokiyometrik olarak 2,83 katı karbon karası kullanılan numunelerde 1425, 1450 ve 1475  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklarda 4 saatlik deneyler yapılmıştır. Yine aynı parti numunelerde 1600  $^{\circ}\text{C}$ ' de 6 saatlik uzun süreli bir deney daha gerçekleştirilmiştir. Kullanılan fazla karbon karasını uzaklaştırmak adına ikincil işlem olan karbon giderme prosesi 700 $^{\circ}\text{C}$ 'de tüp fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir. Karbon giderme deneyleri de 15, 30, 45 dk. sürelerde denenmiştir. Stokiyometrik

olarak 2 katı karbon karası kullanılan numunelerle 2,83 katı karbon karası kullanılan numuneler kıyaslandığında karbon fazlalığının reaksiyon hızını artırdığı ifade edilmiştir. Fakat sıcaklık artışının bu farkı kapattığı rapor edilmiştir. 1600°C’ de reaksiyon 1 saatte tamamlanırken 1500°C’ e için süre 4 saate çıkmıştır. Stokiyometrik olarak 2,83 katı karbon karası kullanılan numunelerde 1500-1600°C sıcaklık aralığında reaksiyonun hızla ilerlediği ve %99 oranında tamamlandığı rapor edilmiştir [31].

Jung ve ark., KTİN metodunun ikincil işlemi olan karbon giderme işleminin kalıntı oksijen miktarını arttırdığını ve AlN’ ün termal iletim katsayısında azalma meydana getirdiğini belirtmişlerdir. Bu dezavantajları elimine etmek adına herhangi bir karbon kaynağı ile karıştırmaksızın hacimce % 5’lik H<sub>2</sub> içeren N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> gazı karışımı kullanılmış bu sayede karıştırma adımı da atlanmış olacağı belirtilmiştir. Başlangıç malzemesi olarak tane boyutu 50 nm’den küçük kalsine edilmiş Sigma-Aldrich’den tedarik edilmiş δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozu kullanılmıştır. Reaksiyon eşitlik 4’ü takiben 1200-1600°C’de 5 saat sürede, 200 ml/dk. gaz akış hızında ve 5 °C/dk. ısıtma hızında denenmiştir. Fakat sisteme karbon ilavesi yapılmadan AlN oluşturamadıklarını belirtmişlerdir. Hammaddeyi sistemin girişinde içerisinde aktif mangal kömürü karası bulunan kayıkçıktan geçirme suretiyle ile üretim gerçekleşmiştir. Bu işlemten sonra rapor edilen sonuçlara göre 1600°C’de 5 saat sürede sadece AlN fazı gözleendiği belirtilmiştir. Lakin bu prosesin dezavantajı ise çıkan HCN gazının zararlı bir gaz olmasıdır [46].

Xi ve ark. mekanik aktive edilmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hammaddesini kullanarak karbotermal redükleme ve nitrürleme metoduyla AlN üretimini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmanın özgün değeri ise sentez reaksiyonu öncesi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozunu 20 saat boyunca Ar atmosferinde yüksek enerjili bilyeli değirmende 600 dv/dk dönme hızında karıştırmış olmalarıdır. Öğütülen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozu ile karbon karasını 1:1 kütle oranında karıştırıp tüp fırında 30 ml/dk. gaz akış hızında N<sub>2</sub> atmosferinde 1000-1600°C sıcaklık aralığında ve 0,5 ila 6 saat süresinde karbotermal reaksiyona tabi tutmuşlardır. İlaveten kıyaslamak adına aynı süreci öğütülmemiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozuna da uygulamışlardır. Çalışmada rapor edilen sonuçlara göre öğütülmemiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozu kullanılarak

sentezlenen AlN'ün reaksiyon tamamlanma sıcaklığı 1600°C iken, öğütülmüş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozu kullanılarak yapılan çalışmalarda 1250°C sıcaklıkta 3 saat süresinde reaksiyon tamamlanmıştır [34].

Reaksiyon kinetiğine göre, karbotermal redüksiyon ve nitrürleme metoduyla üretilen AlN toz boyutu çekirdeklenme ve büyüme oranı ile doğrudan ilişkilidir. Sistemde çok miktarda çekirdekleyici olması tane büyümesini engellerken aksi durumda kaba taneli AlN tozları elde edilecektir. Söz konusu ileri teknolojik seramikler olduğundan tozun niteliği doğrudan tane boyutu ile ilintilidir. Bu durumda klasik reaktantlara ilave edilecek Ca veya Ca-bazlı katkı malzemeleri, örneğin CaF<sub>2</sub> gibi, toz karışımına katılması üretilen AlN tozların morfolojilerini etkilediği literatür araştırmalarında rapor edilmiştir. Ayrıca reaksiyon sıcaklığına, N<sub>2</sub> basıncı gibi parametreleri de geliştirdiği literatürde belirtilmiştir [57].

Wang ve ark., ortalama partikül boyutu 0,7 µm, spesifik yüzey alanı 7,5 m<sup>2</sup>/g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozu ile ortalama tane boyutu 0,12 µm ve spesifik yüzey alanı 260 m<sup>2</sup>/g olan karbon karasını kullanarak CaF<sub>2</sub> ve Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkı maddelerinin AlN tozu sentezlemedeki etkisini araştırmışlardır. Tamamen dönüşümü sağlamak adına ağırlıkça C:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,4 oranında reçete belirleyip bu toz karışımına ağırlıkça %3 CaF<sub>2</sub> ve %2 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilave etmişlerdir. C:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışımı katkıları olmadan homojen bir karışım oluşturmak amacıyla 12 saat süreyle 80 dv/dk hızda bilyeli değirmende yaş olarak karıştırılmıştır. Kurutma işleminden sonra numuneler grafit fırın içerisinde azot gazı atmosferinde 1500-1800°C sıcaklık aralığında 2 saat süreyle 0,1 MPa ve 0,9 MPa basınçlarda deneyler yapılmıştır. Son işlem olarak ise 650°C sıcaklıkta 2 saat karbon giderme işlemi gerçekleştirilmiştir. CO basıncının artışı Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve N<sub>2</sub> gazı etkileşimini azaldığından AlN çekirdeklenme oranının düştüğü ve karbotermal redüksiyon ve nitrürleme tepkimesinin verimliliğini düştüğü belirtilmiştir. Bu nedendir ki optimal basınç miktarı 0,1 MPa olarak rapor edilmiştir. Çalışma sonunda yapılan XRD paternine göre katkısız olarak 1500°C ve 2 saat sürede α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazı tespit edilmişken katkılı reçeteden elde edilen paternde ise α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> piki gözlenmemekte fakat eser miktarda alüminat ve Y-alüminat fazların gözlemlendiği rapor edilmiş bilgiler arasındadır. Üretilen partikül boyutu ise 3-8 µm olarak raporlanmıştır [57].



Molisani ve ark., AlN tozunu düşük sıcaklıkta sentezleyebilmek adına katkı maddelerinin çoklu kombinasyonları üzerinde bir çalışma yapmışlardır. Bu kapsamda yaptıkları literatür çalışmasında da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve karbon karası toz karışımına Ca-bazlı katalitik ajanların (CaF<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>3</sub>, ve CaC<sub>2</sub> gibi) 1350°C gibi düşük sıcaklıklarda fakat 6 saat gibi yüksek bekleme sürelerinde üretiminin başarıldığı belirtilmiştir. Yapılan çalışmada hammadde olarak 0,5µm ortalama partikül boyutuna ve 7,5 m<sup>2</sup>/g spesifik yüzey alanına sahip Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozu ve 276 m<sup>2</sup>/g spesifik yüzey alanına ve 13 nm ortalama partikül boyutuna sahip %98,8 safiyette karbon karası kullanılmıştır. Katkı ilavesi olarak ise CaF<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve SrCO<sub>3</sub> tozlarının tek başına ve çoklu kombinasyonlarının AlN tozu üretim randımanına etkisi çalışılmıştır. Çalışmada ağırlıkça %3 CaF<sub>2</sub> sabit olarak eklenmiş diğer katkılardan toplam %2 olacak şekilde eklenmiştir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C oranı 1:3 olan numuneler 2 saat 100 dv/dk hızda yaş olarak gezegen değirmende öğütülmüş, müteakibinde kurutulan numuneler grafit rezistanslı fırında 1200-1500°C sıcaklığın aralığında 2 saat süreyle 2 l/dk. gaz akış hızında 50 kPa basınç uygulanmıştır. Daha sonra 700°C' de 2 saat süreyle hava atmosferinde kalıntı karbonu giderme işlemi yapılmıştır. Sentez sıcaklığında en önemli azalma CaF<sub>2</sub> ve SrCO<sub>3</sub> katkısında elde edilmiş ve bu azalmanın 200°C olduğu ve 1300°C'de tam dönüşümün gerçekleştiği XRD paternlerinde gözlenmektedir. Bu sıcaklıkta farklı alüminat fazlarının toz bünyesinde olması ileri ki aşamada sinterlemeye yardımcı madde görevi gördüğünden negatif bir etki teşkil etmediği de belirtilen ifadeler arasındadır [58].

#### 4.5.2. Statik sistemde alüminyum hidroksitten alüminyum nitrür üretimi

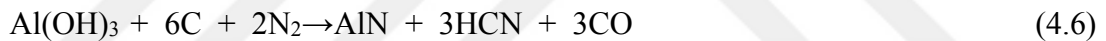
$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozundan AlN üretimi çokça çalışılmış bir konu olsa da Al(OH)<sub>3</sub> tozu daha reaktif ve kararsız bir malzeme olduğundan bu hammaddeyi kullanarak AlN üretimi hem reaksiyon randımanını arttırmakta hem de reaksiyon sıcaklığını düşürmektedir. Diğer bir avantajı ise eldesi gerçekleşen nihai ürünün O<sub>2</sub> içeriği bakımından daha nitelikli olduğu yapılan literatür çalışmasından çıkarılan sonuçlardandır [35], [59]. Al(OH)<sub>3</sub> tozunun nispeten daha ekonomik oluşu metodu daha ekonomik kılmaktadır.

Yamakawa ve ark. [59] yaptıkları çalışmada 1  $\mu\text{m}$  boyutunda ve 6  $\text{m}^2/\text{g}$  spesifik yüzey alanına sahip  $\text{Al}(\text{OH})_3$  tozlarını kullanmışlardır. Tüp fırın içerisindeki  $\text{O}_2$  gazını elimine etmek için %99,999 saflıkta Ar gazını fırın  $700^\circ\text{C}$ 'e ulaşmaya kadar sisteme vermişlerdir. Bu sıcaklıktan sonra hacimce % 0,5 oranında  $\text{C}_3\text{H}_8$  (%99,99 safiyette) içeren  $\text{C}_3\text{H}_8\text{-NH}_3$  (%99,999 safiyette) gaz karışımı 4 L/dk debiyle sisteme beslenmiştir. Numuneler  $1000\text{-}1400^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında  $8^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında 0-120 dk sürede denemeler yapılmıştır. Soğutma ise sadece  $\text{NH}_3$  atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada  $700^\circ\text{C}$ ' de Ar atmosferi altında  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'den  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ve  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e tam verimde dönüşümü (dehidratasyon) gerçekleştirdiklerini rapor edilmiştir. Böylelikle  $\text{Al}(\text{OH})_3$  hammaddesinin 6  $\text{m}^2/\text{g}$  olan spesifik yüzey alanı dehidratasyon prosesi sonrası  $330\text{m}^2/\text{g}$  mertebesine çıkmıştır. Çalışmada optimum sıcaklık  $1300^\circ\text{C}$  ve üzeri olarak süre ise 2 saat olarak rapor edilmiştir. Oluşan ürünün partikül boyutu 144 nm ve oksijen içeriği ağırlıkça %1,6 (ticari AlN' ün oksijen oranı ağırlıkça % 0,8) olduğu belirtilmiştir. Bu başarının sadece  $\text{Al}(\text{OH})_3$  kaynağından değil kullanılan gaz karışımının da etkili olduğu ifade edilen sonuçlar arasındadır. Çalışma da ayrıca bekleme süresi olmaksızın dönüşüm oranı belirlemek amacıyla sentez denemeleri de yapılmış olup fakat bekleme süresi olmaksızın yapılan çalışmalarda AlN haricinde  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  fazları da XRD paterninde gözlemlenmektedir [59], [60], [61].

Wei ve ark. % 99 safiyette ve 1,25  $\mu\text{m}$  partikül boyutuna sahip  $\text{Al}(\text{OH})_3$  tozları ile %99,9 saflıkta 0,07  $\mu\text{m}$  boyutunda karbon karası  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{:C}$  oranı 2:3 olacak stokiyometri de alkol ile karıştırıp öğütmüşlerdir. Daha sonra peletlenen numuneler yüksek saflıkta  $\text{N}_2$  atmosferi altında 30 ml/dk debide Reaksiyon 4.5'i müteakiben  $1000\text{-}1700^\circ\text{C}$  aralığında ve farklı ısıtma hızlarında (3, 5, 10, 15 K/dk) reaksiyona tabi tutulmuştur. Verilen XRD analizinde en yüksek pikin en yüksek ısıtma hızı olan 15 K/dk da olduğu gözlenmiş ve  $1700^\circ\text{C}$  ve 1 saat süre optimum parametreler olarak rapor edilmiştir. Fakat bu optimum değerde AlN fazının yanı sıra  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  fazının da varlığı raporlanmıştır. Çalışmada reaksiyon sıcaklığının yüksek sıcaklık bandına kaymaması için  $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$  oranının azaltılması gerektiği yapılan değerlendirmeler arasındadır. Diğer bir deyişle ortamdan CO gazının süpürülmesi sayesinde tepkimenin ürünler yönüne kayması sağlanması gerekliliği üzerinde durulmuştur. Yapılan DTA

analizinde CO<sub>2</sub> kısmi basıncının düşük olduğu değerlerde sıcaklık artışına rağmen reaksiyon gerçekleşme oranında keskin bir düşüş yaşandığı ardından tekrar bir yükselmenin gözlemlendiği belirtilmiştir. Bunun nedeni olarak da reaksiyon devam ederken Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ü saran AlN tabakasının bir nevi bariyer görevi gördüğü ve reaksiyon oranını azalttığı öngörülmüştür. Sıcaklık arttıkça termal genleşme katsayıları daha büyük olan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'de çatlak oluşumu, çatlaklardan sızan gazlar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ü AlN dönüştürür, bu mekanizmanın DTA analizindeki ikinci artış nedeni olarak belirtilmiştir [33].

Erçayhan ise çalışmasında ortalama tane boyutu 40 µm olan Seydişehir Al(OH)<sub>3</sub>, safiyeti %98 'den büyük ve spesifik yüzey alanı 27 m<sup>2</sup>/g olan karbon karası ayrıca yüksek safiyette N<sub>2</sub> ve Ar gazları kullanılmıştır. Al(OH)<sub>3</sub> ve karbon karası tozları 2, 2,83 ve 5,5 stokiometrik oranlarda 6 saat süreyle değirmende yaş olarak karıştırılıp etüvde kurutulmuştur. Çalışmada ayrıca bir hesaplamalı termodinamik programı olan HSC3 kullanılmıştır. Bu programdan elde edilen verilerle



tepkimesinin gerçekleştiği öngörülmüştür. Açığa çıkan HCN gazı zararlı olduğundan bu gazın oluşmaması için tüp fırında 600°C sıcaklıkta 0,5 l/dk Ar gazı akışında 30 dk. sürede dehidratasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylelikle Al(OH)<sub>3</sub>'den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e dönüşüm sağlanmıştır. Daha sonra sisteme N<sub>2</sub> gazı sisteme beslenmiş 1400-1600°C sıcaklık aralığında ve 0-4 saat sürelerle reaksiyona tabi tutulmuştur. Fazla karbonu üründen uzaklaştırmak için 680°C sıcaklıkta tüp fırında karbon giderme işlemi uygulanmıştır. Tam dönüşüm ise 1600 °C sıcaklıkta 1 saatte ve 3,5 katı karbon karası ilavesinde gerçekleştiği raporlanmıştır [35].

Tablo 4.2. KTİN yöntemi ile AlN sentezinde üretim parametrelerinin kıyaslanması

Hammaddeler	Gerçekleşen Reaksiyonlar	Reaksiyon Parametreleri	Açıklamalar	Ref.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C tozları, CaF <sub>2</sub> , SrCO <sub>3</sub> tozları, N <sub>2</sub> gazı	$Al_2O_3+3C+N_2 \rightarrow 2AlN+3CO$	1300°C, 2 saat, 50kPa	Tam dönüşüm gerçekleşmiş, SrO.6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fazları oluşmuş, gezegen değirmende öğütüme yapılmış	[58]
θ ve δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ar, NH <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> gazları	$Al_2O_3+2NH_3+C_3H_8 \rightarrow 2AlN+3CO+7H_2$	1500°C, 0,5 saat	%94 dönüşüm oranı, mikron altı AlN	[56]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C tozları, N <sub>2</sub> gazı	$Al_2O_3+3C+N_2 \rightarrow 2AlN+3CO$	1600°C, 1 saat	%99 dönüşüm oranı, mikron altı küresel tozlar	[31]
Kalsine δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> ve H <sub>2</sub> gazı, aktif mangal kömürü karası (C)	$Al_2O_3+3HCN \rightarrow 2AlN+3CO+3/2H_2+1/2N_2$	1600°C, 5 saat	Tam dönüşüm gerçekleşmiş, T<1600°C AlO <sub>6</sub> , AlO <sub>4</sub> faz oluşu var, nihai tozlar nano boyutta	[46]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C tozları, Ar ve N <sub>2</sub> gazları	$Al_2O_3+3C+N_2 \rightarrow 2AlN+3CO$	1250°C, 3 saat	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tozu 20 saat yüksek enerjili öğütülmüş	[34]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C tozları, CaF <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> gazı	$Al_2O_3+3C+N_2 \rightarrow 2AlN+3CO$	1500°C, 2 saat	Eser miktarda CaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> , CaYAl <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ve Al <sub>5</sub> Y <sub>3</sub> O <sub>9</sub> fazları oluşmuş, oluşan AlN 3-8µm, optimal basınç 0,1 MPa	[57]
γ-Al(OH) <sub>3</sub> , Ar, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , NH <sub>3</sub> gazları	$Al(OH)_3+NH_3+C_3H_8 \rightarrow 2AlN+3CO+10H_2$ (reaksiyon belirtilmemiş)	1300-1400°C 2 saat	Dehidratasyon Ar atmosferinde gerçekleştirilmiş, tam dönüşüm gerçekleşmiş, tozlar nano boyutta(144nm), O <sub>2</sub> içeriği düşük (ağ. %1,6) 12,7 m <sup>2</sup> /g	[59]

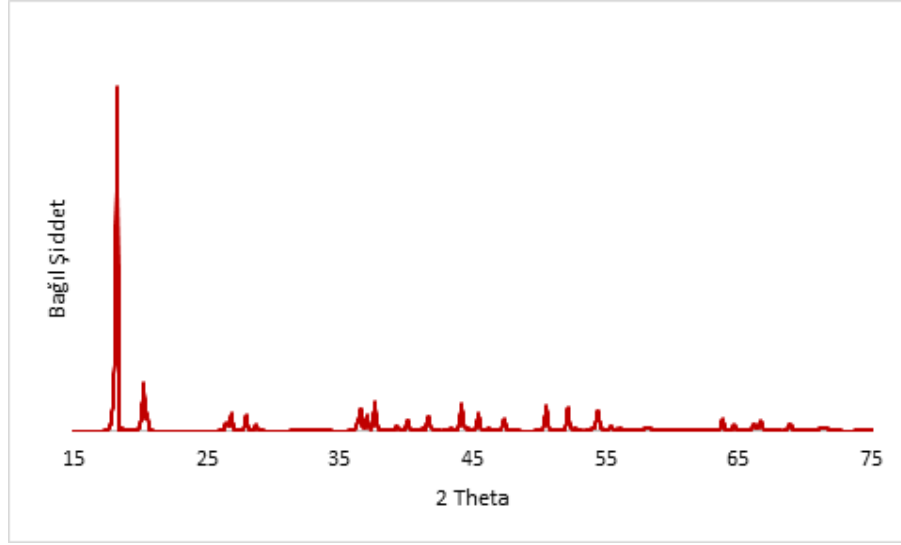
Tablo 4. 2. (Devamı)

Hammaddeler	Gerçekleşen Reaksiyonlar	Reaksiyon Parametreleri	Açıklamalar	Ref.
Al(OH) <sub>3</sub> , karbon karası, N <sub>2</sub> gazı	$Al(OH)_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2AlN + 3H_2O + 3CO$	1700°C, 1 saat	Eser miktarda $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fazı	[33]
Al(OH) <sub>3</sub> , karbon karası, Ar, N <sub>2</sub> gazı	$Al(OH)_3 + 6C + 2N_2 \rightarrow AlN + 3HCN + 3CO$	1600°C, 1 saat	Tam dönüşüm 3,5 katı karbon karasında gerçekleşmiş	[35]

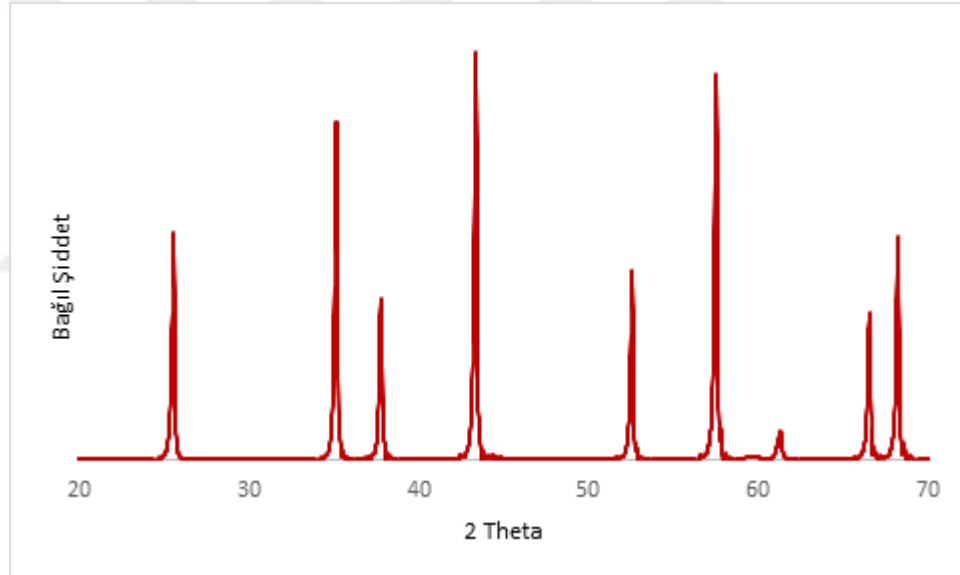
## BÖLÜM 5. MALZEME VE METOT

### 5.1. Kullanılan Hammaddeler

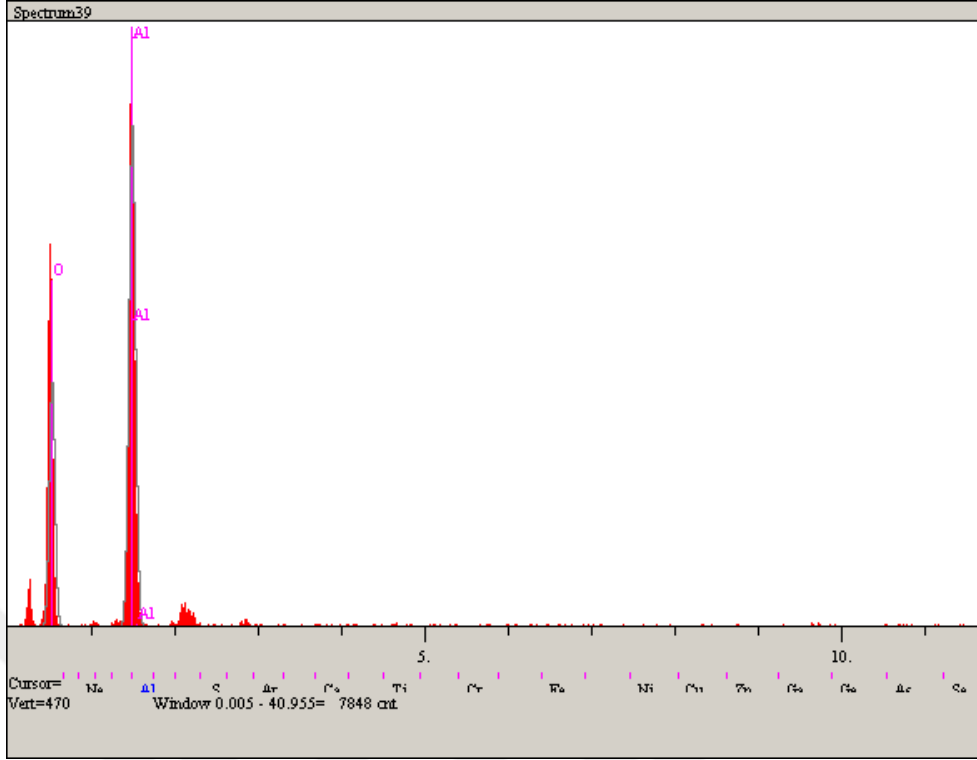
AlN tozu üretimi amacıyla bu çalışmada Al kaynağı olarak Merck'den temin edilen yüksek saflıktaki alüminyum hidroksit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) tozu (Katalog No: 1.01091.1000) ve Alfa Aesar'dan temin edilen % 99,9 safiyette ve mikron altı alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tozu kullanılmıştır (Şekil 6.1., 6.2., 6.3. ve 6.4.). Katı formda indirgeyici olarak Körfez Petro Kimya Rafinesi'nden temin edilen yüksek safiyette ve düşük tane boyutuna sahip ISAF-220 kodlu karbon karası kullanılmıştır. Karbon karası yüksek safiyette olup 0,909 g kütle kullanılarak açık atmosferde 900 °C'de 1 saat süreli uygulanan yakma işlemi sonrası kalan kül kimyasal analize tabi tutulmuş sonucu Şekil 6.5.'de verilmiştir. Deneylerde azot kaynağı olarak ARTOK'dan temin edilen yüksek safiyette (%99,99)  $\text{N}_2$  gazı ve  $\text{NH}_3$  gazı kullanılmıştır. Ayrıca bazı testler için sınırlı miktarda temin edilen  $\text{C}_3\text{H}_8$  (propan) ve argon gazları kullanılmıştır. Gaz akışının kontrülü azot, propan ve argon için hassas kütle akış metreleri (MFC) kullanılmıştır. Amonyak için ise manuel kontrollü gaz akış metresi kullanılmıştır. Fırından çıkan gazlar özel tasarımı gaz akış izleme şişelerinden geçirilerek laboratuvar dışına taşınmıştır.



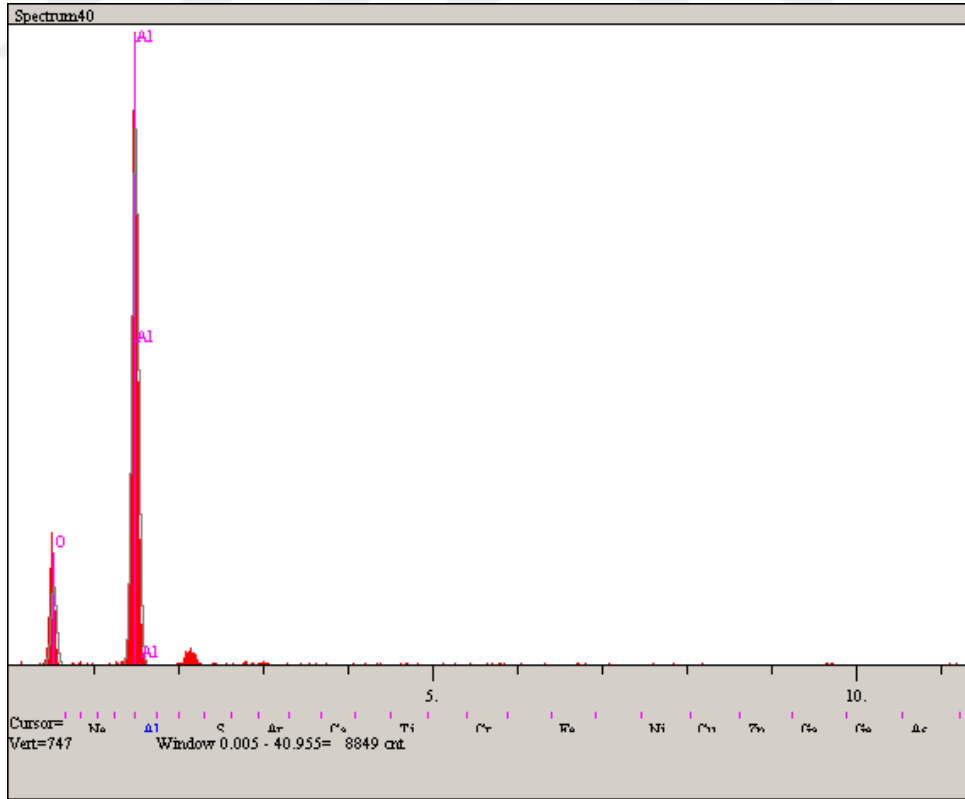
Şekil 5.1. Al(OH)<sub>3</sub> ticari tozunun XRD faz pikleri (piklerin tümü Al(OH)<sub>3</sub>'e ait olup gipsit fazındadır).



Şekil 5.2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ticari tozunun XRD faz pikleri (piklerin tümü Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e ait olup korundum fazındadır).

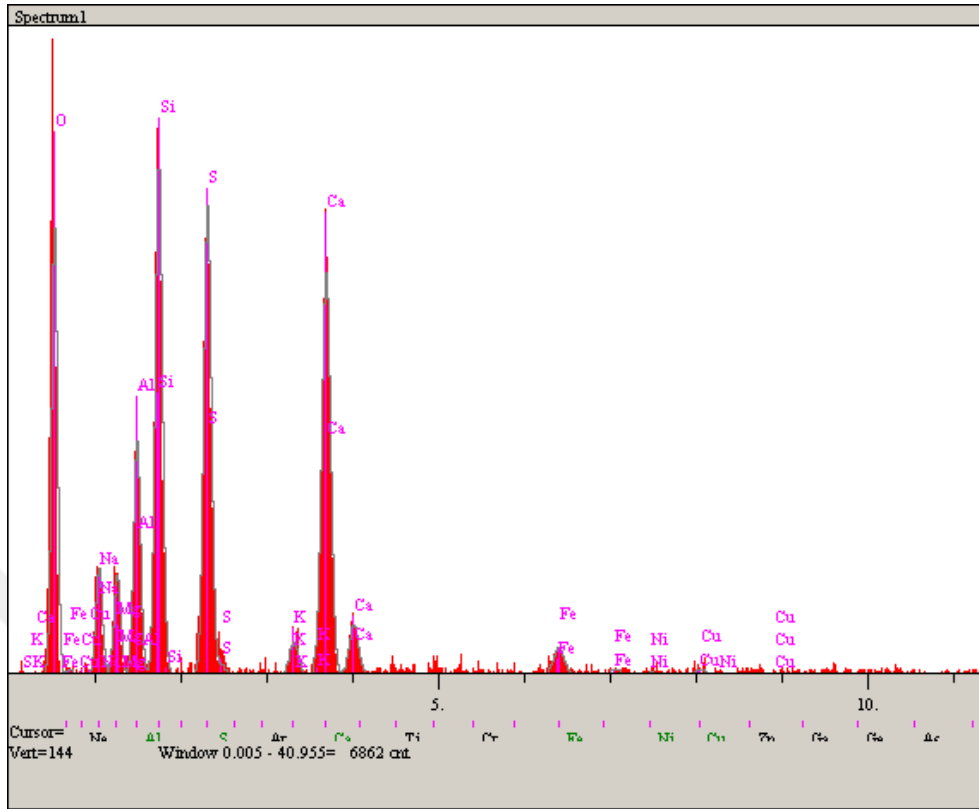


Şekil 5.3. Al(OH)<sub>3</sub> tozuna ait analiz (EDS) sonuçları.



Şekil 5.4. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozuna ait elemental analiz (EDS) sonuçları.





Şekil 5.5. Karbon karasına uygulanan kül testi sonrası EDS analizi.

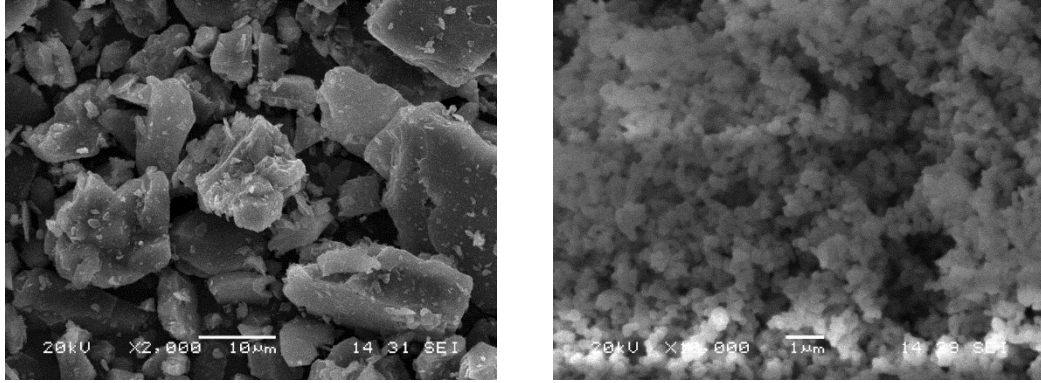
Başlangıç tozlarından olan  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'e ait element analiz sonuçlarına göre tozun ağırlıkça %54,14'ü oksijen, %45,86'ı ise Al atomuna işaret etmektedir. Yapılan XRD ve EDS (Şekil 6.1. ve Şekil 6.3.) analiz sonuçları ürünün yüksek oranda kristalin ve safiyette olduğunu göstermektedir. Yapılan SEM analizi  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'in kaba boyutlu tanelerden oluştuğu görülmektedir (Şekil 6.6.). Tablo 6.1.'de ise  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ve karbon karasının kimyasal analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 5.1.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ve karbon karasının özellikleri.

Malzeme	Tane Boyutu	Element (ağ.%)									
		Al	Fe	Na	O	Cl	SO <sub>4</sub>	Si	S	Ca	Diğer
$\text{Al}(\text{OH})_3$ *	<150 $\mu\text{m}$	Denge	0,01	0,30	-	0,01	0,05	-	-	-	-
Kül **	20 nm	4,72	0,73	3,87	62,28	-	-	9,69	8,11	7,08	3,52

\* Üretici firma (Merck) verileridir.

\*\* 900°C'de 1 saat süre ile açık atmosferde yakma işlemi sonrası elde edilen külün EDS analiz sonucu.



a)

b)

Şekil 5.6. a) Al(OH)<sub>3</sub> ve b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozlarına ait SEM görüntüleri.

Deneysel çalışmada kullanılan diğer bir hammadde olan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozunun element analizine göre tozun ağırlıkça %33,8'i oksijen (O<sub>2</sub>) ve %66,2'i ise alüminyumdan oluşmaktadır. Yapılan XRD ve EDS analizine göre yüksek saflıkta olan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozu ince taneli yapıdadır (Şekil 5.6.).

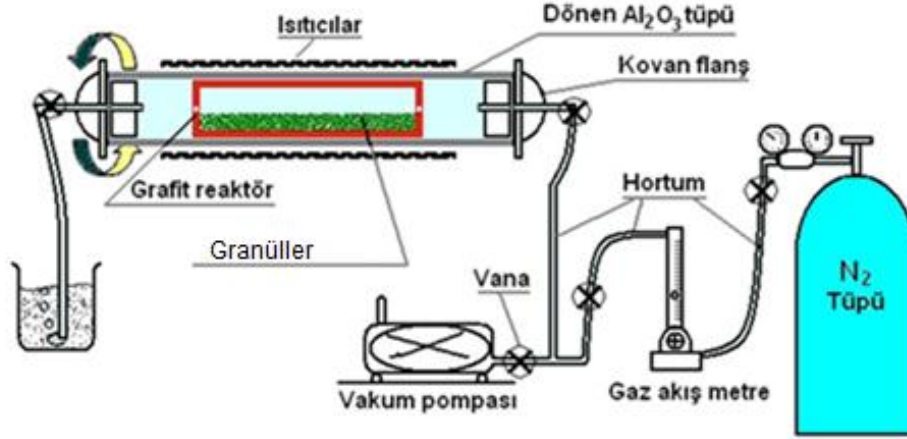
## 5.2. Deneyslerde Kullanılan Donanımlar

Deneysler sırasında tozların birbirine homojen olarak karıştırılması amacıyla Turbula T2F model gezegen tipi karıştırıcı kullanılmıştır. Elde edilen homojen toz karışımı granüllendikten sonra Carl Zeiss marka stereo ışık mikroskobu ile makro görünümüleri (Şekil 6.9.) alınmıştır.

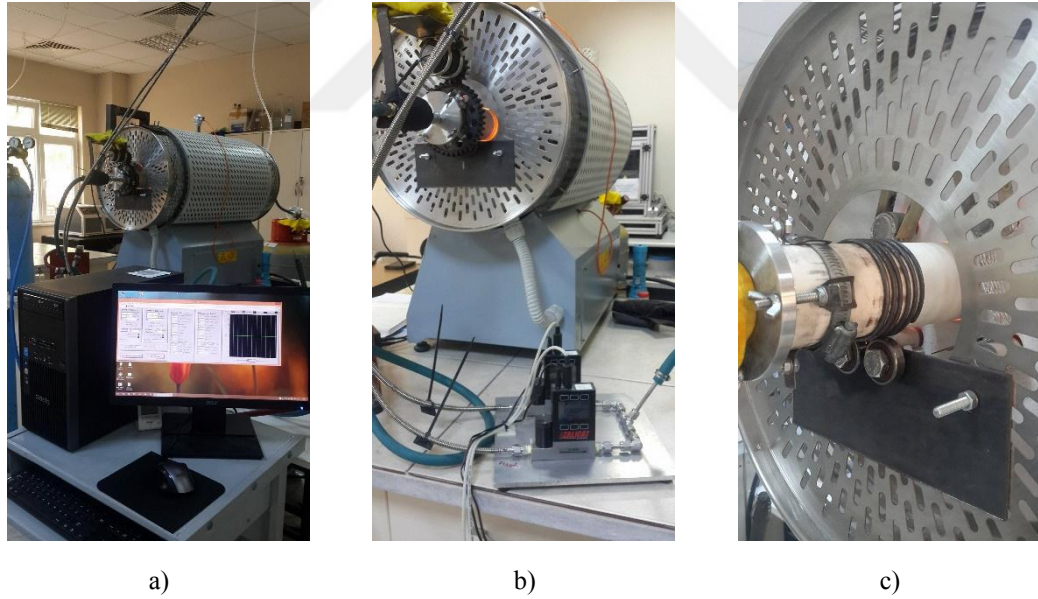
DKTİN i için Protherm marka 1600°C kapasiteli, ısıtma hızı ayarlanabilir atmosfer kontrollü yatay tip tüp fırın kullanılmıştır. Fırın tedariki sonrası döner sistemle çalışacak şekilde modifiye edilmiştir (Şekil 6.8). Fırının Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tüpü 3 voltluk bir DC-servo motor, dişli sistemi ve sürücü marifeti ile dört adet rulman üzerinde istenilen hızlarda döndürülebilmektedir.

Homojen bir karıştırma sonrası granüller gliserol ve alkol karışımı le belli boyutlarda granüllendirilmiştir. Toz üretimi için uygun reçetelerle hazırlanan granüller (Şekil 6.9) silindirik grafit bir reaktörün içerisine konulduktan sonra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tüpü içerisine yerleştirilmiş ve DKTİN işlemi uygulanmıştır. Sistemin gaz girişi olan bölüme (sabit

gaz hortumu ile hareketli tüp arasına) önceden tasarlanmış paslanmaz çelik ve pirinçten mamul konik tipli kovan monte edilerek sızdırmazlık sağlanmıştır.



Şekil 5.7. DKTİN işleminin gerçekleştirildiği dinamik fırın ve donanımının şematik görünümü[64].



Şekil 5.8. DKTİN işleminin gerçekleştirildiği a) gaz akış ayarının otomatik olarak yapıldığı sistem ve fırının genel görünümü, b) fırına bağlı olup iki farklı gaz beslenmesine izin veren hassas kütle akış metreleri (MFC), c) içerisinde grafit reaktörü barındıran seramik tüp ve fırın egzoz çıkışı.

DKTİN işlemleri sonrasında elde edilen ürünlerin içerisinde bulunan fazla karbonun uzaklaştırılması için açık atmosferde karbon giderme işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla

Protherm marka PLF 130/18 model 1300°C kapasiteli kül fırın ve altlık olarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kayıkçıklar kullanılmıştır.

Hammaddelerin ve elde edilen tozların içerdiği fazların belirlenmesi ve istenilen reaksiyonların oluşup oluşmadığının tespiti için Rigaku D/Max-2200/PC markalı X-ışını difraktometre cihazıyla 2°/dk hızla, 10°-90° açı aralığında Cu-K $\alpha$  radyasyonu ( $\lambda=1,544 \text{ \AA}$ ) kullanılmıştır. SEM analizleri ise JEOL 6060 LV marka cihazla gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca, analizlerde Sakarya Üniversitesi bünyesinde mevcut olan Netzsch marka STA 449 model, 1450°C'ye çıkabilen DTA cihazından yararlanılmıştır. Ürünlerin yüksek çözünürlükteki görüntüleri FEI marka Quanta FEG 450 model FESEM ile alınmıştır. Bazı reçetelere ait termodinamik hesaplamalar ise FactSage 7.0 yazılı ile yapılmıştır.

### 5.3. DeneYlerin Yapılışı

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve karbon karası ağırlıkça C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 1 olan stokiyometrik değerin 2,83 katı, Al(OH)<sub>3</sub> ve karbon karası ise stokiyometrinin 3,5 katı olacak şekilde tartılarak polipropilen bir tartım kabına konmuştur. Tozların 5 katı ağırlığında zirkonya bilye ilave edilerek gezegen karıştırıcıda 30 dk süreyle karıştırılmıştır. Buradaki amaç iki tozun DKTİN öncesi homojen olarak karıştırılmasını sağlamaktır.

Belirlenen reçetelerle hazırlanan karışımlar dinamik sistemin avantajını kullanımı ve gaz akışı altında tozların uçucu olması nedeniyle meydana gelebilecek kayıpların önlenmesi amacıyla granüllen hale getirilmiştir. Kontrollü granülleme işlemi bir kap içerisinde ve bağlayıcı olarak hacimce %5'lik gliserol içeren alkol çözeltisi ile yapılmıştır. Elde edilen granüller elekten geçirilmiş, 1 ila 3 mm boyutlarına sahip granüllerin DKTİN işlemine alınması sağlanmıştır. Bu boyut aralığının seçilmesindeki amaç reaktörün içerisindeki granüllerin kaymasını önlemek ve yuvarlanma şeklinde hareket etmesini sağlanarak granüllerin azot gazı ile etkili ve kolay reaksiyona girebilmelerine imkân sağlamaktır. Granüller DKTİN prosesi öncesinde etüvde 10 saat

süre tutularak kurutulmuştur. Şekil 6.9.'da elekten geçirilmiş ve işleme hazır hale getirilen granüller görülmektedir.



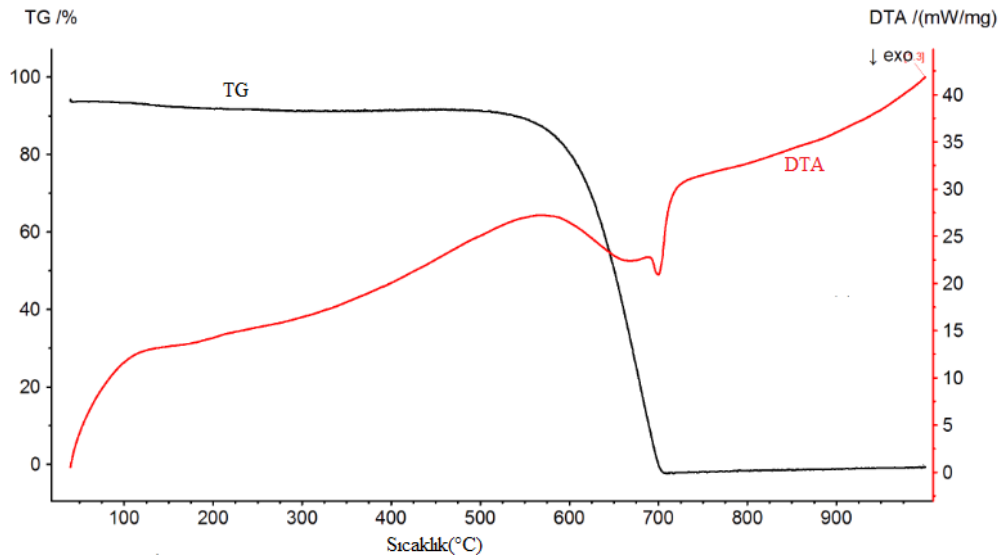
Şekil 5.9. Hazırlanan Al(OH)<sub>3</sub>+C karışımlarından elde edilen granüller.

Kurutulan karışımdan her deney için 10<sup>-4</sup> g hassasiyetli terazi kullanılarak yaklaşık 3 gram grafit reaktöre konulmuş ve reaktör oda sıcaklığındaki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tüp merkezine yerleştirilmiştir. İlk 20 dakika boyunca içerideki oksijenin süpürülmesi amacıyla 1,2 lt/dk debide azot gazı verilmiş ve daha sonra bu oran 0,6 lt/dk'a çekilmiş ve sıcaklık 800°C'e ulaşıncaya kadar debide tutulmuştur. Al(OH)<sub>3</sub> tozu içeren deneylerde fırın 575°C sıcaklıkta 1 saat süre ile bekletilerek numuneler dehidratasyon işlemine tabi tutulmuştur. Fırın sıcaklığı 800°C'ye ulaştığında nitrürleme reaksiyonu başladığından bu sıcaklıkta azot akış debisi tekrardan 1,2 lt/dk değerine çıkartılmıştır. Al(OH)<sub>3</sub> hammaddesi kullanımında fırının kademeli ısıtılmasının nedeni yapılan DTA analizine göre Al(OH)<sub>3</sub>'in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazlarına ( $\gamma$ ,  $\delta$  ve  $\sigma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olarak) dönüşüm göstermesidir. Dolayısıyla faz dönüşümü ve sonrası oluşan farklı ara fazların AlN oluşumunu kolay olacağı şeklinde değerlendirilmiştir. Nitekim literatür verileri de bu değerlendirmeyi doğrulamaktadır. Faz dönüşümleri ile ilgili termal analiz (DTA-TG) sonuçlarına bu tezin Bulgular ve Tartışma bölümünde detaylı olarak verilmektedir.

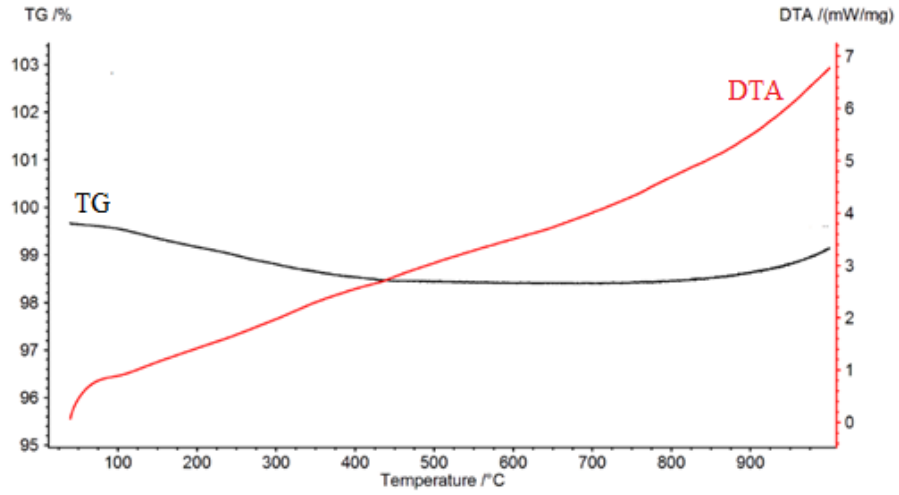
DKTİN süreci sonrası reaksiyonun tamamlanmasının ardından fırın sıcaklığı 300°C'e düştüğünde sistemin dönüşü durdurulmuş ancak oda sıcaklığına düşünceye kadar çok düşük debide N<sub>2</sub> gazı akışına devam edilmiştir. DKTİN sprosesinde sistemin dönme hareketini sağlayan DC-servo motor ve sürücüsü sayesinde fırın hızı 1,25, 2,5 ve 5

dv/dk olacak şekilde belirlenmiş ve dönme hızının üretim sürecine ve elde edilen ürünün özelliklerine etkisi araştırılmıştır. DKTİN sürecinde sıcaklık ve sürenin yanında farklı N<sub>2</sub> gaz akış debilerinin de (60, 120 ve 240 lt/sa) ürün faz yapısına etkileri araştırılmıştır. Ayrıca toz karışımına AlN çekirdekleştirici eklenip reaksiyonun tamamlanma süresine olan etkisi de araştırılmıştır.

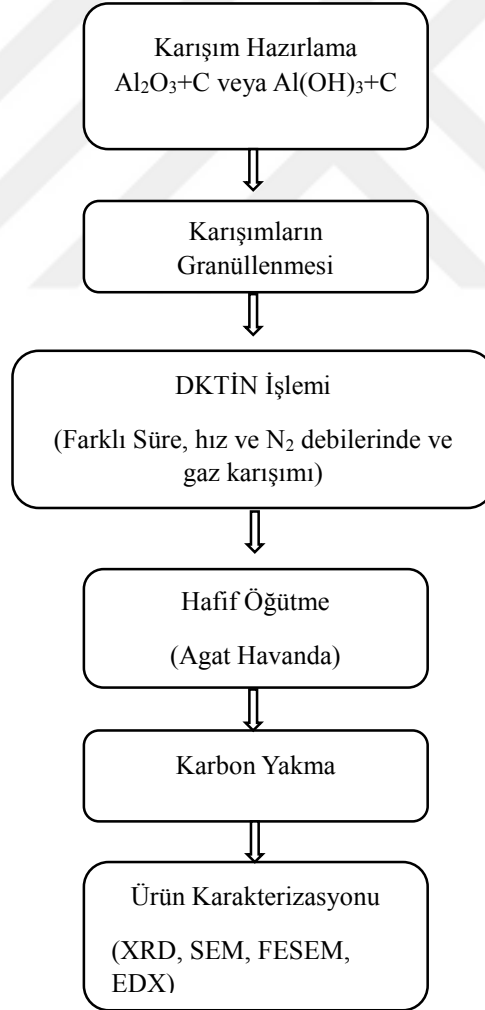
Prosesin tamamlanması ve fırın azot atmosferi altında oda sıcaklığına düşmesi sonrasında numune grafit reaktörden çıkarılmış, görsel incelemesi ve tartımı sonrası agat havanda hafif öğütülerek toz haline getirilmiştir. Toz halindeki reaksiyon ürünleri alümina kayıkçık içerisinde 680°C’de ve 1,5 saat süreyle atmosfer ortamında karbon yakma işlemi uygulandıktan sonra karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Kalan fazla karbonun yakılması için gerekli sıcaklık değeri Şekil 5.10. ve 5.11.’de gösterilen karbon ve AlN’e ait DTA/TG testlerine ile belirlenmiştir. Proses süreci ait iş akışı Şekil 5.12.’de gösterilmektedir.



Şekil 5.10. Kullanılan karbon karasına hava ortamında uygulanan DTA/TG analizi sonuçları.



Şekil 5.11. Referans amaçlı tedarik edilen AlN tozunun hava ortamında elde edilen DTA/TG analiz sonuçları.



Şekil 5.12. AlN tozunun üretim ve karakterizasyon işlemlerinin akış şeması.

## BÖLÜM 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 6.1. Termodinamik Yaklaşım

Tez kapsamında kullanılan termkimyasal simülasyon programı olan FactSage, termodinamik hesaplamaları gerçekleştirip çıktıları grafik ve tablo şeklinde sunabilen, yüksek fırın, ark ocağı ve diğer ikincil metalurji proseslerinde gaz-curuf-metal etkileşimlerini ve viskozite değerlerini detaylı olarak incelemeyi olanaklı kılan farklı veritabanlarına sahip bir yazılımdır. İlaveten kimyasal reaksiyon eşitliklerini ve bu eşitliklerin serbest enerji değerlerini, oluşacak olan ürünlerin oluşum sıcaklıklarını ve miktarlarını hesaplayabilmektedir. Bu çalışma kapsamında AlN üretiminde hammaddelere ve reaksiyon atmosferine, çekirdekleştirici oranına, gaz debilerine bağlı olarak AlN sentezlenmesi incelenmiştir. Ayrıca bu incelemeler literatür verileri ile kıyaslamalı olarak bu bölümde sunulmuştur.

Yapılan literatür araştırmaları sonucu reaksiyon 6.1 tepkimesi direkt nitrürlemeyi ifade etmekte fakat bilinenin aksine sistemde saf N<sub>2</sub> gazı kullanmak yerine azot ihtiyacı amonyak (NH<sub>3</sub>) gazı ile karşılandığı görülmüştür.

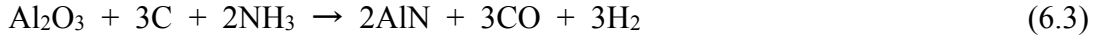


Grafikten görüldüğü üzere en yüksek Gibbs Serbest Enerji değeri bu eşitlik devamında okunmaktadır. Bu prosesi geliştirmek adına karbotermal indirgeme ve nitrürleme yöntemi denenmiş ve reaksiyon 6.2'deki reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

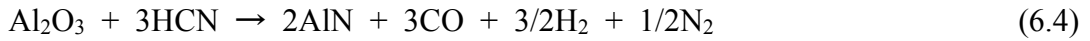




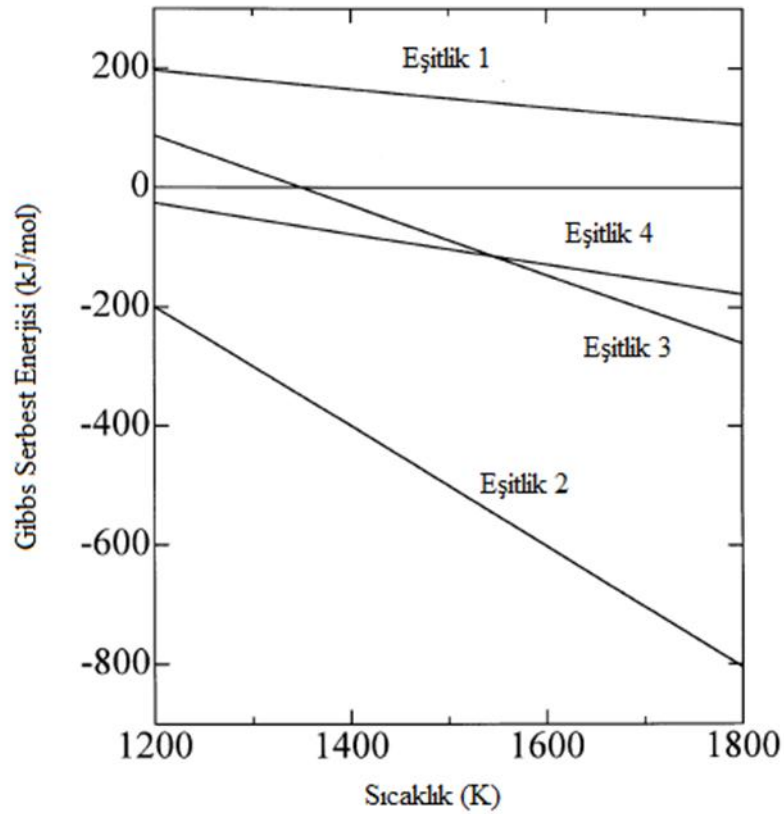
Reaksiyon 6.2'i takip eden eğri yaklaşık 1000K üzerindeki değerlerde negatif Gibbs Serbest Enerji değerlerini vermektedir. Bir başka olası reaksiyon ise şöyledir;



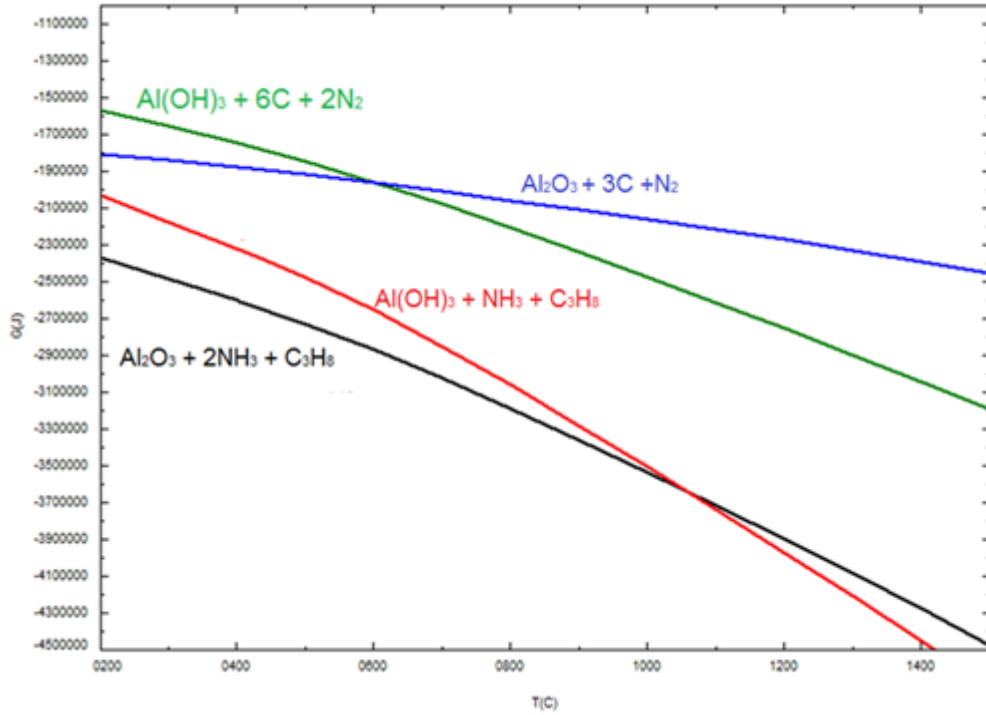
Propan ve amonyak gazları beraber kullanıldığı takdirde HCN gazı oluşum riski de olduğu belirtilmiştir. Bu durumda reaksiyon;



şeklinde gerçekleşmektedir.



Şekil 6.1. Gibbs serbest enerji-sıcaklık diyagramı [55].

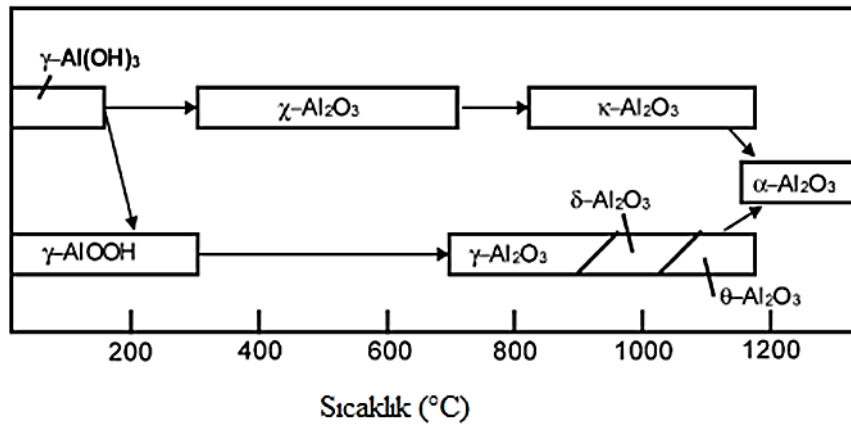


Şekil 6.2. Gibbs serbest enerji-sıcaklık diyagramı.

Literatür bilgileri ile FactSage hesaplamalarını kıyaslamak adına Şekil 6.1. ve Şekil 6.2. diyagramlarına yer verilmiştir. Diyagrama göre en yüksek serbest enerji değeri hidroksit hammaddesinin katı karbonla reaksiyonu iken sıcaklık yükseldikçe alümina ile katı karbonun serbest enerji miktarının altına düşmektedir. Bu iki durum değerlendirildiğinde ve AlN oluşumunun 800°C’de başladığı göz önünde bulundurulduğunda katı hidroksit hammaddesinin kullanımının daha uygun olacağı değerlendirilmiştir. Diğer yandan propan ve amonyak gazının birlikte kullanılması durumunda aynı durum söz konudur. Diğer bir deyişle hidroksit hammaddesi ile gerçekleşen reaksiyon yüksek bir serbest enerji değeri ile başlayıp sıcaklık artışı ile alümina ile kıyasla daha düşük bir değerde kalmaktadır. Bu değerlendirmeler ışığında hidroksit ile gaz karışımının kullanılması uygun bulunmuş ve deneysel sonuçları Gaz Karışımli Çalışmalar bölümünde sunulmuştur.

Özet olarak, bahsdilen dört reaksiyon olasılığı içerisinde en optimal olanı  $C_3H_8-NH_3$  gaz kombinasyonunun kullanımı olarak belirlenmiş ve amonyağın parçalanmasının indirgeme-nitrürlemede önemli rol oynadığı ifade edilmiştir [55].

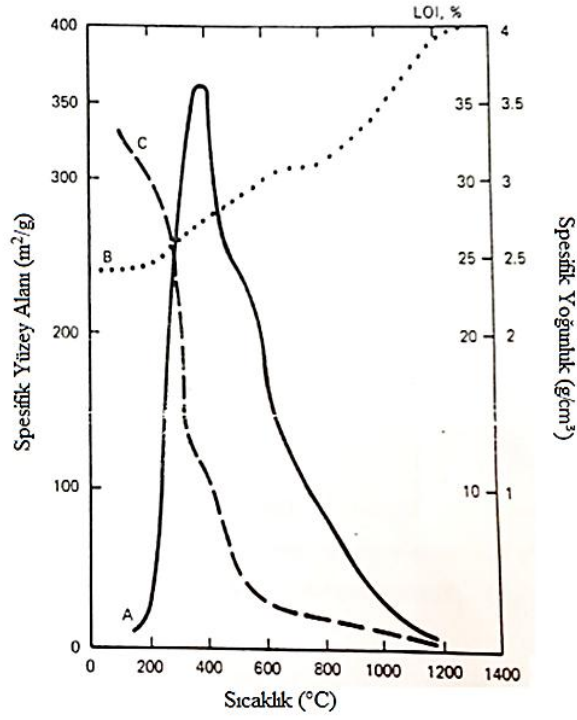
Bu bölümde literatürde verilen bilgiler ışığında AlN sentezi, çalışmanın özgün değeri olan DKTİN'e uyarlanmış, yukarıda açıklanan ve daha düşük enerji gerektiren katı karbon kullanımını yerine sisteme propan beslenen reaksiyon da hem termodinamik hem de deneysel açıdan incelenmiştir. Tez çalışması kapsamında Al(OH)<sub>3</sub>'den AlN üretimi yapılmakta birlikte, bu kısımda hem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hem de Al(OH)<sub>3</sub>'den AlN üretimini yer verilmiş böylece Al(OH)<sub>3</sub> seçiminin nedenlerine açıklanmıştır.



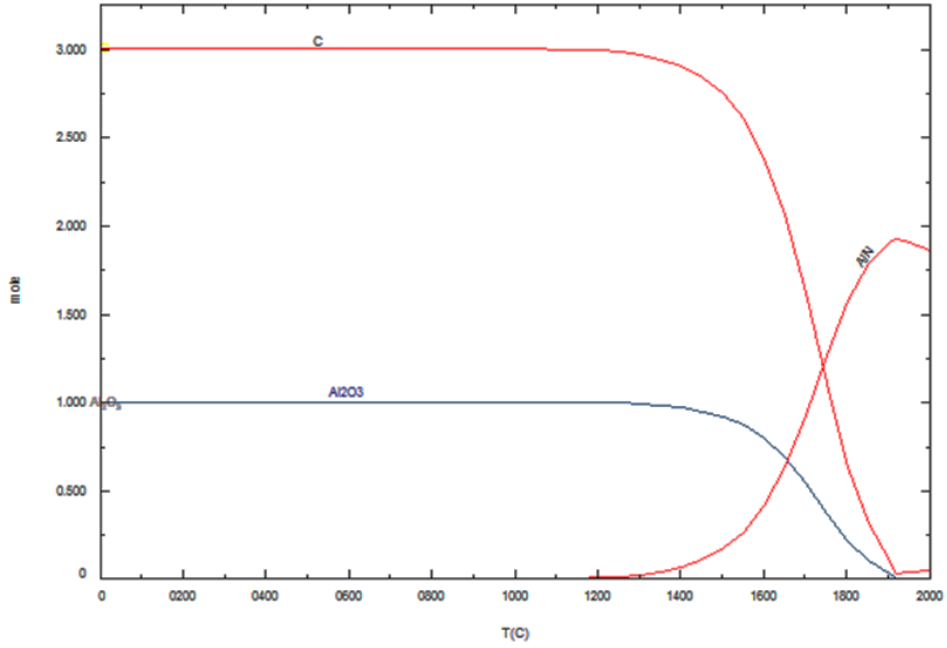
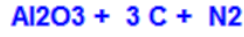
Şekil 6.3. Al(OH)<sub>3</sub>'den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e dönüşüm termal dehidratasyonu [59].

Al(OH)<sub>3</sub> hammaddesi kullanımının Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanımından farklı olarak Şekil 6.3.'de şematik olarak verilmiş dönüşümler gerçekleşmektedir. Şematik resimde iki farklı dönüşüm rotası görülmekte ve metastabil olan Al(OH)<sub>3</sub> fazı yüksek sıcaklıklarda stabil α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e dönüşmektedir. Şekil 6.3.'de görünen dönüşmüş tüm fazlar oda sıcaklığında kararlıdır, fakat dönüşüm sıcaklığın azaltılması ile tersinir bir özellik göstermemektedir. Aktif alüminalar Al(OH)<sub>3</sub>'ün 250-1150° sıcaklık aralığında kontrollü ısıtılarak suyun uzaklaştırılması ile elde edilirler. Düşük sıcaklık aralığında (250-900°C) eta, gama, rho kristal yapıları gözlenirken yüksek sıcaklıklarda (900-1150°) delta, kapa, ve teta alüminaların oluştuğu tespit edilmiştir. Fakat XRD analizinde eta ve gama fazı birbirinden ayırt edilemediğinden eta/gama olarak yazılmaktadır. Şekil 6.4. sıcaklık artışı ile birlikte yüzey alanı, ağırlık kaybı ve gibsit fazının yoğunluğundaki değişimi göstermektedir. A ile belirtilen eğriye göre yaklaşık 600°C'e kadar spesifik yüzey alanı artışı gözlenmekte ve yine bu sıcaklıkta en yüksek noktaya ulaşmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra ise spesifik yüzey alanında azalma

görülmektedir [62]. Bu grafikten hareketle 600°C'de elde edilen aktif alüminanın AlN'e dönüşümünün gerçekleşmesi spesifik yüzey alanındaki artış ile olmaktadır. Deneysel olarak 575-800°C aralığında AlN oluşumunun başladığı da gözlenmiş ve ilgili analizler Bulgular ve Tartışma bölümünde detaylı olarak verilmiştir [63].

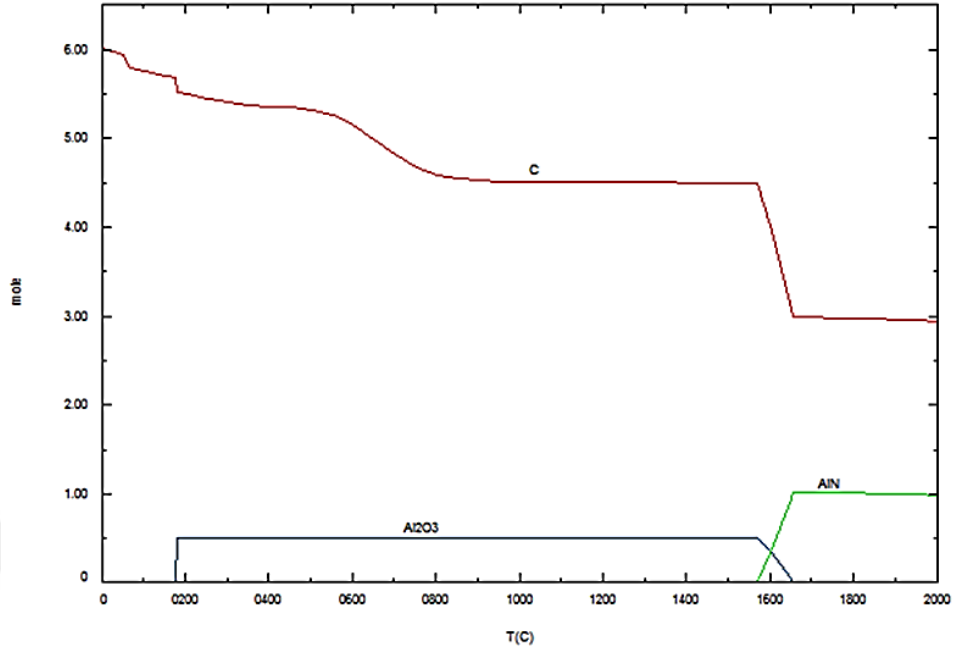
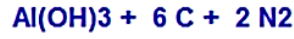


Şekil 6.4. A eğrisi spesifik yüzey alanı, B eğrisi spesifik yoğunluk, C eğrisi yanma sırasındaki ağırlık kaybı [62].



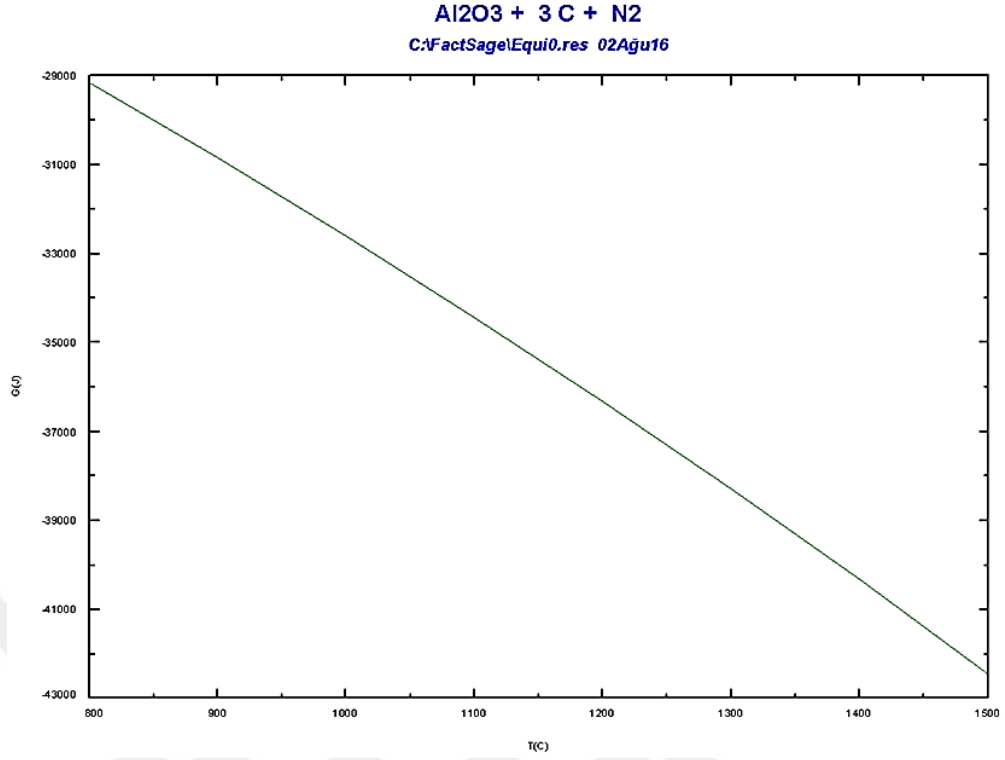
Şekil 6.5. 1 atm basınçta 1 mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve 3 mol C ve 1 mol  $\text{N}_2$  için denge şartları.

Şekil 6.5.'de FactSage yazılımı ile çizilmiş olan stokiyometrik olarak  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'den  $\text{AlN}$ 'ü oluşumu gerçekleştirecek olan reaksiyonunu göstermektedir. Grafiğe göre yaklaşık  $1200^\circ\text{C}$ 'de  $\text{AlN}$  oluştuğu gözlenmektedir. Şekil 6.6.'de ise  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'den  $\text{AlN}$  dönüşümü görülmekte ve dönüşüm  $1600^\circ\text{C}$ 'lerin hemen altında gerçekleşmektedir.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hammaddesinden başlanarak gerçekleştirilen sentezden farklı olarak,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  oluşum esnasında bir miktar  $\text{HCN}$  gazı açığa çıkartmakta, ancak açığa çıkan  $\text{HCN}$  miktarı diğer ürünlere kıyaslandığında ihmal edilebilir boyutta olduğu için diyagramda verilmemiştir.

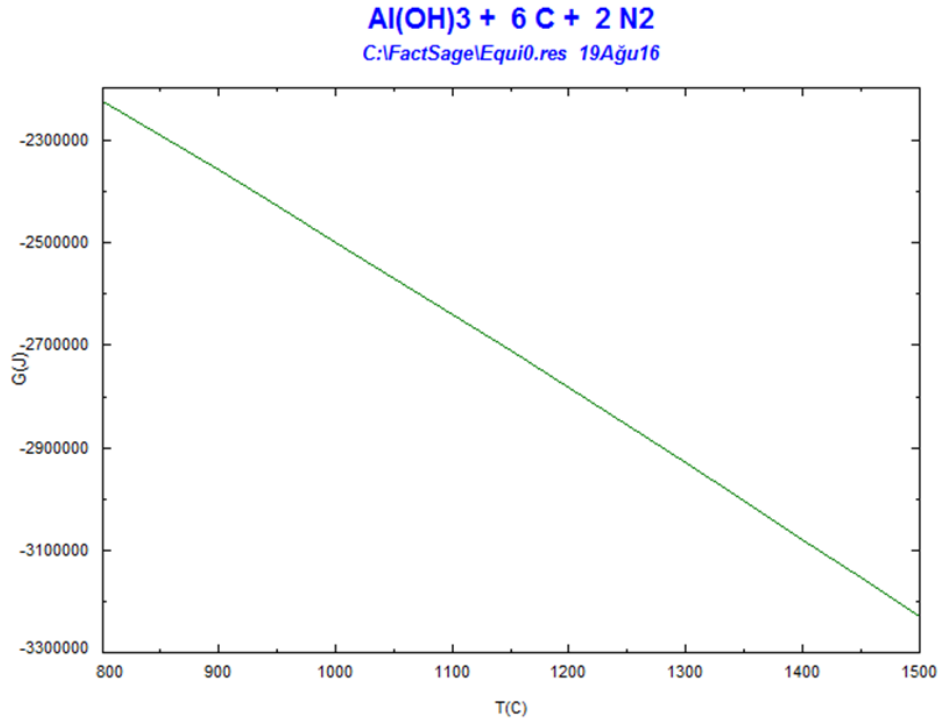


Şekil 6.6. 1 atm basınçta 1 mol  $\text{Al(OH)}_3$ , 6 mol C ve 2 mol  $\text{N}_2$  için denge şartları.

Reaksiyon 2.1'nin FactSage'de sıcaklığa bağlı hesaplanan serbest enerji (G-T) değişimi Şekil 6.7.'de verilmiştir. Diyagramdan da görüleceği üzere reaksiyon endotermik olup 1500°C için reaksiyonun serbest enerji değeri 2450kJ'dür. Reaksiyon 2.2'nin G-T diyagramı ise Şekil 6.8.'de verilmekte olup 1500°C için serbest enerji değeri yaklaşık 3230kJ'dür.



Şekil 6.7. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hammaddesi için serbest enerji (G)- sıcaklık (T) ilişkisi.

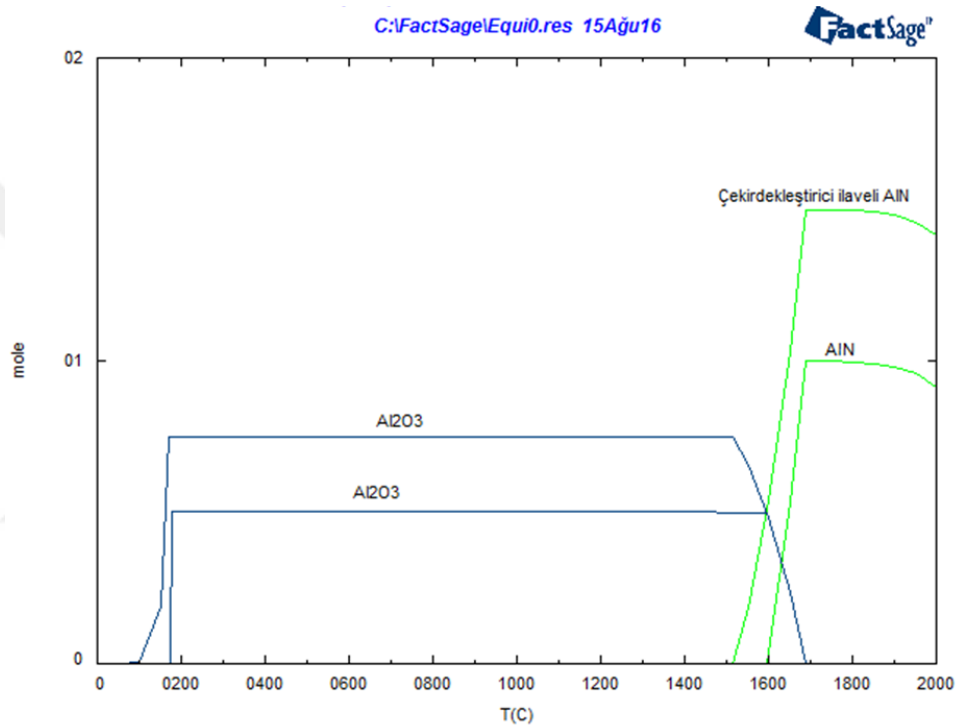


Şekil 6.8. Al(OH)<sub>3</sub> hammaddesi için serbest enerji (G)- sıcaklık (T) ilişkisi.

## 6.2. Katı Karbon Karası Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

### 6.2.1. Farklı hammadde, çekirdekleştirici ve karbon miktarı etkisi

FactSage yazılımı ile karışım içerisine katılacak çekirdekleştirici ilavesi ile AlN oluşum sıcaklığını düşüreceği öngörülmüştür. Şekil 6.9.'da bu öngörüü kanıtlamaktadır.

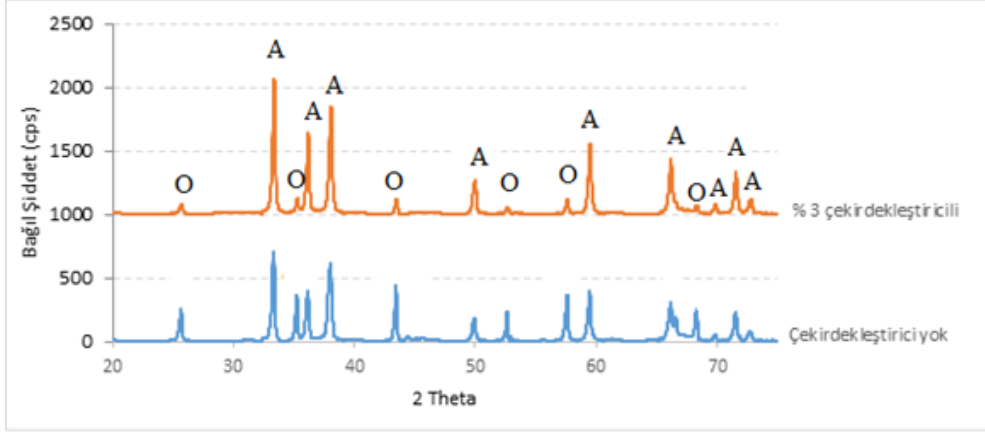


Şekil 6.9. AlN üretimine çekirdekleştirici ilavesi etkisi.

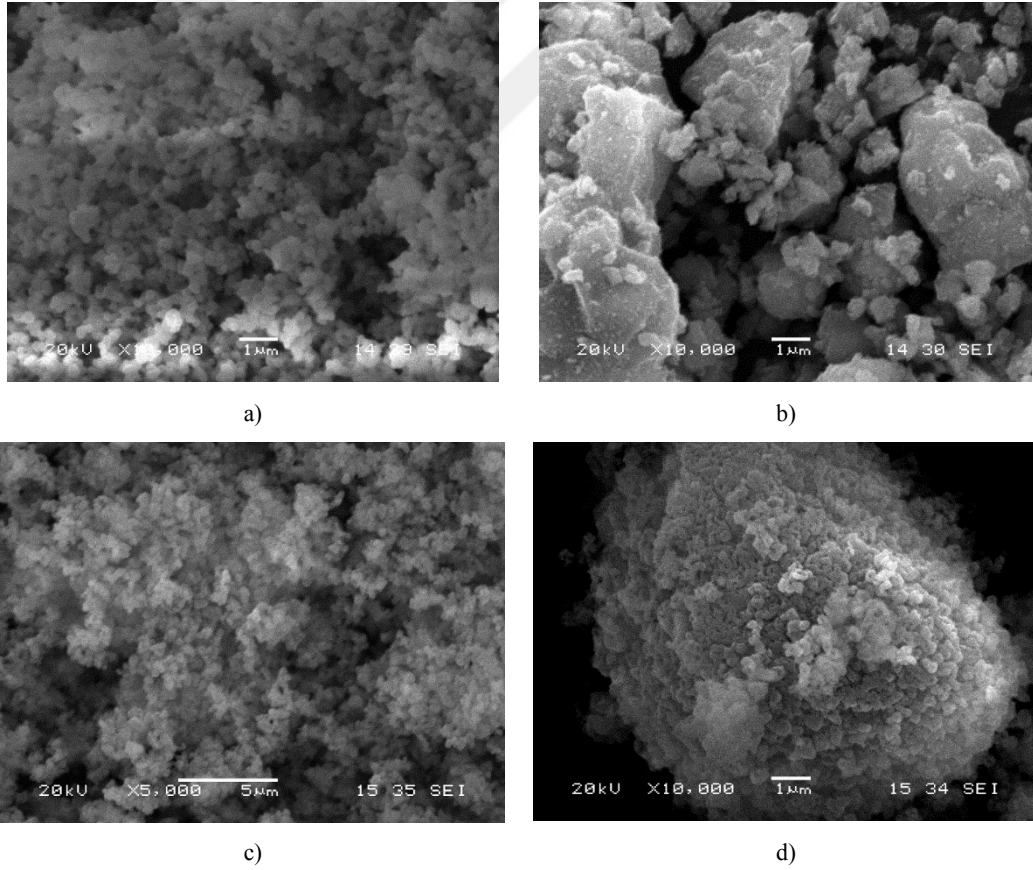
Şekil 6.9.'dan hareketle stokiometrinin 2,83 katı kadar karbon karası ihtiva edilerek hazırlanan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + C karışımından elde edilen granüller 1500°C'de 1 saat süre ile gerçekleştirilen DKTİN işlemi sonrası elde edilen ürünün XRD analiz sonucu Şekil 6.10.'de verilmiştir. Şekilde verilen XRD analizleri karbon yakma işlemi sonrasına aittir. Yapılan bu ilk denemede reaksiyon ürünleri içerisinde yüksek miktarda AlN fazına ilaveten sistemde çok miktarda Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in de bulunması nedeniyle bir sonraki DKTİN işleminde (%3 oranında AlN) çekirdekleştirici ilave edilerek test tekrarlanmıştır. Bu ilavenin DKTİN sonrası üründeki safsızlık (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) miktarını büyük oranda azalttığı ve AlN'e dönüşüm önemli oranda arttığı izlenmiştir (Şekil 6.10.). Bununla birlikte ürün yapısının %100 AlN'e



dönüşmesi için  $1500^{\circ}\text{C}$  ve 1 saat süre ile yapılan DKTİN işleminin söz konusu karışım reçetesi için yeterli olmadığı gözlenmiştir.



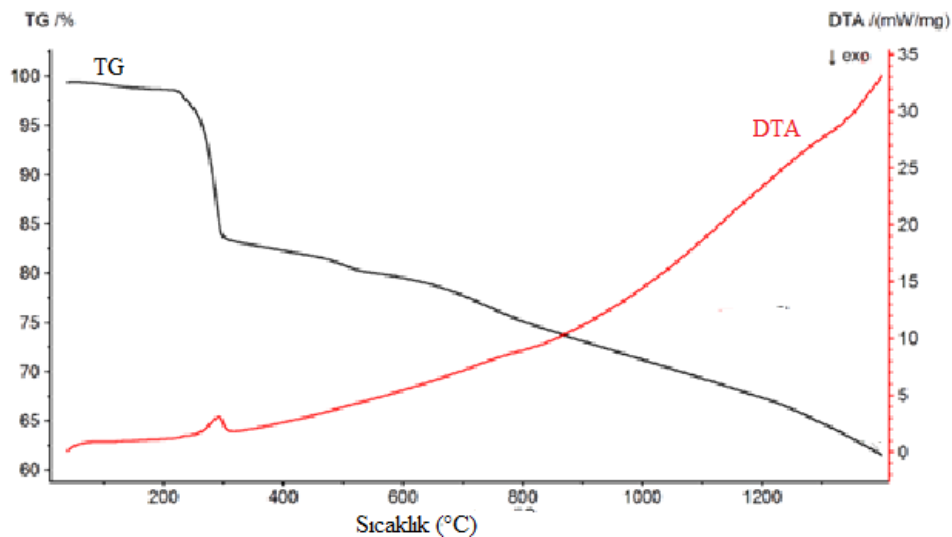
Şekil 6.10.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hammaddesi kullanılarak  $1500^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat DKTİN sürecine tabi tutulmuş numunelerin XRD analizi (A:  $\text{AlN}$ , O:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazını simgelemektedir).



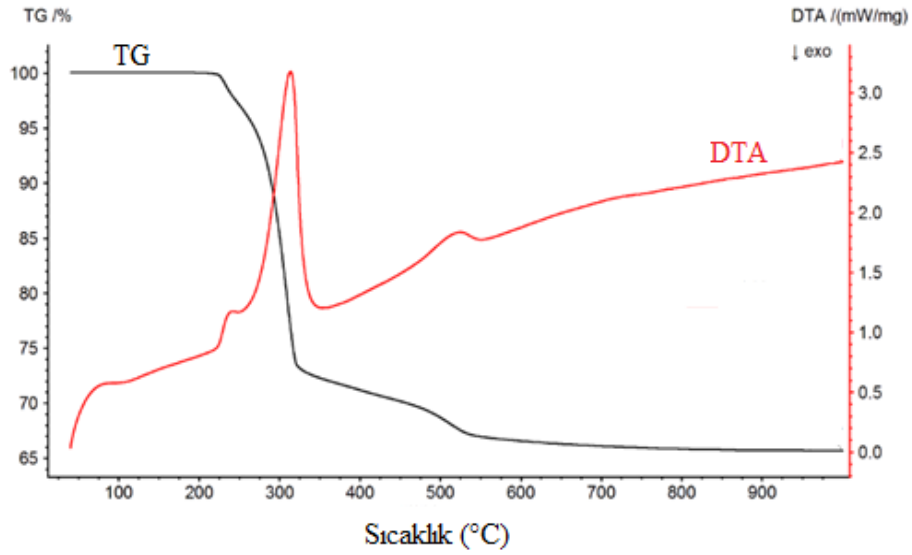
Şekil 6.11. a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  başlangıç tozu, b)  $\text{AlN}$  ticari tozu, c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hammaddesinden DKTİN ile  $1500^{\circ}\text{C}$ 'de ve 1 saatte elde edilen ürüne ait SEM görüntüsü, d)'c'nin daha yüksek büyütmeyle alınmış görüntüsü.

$Al_2O_3$  hammaddesi  $Al(OH)_3$  hammaddesine göre daha kararlı bir fazdır ve kararlı fazların bozunması termodinamik olarak daha fazla enerji gerekmektedir.  $Al(OH)_3$  sıcaklık artışı ile birlikte farklı  $Al_2O_3$  fazlarına dönüşmektedir[59]. Bu bilginin DKTİN sürecine uyarlanması ve  $Al(OH)_3$  hammaddesinin faz değişimi için gerekli kritik sıcaklıklarını belirlenmesi amacı ile  $Al(OH)_3+C$  karışımına ve  $Al(OH)_3$  hammaddesine DTA-TG analizleri yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 6.12. ve Şekil 6.13.'de verilmiştir.

Şekil 6.12.'de verilen  $Al(OH)_3+C$  karışımının DTA analizinde literatürde belirtilen dönüşüm sıcaklıklarının (endotermik piklerin) tespiti mümkün olmamıştır. Bunun nedeni sistemde mevcut karbonun kalsinasyon ile ve eş zamanlı olarak hidroksit içerisinde mevcut oksijen ile reaksiyona girmesi olduğu düşünülmektedir. Diğer bir değişle termal (TG/DTA) analizde kalsinasyon (faz dönüşüm reaksiyonları) indirgenme ve nitrülenme ile eşzamanlı olarak gerçekleştiğinden endoterm ve egzoterm reaksiyonların çakışması oluşabilecek pikleri görünümünü engellemiştir. Bu nedenle kalsinasyonda faz dönüşüm kritik sıcaklıklarının belirlenmesi için karbon ilavesi yapılmaksızın sadece  $Al(OH)_3$ 'e DTA-TG analizi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar analiz edilmiştir (Şekil 6.13.).

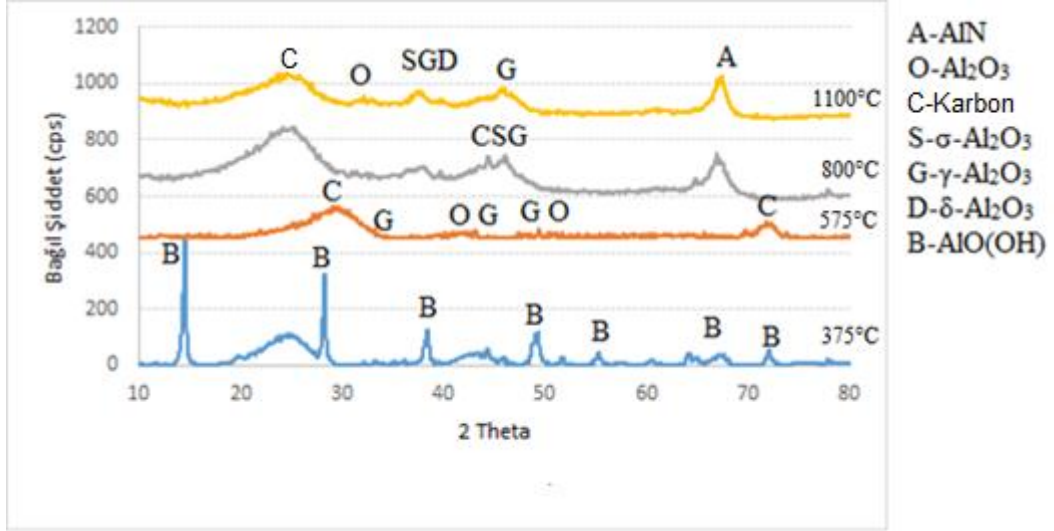


Şekil 6.12.  $Al(OH)_3+C$  karışımının DTA-TG analizi (Analiz  $5^\circ/dk$  hızda ve  $N_2$  atmosferinde  $1400^\circ C$ 'e kadar gerçekleştirilmiştir).



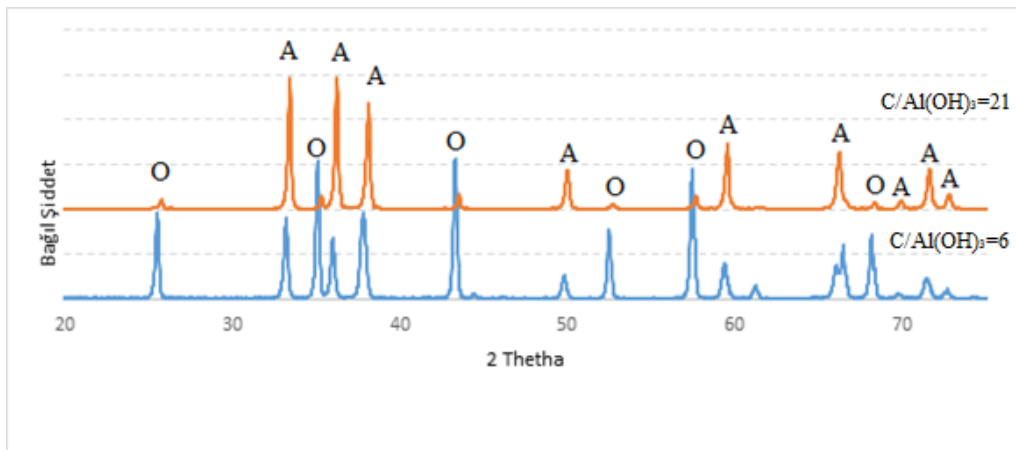
Şekil 6.13.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  hammaddesine ait DTA-TG analizi (Analiz  $5^\circ/\text{dk}$  hızda ve  $\text{N}_2$  atmosferinde  $1000^\circ\text{C}$ 'e kadar gerçekleştirilmiştir).

Şekil 6.13.'de elde edilen veriler ışığında piklerin bitiş sıcaklıkları referans alınarak DKTİN süreci için kritik sıcaklıklar belirlenmiştir. Oluşan fazların belirlenmesi yönelik olarak tespit edilen sıcaklıklarda 1 saat süre ile bekletilen numuneler soğutularak XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 6.14.). Yapılan analiz sonuçlarına göre belirlenen sıcaklıklar sıra ile  $375^\circ\text{C}$ ,  $575^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  ve  $1100^\circ\text{C}$ 'dir. Stokiyometrik olarak hazırlanan toz karışımından elde edilen verilere göre  $375^\circ\text{C}$ 'de gipsit fazı böhmit,  $\text{AlO}(\text{OH})$  fazına dönüşmüştür.  $575^\circ\text{C}$ 'de ise büyük oranda amorf faz ile beraber  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tespit edilmiştir. Amorf fazın büyük oranda sebebi üründe mevcut aktif karbondan kaynaklanmaktadır.  $800^\circ\text{C}$  ise tek fazlı bir yapı olmamasına rağmen  $\gamma$ ,  $\delta$  ve  $\sigma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile  $\text{AlN}$  fazlarına rastlanmıştır. Son olarak  $1100^\circ\text{C}$ 'de yüksek oranda amorf faz ile beraber  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\sigma$  ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  fazları ve  $\text{AlN}$  fazı tespit edilmiştir.

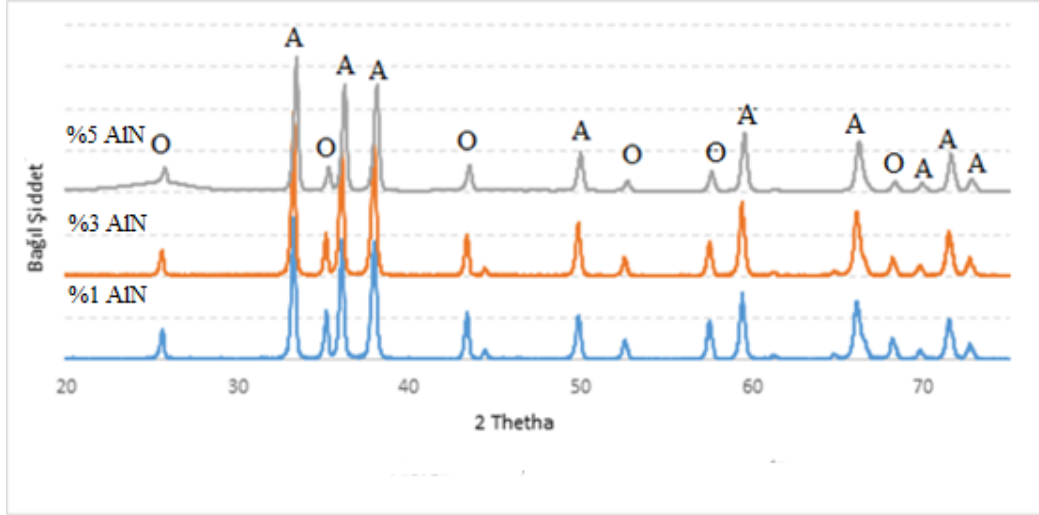


Şekil 6.14. Al(OH)<sub>3</sub>'ün sıcaklık artışı ile faz dönüşümleri.

Şekil 6.15.'de verilen grafikte stokiometrik oranda ( $C/Al(OH)_3=6$ ) ve stokiometrinin 3,5 katı oranında ( $C/Al(OH)_3=21$ ) fazla karbon kullanımı ile elde edilen ürünlere etkisi gösterilmektedir. Analizler, DKTİN işlemi ve fazla karbonun yakılması sonrasında yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre reaktantların (karışımın) içerisinde fazladan karbonun bulunması elde edilen AlN miktarını önemli oranda arttırmış ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> safsızlığını ise azaltmıştır. Bu nedenle sistemin optimizasyonu amacıyla daha sonraki aşamalarda reçetelerde ( $C/Al(OH)_3=21$  oranı) kullanılmıştır.



Şekil 6.15. Farklı  $C/Al(OH)_3$  oranlarda 575°C'de 1 saat dehidratasyon ve devamında 1450°C'de 1 saat süre ile DKTİN işlemine tabi tutulmuş numunelerin XRD analizi (A: AlN, O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

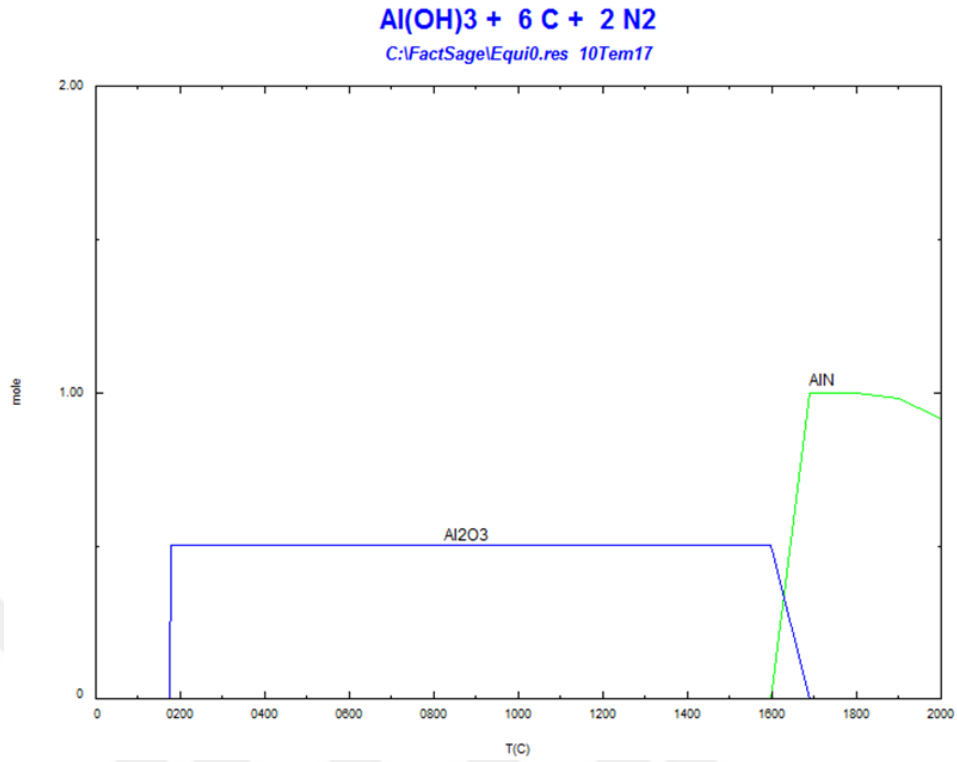


Şekil 6.16.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  hammaddesi kullanılarak hazırlanmış %1, %3 ve %5 oranlarında AlN ilavesi yapılmış karışıma  $575^\circ\text{C}$ 'de 1 saat dehidratasyon ve  $1450^\circ\text{C}$ 'de 1 saat DKTİN işlemi sonrası elde edilen ürünlere ait XRD analizi (A: AlN, O:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

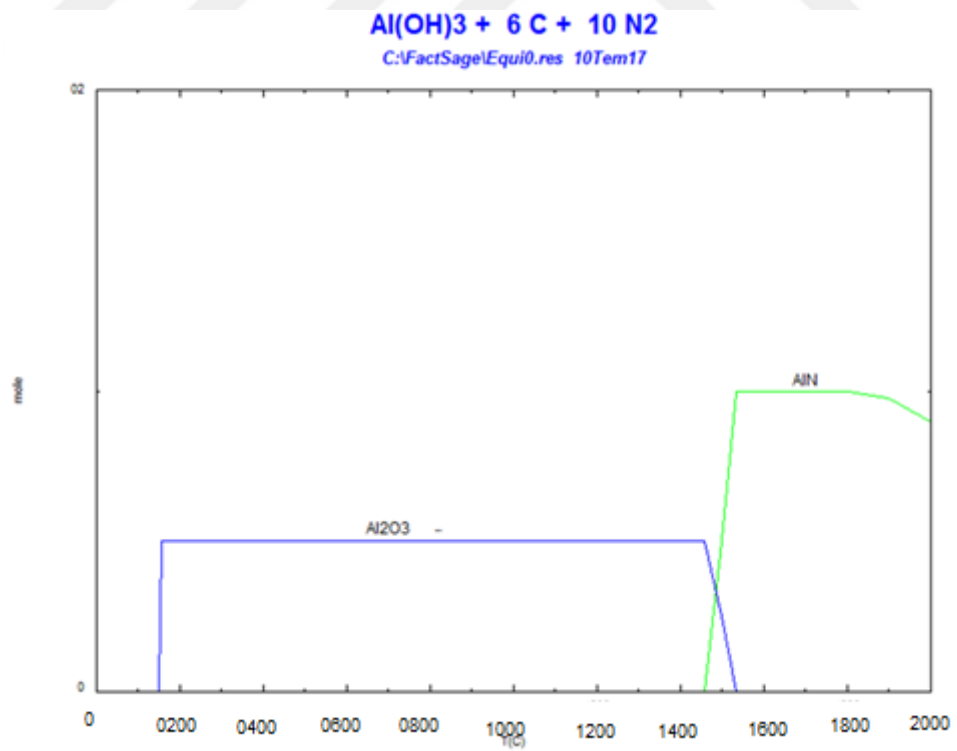
$\text{Al}_2\text{O}_3$  başlangıç hammaddesi için çekirdekleştiricinin olumlu etkisi önceki bölümde belirtilmişti. Benzer bir yaklaşım  $\text{Al}(\text{OH})_3$  içinde tespit edilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.16.'de sunulmuştur. FactSage yazılımı kullanılarak çekirdekleştirici etkisi ile AlN'ün oluşum sıcaklığının aşağıya çekilebileceği görülmüş ve bu sonuçlara tezin Termodinamik İnceleme kısmında yer verilmiştir. Bununla beraber kullanılan söz konusu bu reçete ile  $1450^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süreli DKTİN sonrası %100 AlN'e dönüşüm sağlanamamıştır.

### 6.2.2. Gaz debisi ve reaktör dönme hızının etkisi

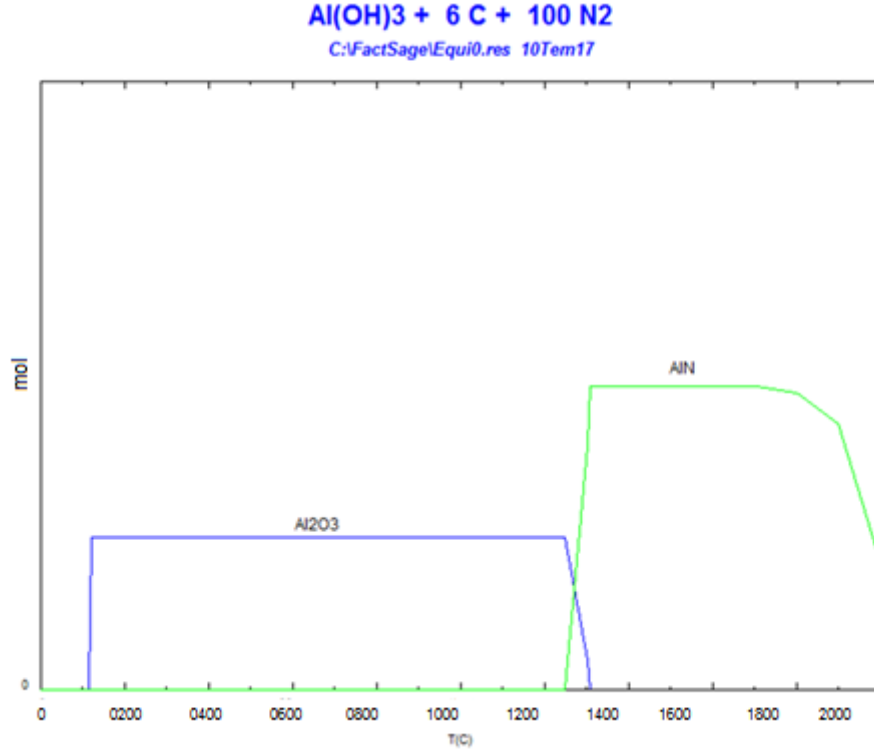
Şekil 6.17., Şekil 6.18. ve Şekil 6.19. ile ortamda ki azot gazı miktarının AlN sentezine etkisi araştırılmıştır. FactSage ile yapılan öngörülere göre sistemde stokiometrik oranda azot gazı bulunması halinde (Şekil 6.17.) AlN oluşumu  $1600^\circ\text{C}$ 'de başlamakta, ancak azot gazı miktarının beş katına çıkarılması ile (Şekil 6.18.) AlN oluşumu yaklaşık  $150^\circ\text{C}$  düşerek ve  $1450^\circ\text{C}$ 'de başlamaktadır. Ortamdaki azot gazı miktarı elli katına çıktığında ise oluşum sıcaklığı  $200^\circ\text{C}$  daha düşmekte ve yaklaşık  $1250^\circ\text{C}$ 'lerde AlN oluşumu gözlenebilmektedir. Belirtilen sıcaklık düşüşünün sebebi sistemden CO gazının süpürülmesiyle birlikte Le Chatelier prensibine göre tepkimenin yönü ürünler lehine ilerlemesidir.



Şekil 6.17. 1 mol Al(OH)<sub>3</sub>, 6 mol C ve 2 mol N<sub>2</sub> için denge koşulları.

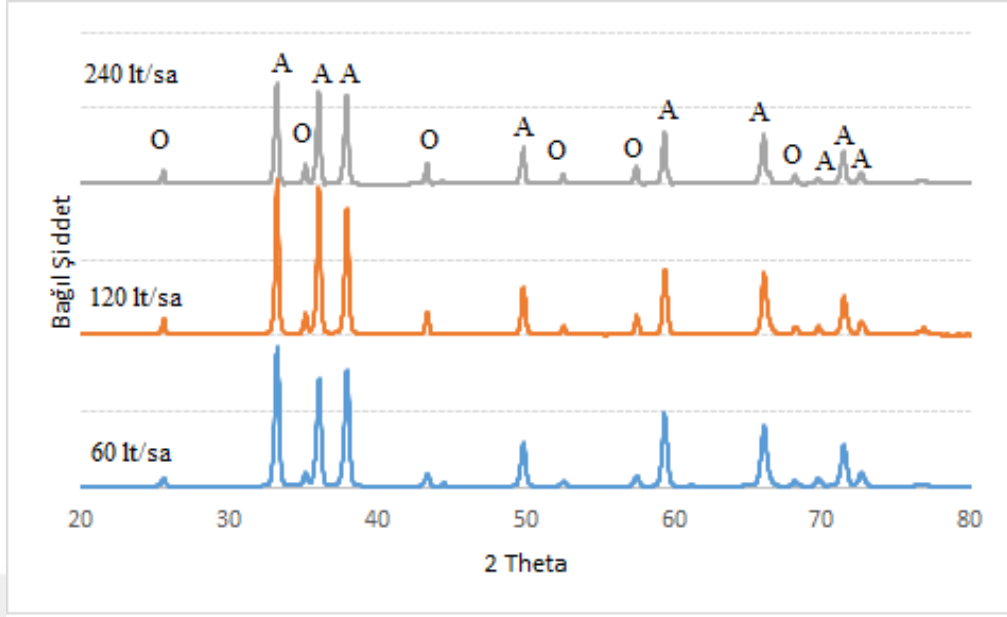


Şekil 6.18. 1 mol Al(OH)<sub>3</sub>, 6 mol C ve 10 mol N<sub>2</sub> için denge koşulları.



Şekil 6.19. 1 mol Al(OH)<sub>3</sub>, 6 mol C ve 100 mol N<sub>2</sub> için denge koşulları.

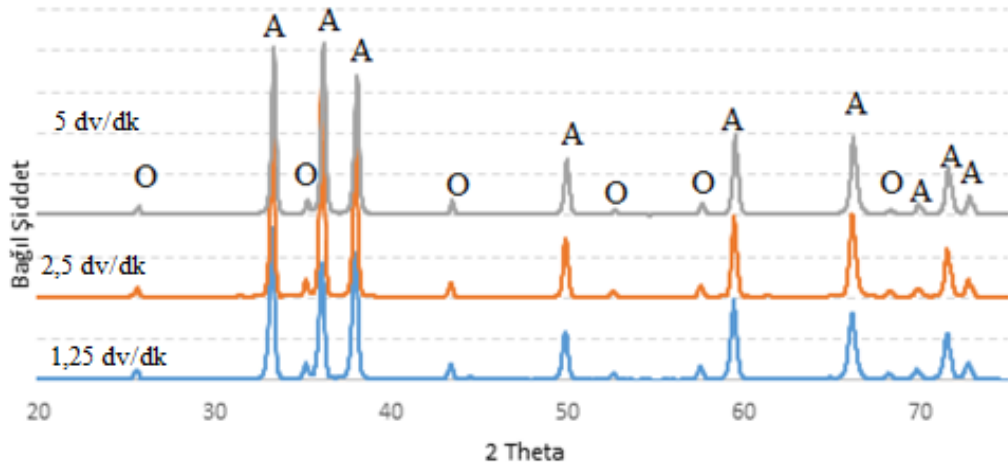
Şekil 6.20.'de verilen XRD analiz sonuçları 1450°C'de 1 saat süre ile farklı N<sub>2</sub> gazı ortamında üretilen tozlara aittir. Analiz sonuçlarına göre azot gazı akış debisinin artması ile birlikte elde edilen üründe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazının azalmadığı hatta bir miktar pik şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu durum DKTİN süresince N<sub>2</sub> gaz debisinin arttırılması sonucu reaktör içerisindeki kısmi N<sub>2</sub> basıncının artması ve böylece artan basınç ile birlikte reaksiyona girmemiş granüllerin çevresindeki CO gazının uzaklaşmasının zorlaşmış olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir ifade ile ortamda yüksek miktarda azot gazı bulunurluğu metal oksit fazın indirgenmesini zorlaştırmaktadır. Granüller arasında hapsolan CO, azot ve reaksiyona girmemiş granüller arasında bariyer oluşturmakta ve uzaklaşmayan CO gazının da reaksiyonu girenler tarafına kaydırıldığı düşünülmektedir. Böylece N<sub>2</sub> gaz debi artışını sistemin olumsuz etkilememesi için gaz akış debisi sonraki aşamalarda 60 lt/s olarak sabitlenmiştir.



Şekil 6.20. Al(OH)<sub>3</sub>+C karışımının 1450°C'de 1 saat süre ile 60 lt/sa, 120 lt/sa ve 240 lt/sa N<sub>2</sub> akışında DKTİN işlemine tabi tutulan numunelerin XRD analizi (A: AlN, O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Al(OH)<sub>3</sub> tozu ile stokiyometrinin 3,5 katı karbon kullanılarak hazırlanmış olan toz karışımının granüllendikten sonra 60 lt/sa sabit N<sub>2</sub> gazı akışında 1450°C'de ve 1 saat süreyle farklı reaktör dönüş (1,25, 2,5 ve 5 dv/dk) hızlarında DKTİN uygulanmıştır. Elde edilen tozlara uygulanan XRD analiz sonuçları Şekil 6.21.'de verilmiştir. Buna göre, reaktör dönme hızının arttırılmasının ürün içerisinde kalan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazını azaltmadığı görülmektedir. Bununla birlikte hız faktörünün değiştirilmesi AlN fazının şiddetini bir miktar değiştirmekte ve en yüksek pik şiddetine dakikada 2,5 devir ile ulaşılmaktadır. Dönme hızının arttırılmasının amacı granüllerin daha hızlı hareketi ile indirgeme ve nitrürleme için gerekli sürenin kısaltılmasıdır. Dönme hızının toz boyutu, şekli ve boyut dağılımına da olumlu etki edeceği düşünülmektedir.

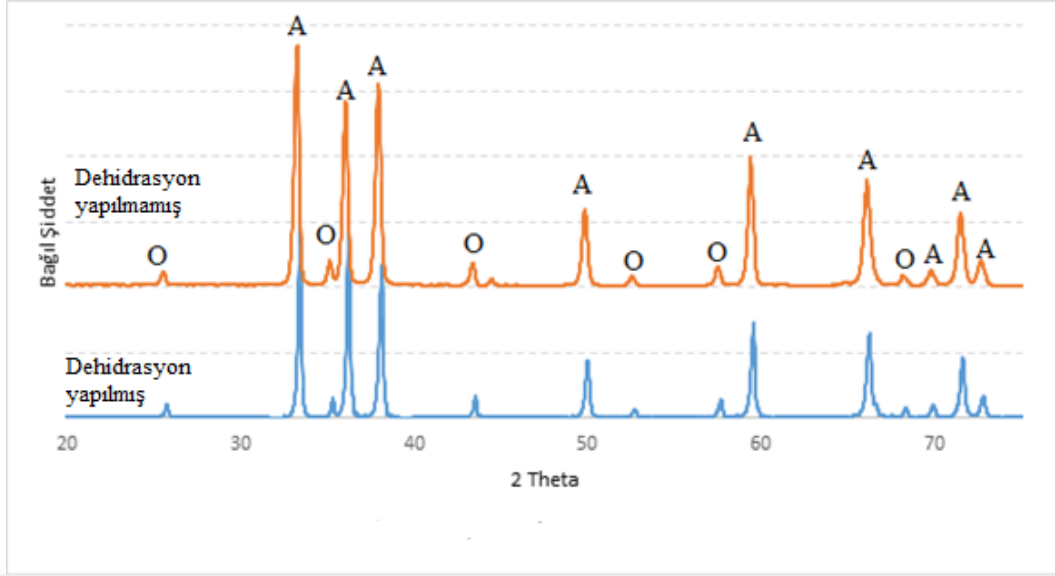




Şekil 6.21.  $\text{Al}(\text{OH})_3+\text{C}$  karışımının  $1450^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süre ile gerçekleştirilen DKTİN prosesinde farklı reaktör dönüş hızlarının (1,25, 2,5, 5 dv/dk) sonuca etkisi DKTİN sonrası ürünler  $680^\circ\text{C}$ 'de 1,5 saat karbon yakma işlemine tabi tutulmuştur (A: AlN, O:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

### 6.2.3. Dehidratasyon etkisi

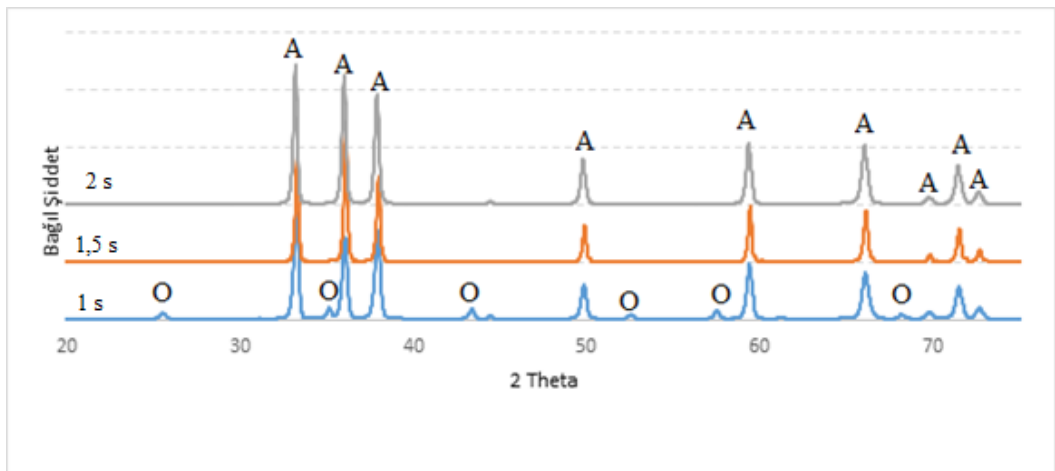
Şekil 6.22.'de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  hammaddesi kullanılarak hazırlanmış dehidratasyon amaçlı  $575^\circ\text{C}$ 'de 1 saat beklenilerek ve bekletilmeden  $1450^\circ\text{C}$ 'de 1 saat DKTİN sonrası elde edilen ürünlere ait XRD sonuçları verilmiştir. Her iki üründe de fazlar ve (pik şiddetlerine bağlı  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oranları aynı olup  $575^\circ\text{C}$ 'de 1 saat beklenilmesi nihai ürünler ve miktarları açısından önemli ve gözle görünür bir etki göstermemiştir. Bunun nedeninin proses esnasında fırın ısıtma hızının düşük seçilmiş olmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. DKTİN'de grafit reaktör  $\text{Al}_2\text{O}_3$  esaslı tüp fırına yerleştirilmektedir. Alumina tüpün termal şoktan zarar görmemesi adına ısıtma hızı  $5^\circ\text{C}/\text{dk}$  gibi düşük bir değerde seçilmektedir. Reaktör 3- 5g gibi çok az miktarlarda karışımla yüklenmektedir. Bu nedenlerle  $575^\circ\text{C}$  civarına çıkıldığında dehidrasyon gerçekleşmiş olmaktadır. Bu yöntemin endüstriyel olarak uygulaması dönüştürülmesi durumunda kullanılan karışımın miktarına da bağlı olarak bu sıcaklıkta ( $575^\circ\text{C}$ 'de) beklenilmesi gerekeceği düşünülmektedir.



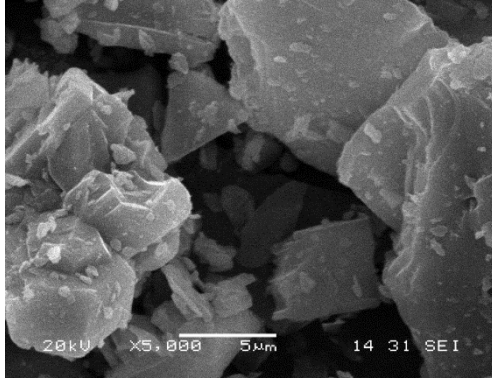
Şekil 6.22. Al(OH)<sub>3</sub> hammaddesi kullanılarak hazırlanmış, dehidratasyon için 575°C'de 1 saat beklenilmiş ve beklenilmeden 1450°C'de 1 saat DKTİN işlemine tabi tutulmuş numunelerin XRD analizi (A: AlN, O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

#### 6.2.4. Reaksiyon süresinin etkisi

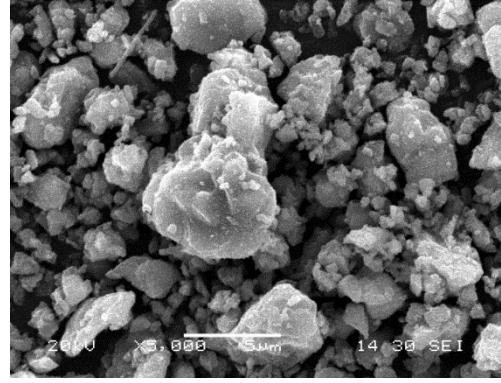
Şekil 6.23.'de Al(OH)<sub>3</sub> ile stokiyometrinin 3,5 katı karbon kullanılarak hazırlanmış toz karışımının 1450°C'de 1, 1,5 ve 2 saat süre ile DKTİN prosesine tabi tutulmuş daha sonra 680°C'de 1,5 saat karbon yakması yapılmış numunelerin XRD verilerine göre 1,5 saat sürede elde edilen ürünün içerisinde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazı gözlenmemiştir. Bu çalışma sonucu hareketle 1450°C sıcaklık ve 1,5 saat süre, DKTİN prosesi ile AlN üretimi için optimum değerler olarak belirlenmiştir.



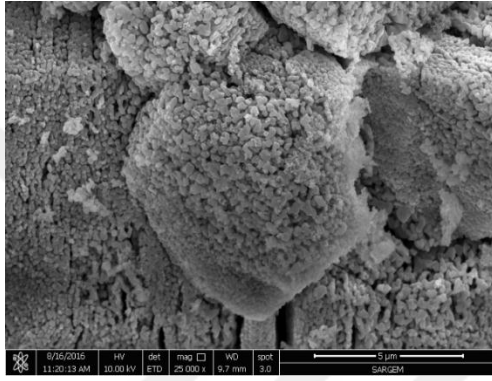
Şekil 6.23. Al(OH)<sub>3</sub>+C karışımının 1450°C'de 1, 1,5 ve 2 saat süre ile DKTİN prosesine tabi tutulan ve karbon yakma yapılan numunelerin XRD analizi (A: AlN, O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



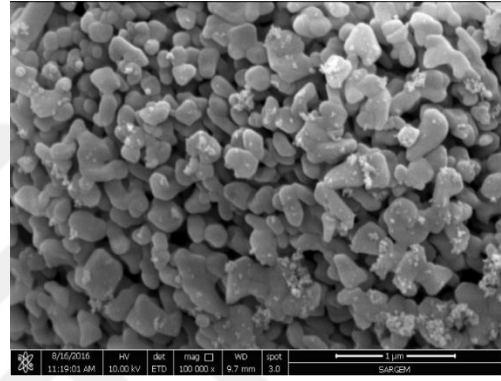
a)



b)

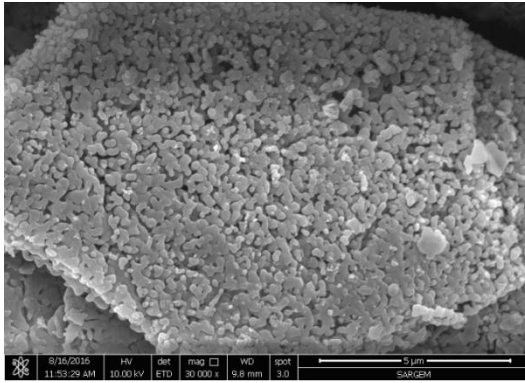


c)

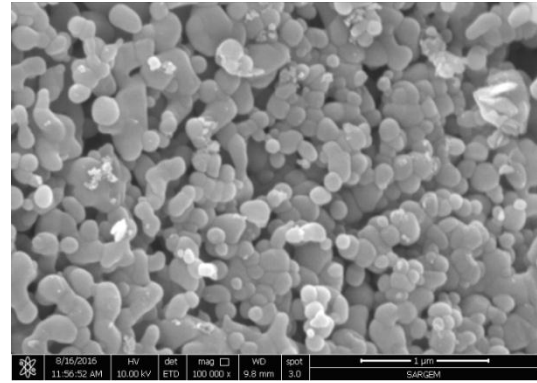


d)

Şekil 6.24. a)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  başlangıç tozu, b)  $\text{AlN}$  ticari tozu, c)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  tozundan DKTİN ile  $1450^\circ\text{C}$ 'de ve 1,5 saatte elde edilen  $\text{AlN}$  tozlarına ait FESEM görüntüsü, d) 'c'nin yüksek büyütme alınmış görüntüsü (Ölçü çizgisi a, b ve c' de  $5\ \mu\text{m}$ , d' de ise  $1\ \mu\text{m}$ 'dir).



a)



b)

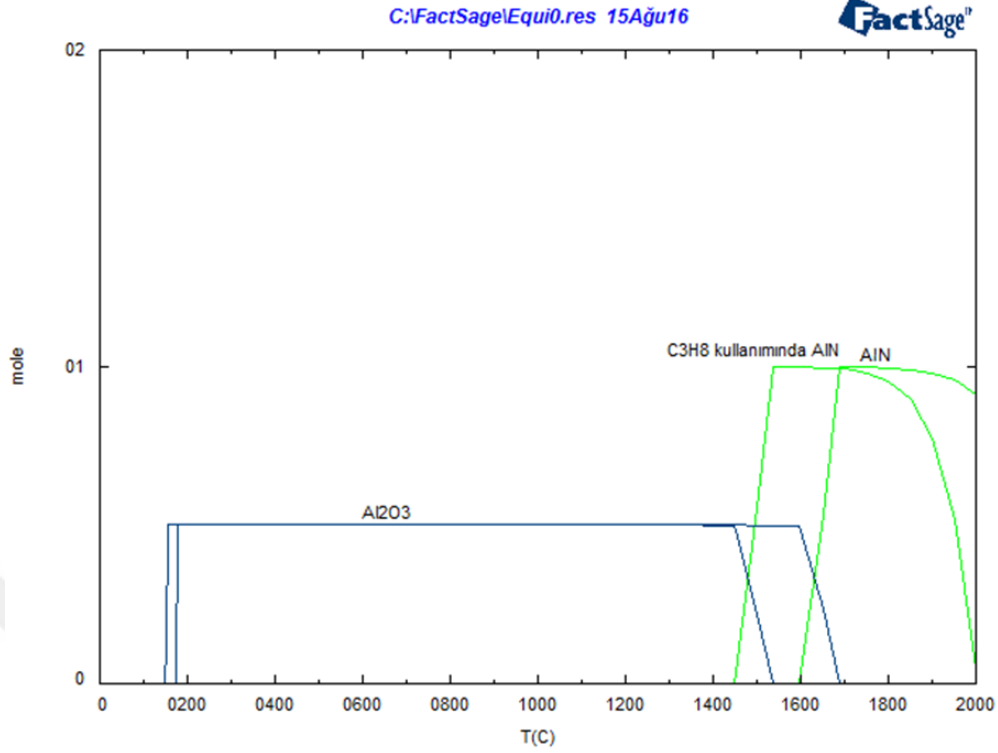
Şekil 6.25. a)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  hammaddesinden DKTİN ile  $1450^\circ\text{C}$ 'de 2 saatte elde edilen  $\text{AlN}$  tozlarına ait FESEM görüntüsü, b) 'a'nın daha yüksek büyütme alınmış görüntüsü (Ölçü çizgisi a'da  $5\ \mu\text{m}$ , b'de ise  $1\ \mu\text{m}$ 'dir).

Şekil 6.24.'de belirlenen optimum parametrelerde üretilen ürünlere,  $Al(OH)_3$  tozuna ve ticari AlN'e ait mikroyapılar verilmektedir. Hammadde olarak kullanılan  $Al(OH)_3$  tozu kaba tanelere sahipken (150 mikron altı) DKTİN prosesi ile üretilen AlN 300 nm altı ve küreselvari tanelere sahiptir. Literatürde ise 40 mikron boyutundaki  $Al(OH)_3$  yaş karıştırma ile 25 mikrona düşürülmüş ardından gerçekleştirilen  $1600^\circ C$ 'de 1 saatte KTİN ile 20-27 mikron boyutunda AlN tozları sentezlenmiştir. Şekil 6.25.'de ise  $1450^\circ C$ 'de ve 2 saatte üretilen ürünlerin mikroyapısı verilmiştir. 1,5 saatte üretilen ürünlere kıyasla kaba oldukları gözlenmektedir.

### 6.3. Gaz Karışımli Çalışmalar

Seramik toz üretimi için geliştirilen DKTİN yönteminin endüstriye uyarlanabilirliği hedefine katkı amacıyla süreçlerin azaltılmasına yönelik katı karbon yerine karbonun propan ( $C_3H_8$ ) gibi gaz formunda sistemde bulunması incelenmiştir. Bu durum toz hazırlama aşamasında toz karbonun uçuşmasının engellemesi ve oksit karbon karışım aşamasını ortadan kaldırılarak hem sürenin kısaltılmasına hem de maliyetin daha da azaltılmasına katkı sağlayacaktır. Karbonun gaz formunda sistemde bulunurluğunun indirgeyici olarak daha aktif rol oynayacağı öngörülmüştür. Bu amaçla, katı karbon ile  $C_3H_8$  gazının termodinamik olarak farkını görmek için deneysel çalışmalardan önce FactSage programı kullanılmıştır. Karbon kaynağı olarak propan gazının kullanılması AlN oluşum sıcaklığını düşürmüştür.

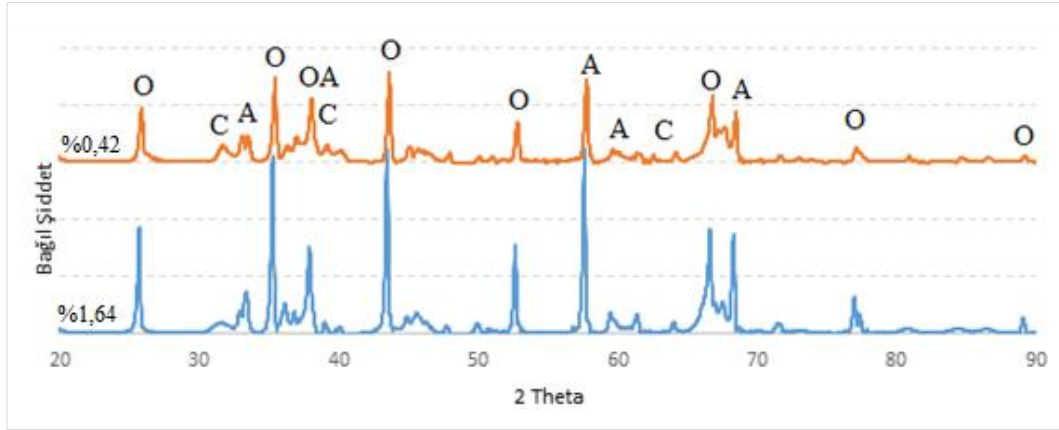
Yapılan çalışmalarda stokiyometrik karışımlar kullanılmasının yanında büyük bir kısmında stokiyometrinin üzerinde karbon ilavesi karışımlar hazırlanmıştır. Sistemde karbon fazlalığının nedeni ise reaksiyonu ürünler aleyhine çevirmesinin yerine reaksiyon hızını artırıcı etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. AlN oluşumu sonrasında reaksiyona girmeyen karbon kolaylıkla AlN'den uzaklaştırılabilmektedir. Sistemde var olan karbon miktarından ziyade ilave edilen karbonun türünün oluşum sıcaklığına olumlu etkisi gözlenmiştir. Karbon ilavesinin sisteme propan gazı ile verilmesi AlN oluşumunu yaklaşık  $150^\circ C$  kadar düşürmektedir (Şekil 6.26).



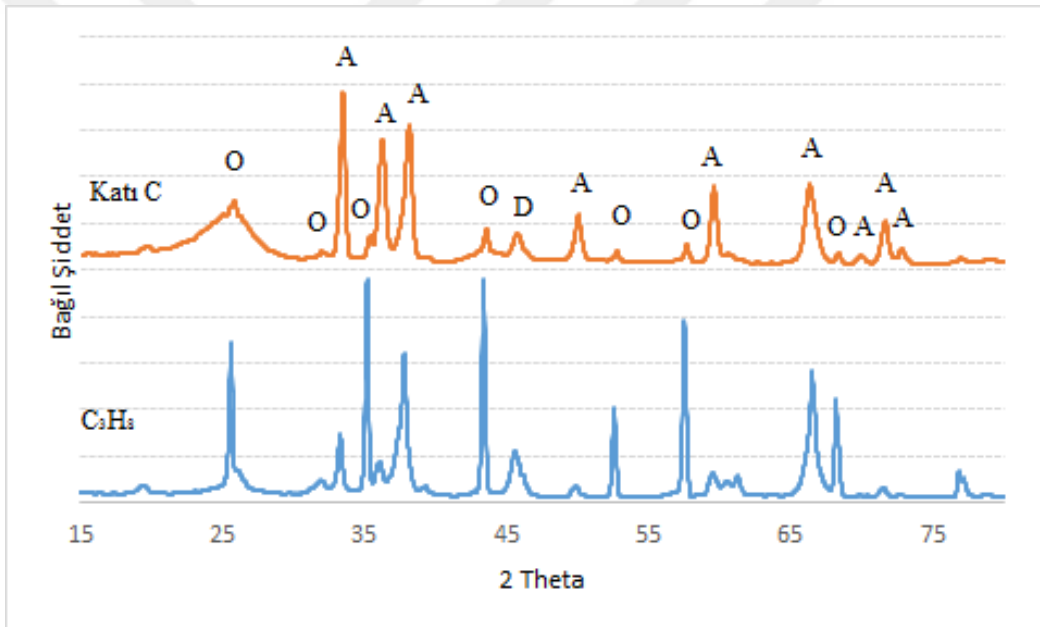
Şekil 6.26. Katı karbon kullanımı ile propan kullanımının kıyaslanması.

Karbon kaynağı olarak propanın kullanıldığı testlerde aluminyum kaynağı olarak ise  $\text{Al}(\text{OH})_3$  tozlarından yararlanılmıştır. Bu testlerde fırına  $1000^\circ\text{C}$ 'ye kadar 60 lt/sa debide  $\text{N}_2$  gazı beslenmiş ve bu sıcaklıktan sonra ise fırının ısıtma hızı  $4^\circ\text{C}/\text{dk}$ 'ya düşürülmüş ve içeriye 1 lt/sa debide  $\text{C}_3\text{H}_8$  gazı beslenmiştir. Daha önceki denemeler sırasında  $\text{C}_3\text{H}_8$  gazının  $1000^\circ\text{C}$  üzerinde parçalandığı gözlemlendiğinden ekonomik faktörler de göz önünde bulundurularak propanın sisteme beslenmesi fırın  $1000^\circ\text{C}$ 'e ulaştığında gerçekleştirilmiştir. Böylelikle sistemde oluşabilecek aşırı karbon birikmesinin de önlenmesi hedeflenmiştir.  $1450^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süreli DKTİN işlemi bittikten sonra soğuma sırasında propan gazı kesilmiş ardından yine sisteme 60 lt/sa debide sadece  $\text{N}_2$  gazı akışı sağlanmıştır. Fırından çıkan granüllere son olarak  $680^\circ\text{C}$ 'de 1,5 saat süre ile fazla karbonun yakılması işlemi uygulanmıştır.

Şekil 6.27.'de verilen XRD sonuçları incelendiğinde belirlenen parametrelerle yapılan test sonrasında AlN oluşumu yetersiz kalmıştır. Bu sebeple sadece  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ü beslemek yerine redüklemeyi başlatması için düşük mol oranlarında katı karbonun hammaddeye ilave edilmesi ve yine propan gazı miktarlarının da değiştirilmesi ile optimum sonuçların elde edilmesi adına çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



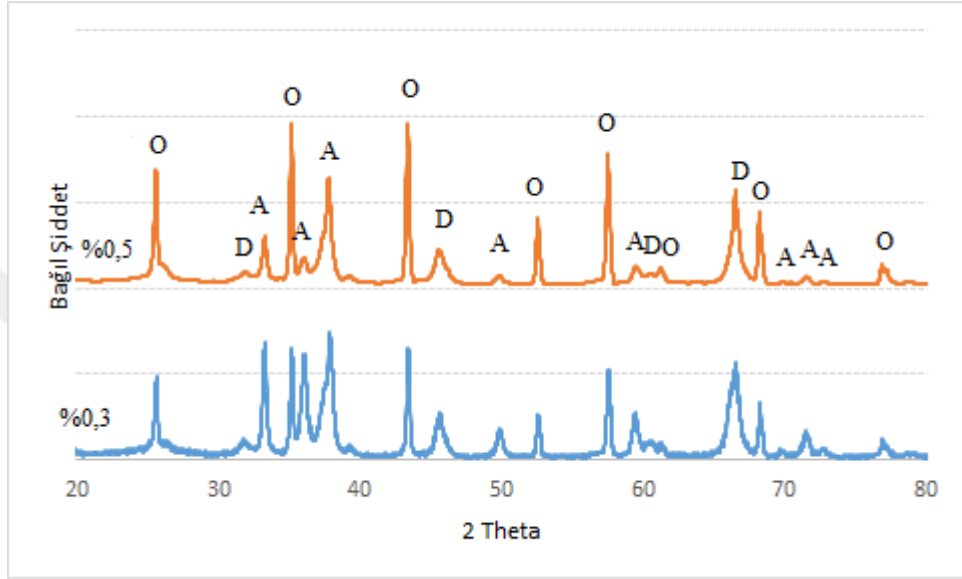
Şekil 6.27.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  tozunun  $1450^\circ\text{C}$ 'de bir saat süre ile çeşitli oranlarda  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2$  gaz karışımı beslenerek DKTİN prosesine tabi tutulan ve karbon yakma işlemi yapılan numunelerin XRD analizi. (A:  $\text{AlN}$ , O:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , C: karbon). Grafikler farklı % miktarınca  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2$  oranını göstermektedir.



Şekil 6.28.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  hammaddesinin  $1450^\circ\text{C}$ 'de 1,5 saat süre ile katı karbon ve  $\text{C}_3\text{H}_8-\text{N}_2$  gaz karışımı beslenerek DKTİN prosesine tabi tutulan ürünlerin XRD analizi (A:  $\text{AlN}$ , O:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , D:  $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ ).

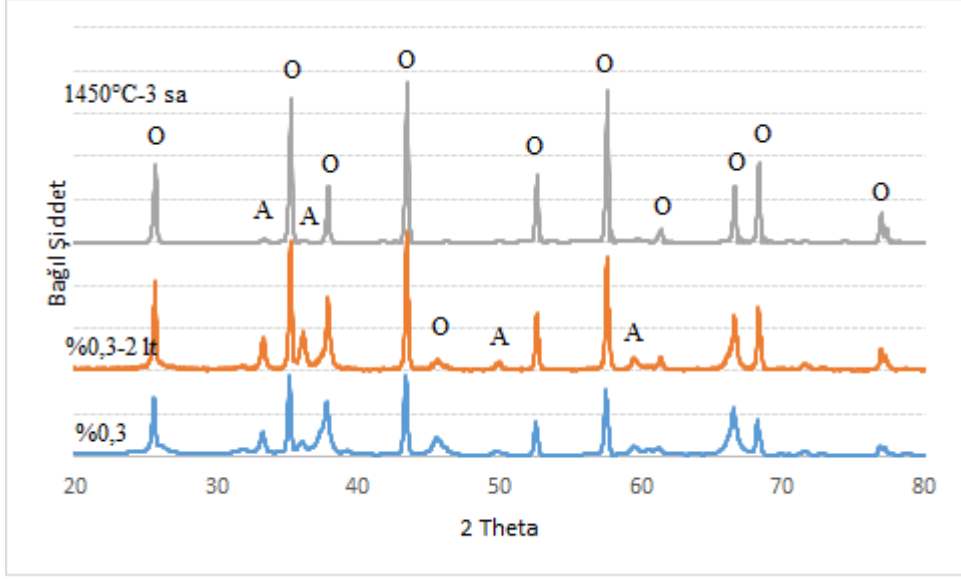
Bu kapsamda  $\text{Al}(\text{OH})_3$  hammaddesinden başlanılarak hazırlanan karışıma 3 mol katı karbon ilavesi yapılmıştır. İlave edilen karbonun propanın bozunmasına kadar geçecek süreçte indirgeyici görevi üstlenmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda önceki deney serisinde belirlenen optimum koşullara göre deney gerçekleştirilmiş ve sadece gaz karışımı beslenen numune ile  $\text{AlN}$  oluşumu açısından farkları irdelenmiştir. Şekil

6.28.'de görüldüğü gibi AlN oluşuma pozitif bir etkisi gözlemlenmemekle birlikte katı karbon kullanımı ile birlikte yapıda gözlenen kalıntı karbon miktarı paterndeki amorf alanın artışından anlaşılmaktadır. İlâveten her iki numunede de oksinitrür fazları gözlemlenmiştir. Deneyin bundan sonraki aşaması için katı karbon kaynağı kullanılmasının avantajı bulunmadığı değerlendirilmiştir.



Şekil 6.29. Al(OH)<sub>3</sub> hammaddesinin 1450°C'de 1,5 saat süre ile farklı oranlarda C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-N<sub>2</sub> gaz karışımı beslenerek DKTİN prosesine tabi tutulan ürünlerin XRD analizi (A:AlN, O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, D:Al<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N).

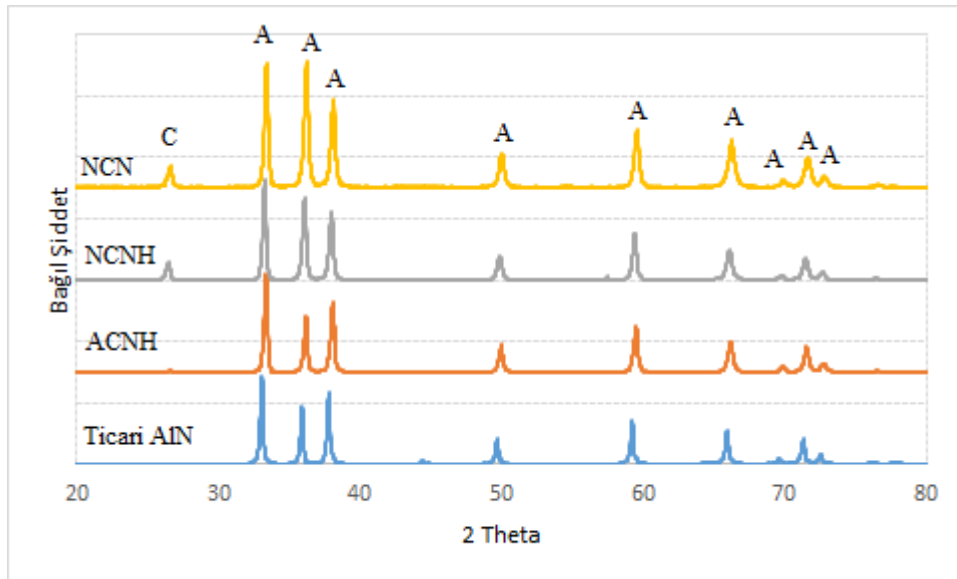
Al(OH)<sub>3</sub> hammaddesine katı karbon katkısı olmaksızın granüller aynı şartlarda hazırlanmış DKTİN prosesi aşamasında ise 700°C'e kadar azot gazı beslenmiş olup daha sonrasında 5 ml/dk ve 3 ml/dk debilerde propan gazı sisteme verilmiştir. Reaksiyon tamamlanıp fırın soğumaya geçtiğinde ve sıcaklık 1000°C'e ulaştığında propan akışı kesilip soğuma sadece azot atmosferi altında gerçekleşmiştir. Her iki durumda da oksit fazın numune içerisinde çok miktarda bulunduğu buna ek olarak oksinitrür fazlarının da elimine edilemediği Şekil 6.29.'dan gözlenmektedir.



Şekil 6.30.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  hammaddesinin  $1400^\circ\text{C}$ 'de 1,5 saat süre ile  $\text{N}_2+\text{C}_3\text{H}_8$  gaz karışım debisi ve reaksiyon süresi artırılarak DKTİN prosesine tabi tutulması sonucu ürünlerin XRD analizi.

Bu deney serisinde AlN fazı oluşumunun artışı amaçlanmış olup bu bağlamda gaz karışımının propan içeriği ve diğer deney parametreleri sabit tutulup süre artışı ve gaz debisinin artışının etkisi araştırılmıştır. Şekil 6.30.'den hareketle her iki değişiminde faz şiddetinin artışına sebep olduğu ancak özellikle de reaksiyon süresindeki artışın ana faz oluşumunu nispeten azalttığı aksine numunenin büyük oranda alümina içerdiği görülmektedir.





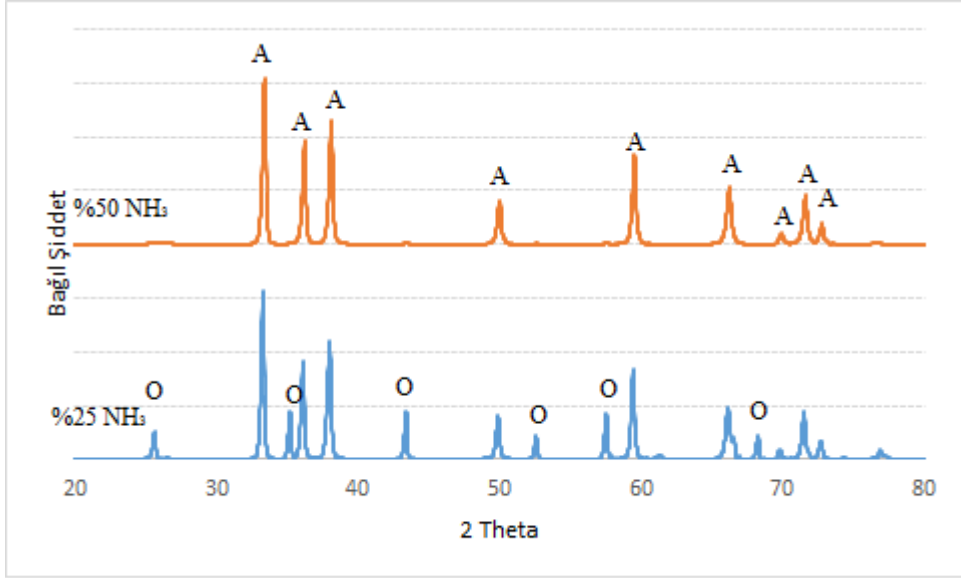
Şekil 6.31.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  hammaddesinin  $1400^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süre ile farklı gazlarla muamelesi ile DKTİN prosesine tabi tutulması sonucu ürünlerin XRD analizi.

Önceki sistemde azot ve propan gaz karışımları ( $\text{N}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$ ) ile gerçekleştirilen testlerde AlN'e tam dönüşümün sağlanamaması nedeniyle farklı gaz karışımları denenmiştir. Bu kapsamda  $\text{Al}(\text{OH})_3$  hammaddesinden hiçbir katkı olmaksızın granüllenen numunelerle argon ve amonyak gibi farklı gazlar da kullanılarak DKTİN işlemi gerçekleştirilmiştir. İlk olarak Yamakawa ve arkadaşlarının [59] yaptığı çalışmada kullanılan sisteme benzer şekilde sistemimiz adapte edilmiş ve literatürden farklı olarak rekatantlar döner fırında hareket ettirilmiştir. Literatürde [59] belirtildiği şekilde ilk olarak fırın içerisine  $700^\circ\text{C}$ 'e kadar 4 lt/dk debide argon gazı beslenmiştir. Sıcaklık  $700^\circ\text{C}$ 'e ulaştığında argon gazı kapatılmış ve sisteme % 0,5 oranında propan içeren propan-amonyak gaz karışımı (4 lt/dk debi) verilmiştir.  $1400^\circ\text{C}$ 'de 2 saat reaksiyona tabi tutulan granüller daha sonra soğumaya alınmıştır. Fırın soğumaya geçtiğinde ve sıcaklık  $1000^\circ\text{C}$ 'e indiğinde gaz karışımı devre dışı bırakılıp sadece amonyak atmosferinde soğuma gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonrası numune argon (Ar), propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) ve amonyak ( $\text{NH}_3$ ) gazlarını işaretlerle ACNH olarak kodlanmıştır. Argon gazının bu sistemdeki olumlu etkisi literatürde spesifik yüzey alanını arttırdığı şeklinde açıklanmıştır. Ancak argon pahalı bir gaz olup endüstriyel boyutta sistemin kullanılması durumunda dezavantaj oluşturabileceği değerlendirilerek sonraki deneylerde argonun yerine azot gazı kullanılmış ve ayrıca gaz debisi de önceki deney serilerinde AlN oluşumuna olumlu bir etkisi gözlenmediğinden 2 lt/dk'ya

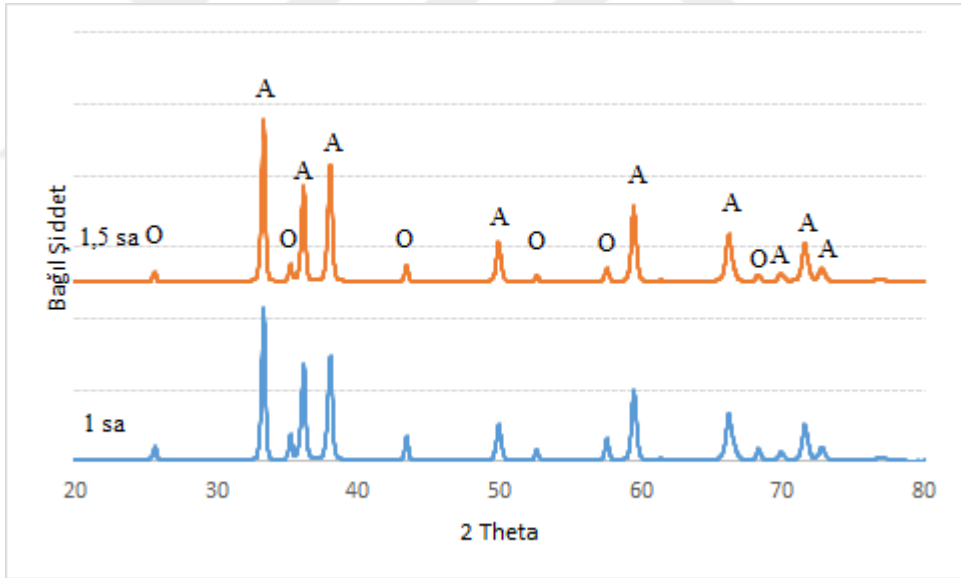
düşürülmüştür. Argon yerine azot kullanılarak yapılan test NCNH koduyla gösterilmektedir (şekil 6.31). Bu iki denemede de sistemimizde kullanılan grafit reaktörün gaz giriş ağızında yüksek oranda aşınma oluştuğu ve bu aşınmanın mekanik değil kimyasal olduğu düşünülmektedir. Bu durumun amonyak gazının aşındırıcı etkisi nedeniyle oluştuğu değerlendirilmiştir. Amonyak gazının tasarlanan sistem için ve verimli kullanılabilmesi ancak gaz miktarının azaltılması ile mümkün olabileceği değerlendirilmiştir. Ayrıca söz konusu olan kimyasal aşınma sadece reaktöre değil ürünün kendisini de etkilediği XRD sonuçlarından da gözlemlenebilmektedir. NCNH kodlu numunede görülen karbon grafit formunda olup klasik karbon giderme işlemi (680°C-90 dk) ile uzaklaştırılmamıştır. Karbon giderme işleminde sıcaklığın arttırılması AlN`ün oksitlenmesine sebep olacağından bu sonucun geliştirilmesi gerektiği değerlendirilmiş ve bu nedenle amonyak gazının sisteme olabildiğince az miktar ve debide girmesi için denemelere devam edilmiştir. XRD sonuçlarında ACNH kodlu numunede grafit olmayışının sebebi reaktörün amonyak gazına ilk defa maruz kalması nedeniyle aşınmaya karşı daha dirençli olması olarak yorumlanmıştır.

şekil 6.31`de yer alan XRD analiz sonuçlarında NCN ile adlandırılan numunede önceki parametrelerden farklı olarak soğuma işlemi amonyak değil azot atmosferinde gerçekteşirilmiştir. Bu deney serisinde oksit tespit edilememiş ancak grafit reaktörün amonyakla aşınması neticesinde sistemde katı karbon birikmesi meydana gelmiştir.

Reaktörün aşınmasını engellemek adına diğer tüm parametreler sabit kalmak kaydıyla amonyan gazı miktarı %50 ve %75 oranında azaltılarak (geriye kalanı ise azot gazı olacak şekilde) yeni testler yapılmıştır. (Bu sistemde de %0,5 oranında propan gazı mevcuttur.) şekil 6.32.`deki XRD analiz sonuçlarına göre karışımın içerisinde %25 amonyak olması tam dönüşümün gerçekteşmesi için yeterli olmamıştır. Sistemde %50 oranında amonyak gazı bulunması durumunda AlN`e tam dönüşüm gerçekteşmiştir. Bu durum grafit reaktörün aşınmasını da büyük oranda azaltmıştır.



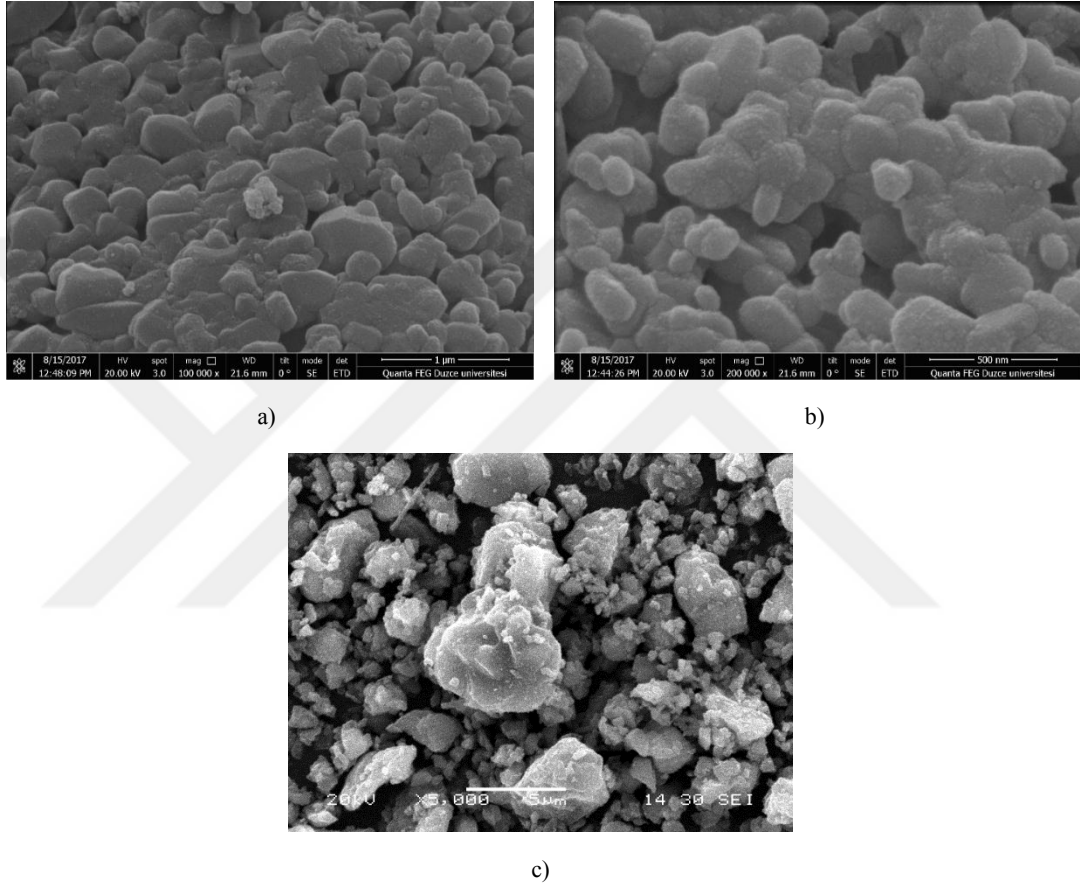
Şekil 6.32. Al(OH)<sub>3</sub> hammaddesinin 1400°C'de 2 saat sürede farklı amonyak içeriği ile DKTİN prosesine tabi tutulması sonucu elde edilen ürünlerin XRD analizi (Bu sistemde de %0,5 oranında propan gazı mevcuttur).



Şekil 6.33. Al(OH)<sub>3</sub> hammaddesinin 1400°C'de farklı sürelerde DKTİN prosesine tabi tutulması sonucu elde edilen ürünlerin XRD analizi.

Önceki sonuçlar ışığında 1400°C'de ve karışım gazının %50 oranında amonyak içermesi yeterli olduğundan bundan sonraki kısımda tam dönüşümün daha kısa sürelerde gerçekleşip gerçekleşmeyeceği araştırılmış olup 1 ve 1,5 saat süreyle DKTİN prosesi tabi tutulmuş numunelerin XRD sonuçları Şekil 6.33'de sunulmuştur. Buna

göre 1 ve 1,5 saat süre tam dönüşüm için yeterli olmadığından optimum parametreler 1400°C, 2 saat ve %50 amonyak, %0,5 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ve kalanı azot olan gaz karışımı belirlenmiştir. Şekil 6.33'de tam dönüşümün sağlandığı numuneye ait FESEM görüntüleri Şekil 6.34'de verilmiştir.



Şekil 6.34. a) Al(OH)<sub>3</sub> hammaddesinden DKTİN ile 1400°C'de 2 saatte ve %50 NH<sub>3</sub> içeren gaz karışımı ile elde edilen AlN tozlarına ait FESEM görüntüsü, b) 'a'nın daha yüksek büyütmelerde alınmış görüntüsü, c) AlN ticari tozunun görüntüsü (Ölçü çizgisi a'da 1 µm, b'de 500 nm ve c'de 5 µm'dir).

## BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 7.1. Genel Sonuçlar

- Bu çalışmanın amacı düşük maliyetli alüminyum kaynağı (alüminyum hidroksit veya alümina gibi) kullanıp alüminyum nitrür tozu üretiminin etkin ve verimli üretilebilirliğini ortaya koymaktır. Bu çalışma sırasında hammadde kaynağı olarak daha kararsız olan alüminyum hidroksitin kullanılmasının AlN üretimi için daha avantajlı olduğu görülmüştür.

- Stokiyometrik orandan fazla karbon karasının kullanılması reaksiyon hızını arttırmaktadır ve saf AlN tozu elde edilmesine olumlu yönde etki etmektedir. Ancak sistemde kalan atık karbonun uzaklaştırılması ikincil işlemleri zorunlu kılmakta ve AlN'ün oksijenlenme riskini doğurmaktadır.

- Hem alümina hammaddesine ve hem de alüminyum hidroksit hammaddesine %1, %3, %5 oranlarında çekirdekleştirici olarak ilave edilen AlN'ün AlN tozu oluşumunu arttırdığı ancak tam dönüşüm için yeterli olmadığı gözlenmiştir.

- Azot gaz debisinin 1 lt/dk`ın üzerinde artışının AlN tozu üretimi üzerinde olumlu bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

- Al(OH)<sub>3</sub>'den AlN eldesinde 600°C`de dehidratasyon işleminin düşük miktardaki üretimlerde bir etkisinin olmadığı ancak endüstriyel boyutlarda üretimin gerçekleştirilmesi durumunda bu işleme gerek olabileceği değerlendirilmiştir.

- Reaksiyon süresinin AlN tozu oluşumu üzerindeki etkisi 1, 1,5 ve 2 saat süreyle gerçekleşen DKTİN deneyleri ile incelenmiş olup XRD ve FESEM analizleri

sonrasında tane kabalaşmasını da önlemek için sürenin 1,5 saat ile sınırlı tutulması gerektiği değerlendirilmiştir.

- Bu çalışmanın özgün değeri olan DKTİN ile AlN tozu üretiminde reaktör hızı ve gaz karışımının sonuca etkisi irdelenmiştir. Bu kapsamda 1,25, 2,5 ve 5 dv/dk reaktör dönüş hızları test edilmiş ve 1,25`den daha yüksek hızlarda yapılan DKTİN işlemlerinde sonucun etkilenmediği izlenmiştir.

- Yapılan XRD, EDS, SEM, FESEM analizleri sonucunda saf Al(OH)<sub>3</sub>`den başlanılarak %50 NH<sub>3</sub> + %50 N<sub>2</sub> olan gaz karışımlı sistemde 1400°C`de 2 saatte %100 AlN üretiminin gerçekleştiği gözlenmiştir. (Söz konusu sistem %0,5 oranında propan gazı içermektedir.).

- Gaz karışımlı sistemde oluşan nihai AlN tozlarının dar tane boyut dağılımında, eş eksenli ve ortalama tane boyutunun nano boyuta yakın olduğu tespit edilmiştir.

## 7.2. Öneriler

Bu sonuçlar ışığında ileride yapılacak olan çalışmalarda grafit reaktör yerine alümina reaktör tasarımı yapılarak kullanımı değerlendirilmelidir.

Tasarlanacak olan yeni reaktör veya daha büyük fırın imali ile tek seferde daha fazla AlN tozunun üretimi sağlanabilir. Tek seferde ve yüksek miktarlarda üretilecek AlN tozlarının şekillendirilmesi ve sinterlenmesi sonrası elde edilecek ürünlerin ticari tozlarla elde edilenlerle karşılaştırmalı bir şekilde kullanılabilirliğinin araştırılması değerli bir çalışma olacaktır.

Gaz karışımlı çalışmalarla AlN tozuna ilaveten nitrür esaslı kompozit tozların eldesi de araştırılabilir.

Ayrıca, AlON gibi daha değerli tozlarında bu sistemle üretilebilirliği araştırılmalıdır.

## KAYNAKLAR

- [1] Tübitak Ulus. Bilim ve Teknol. Polit. Strat. Belgesi, vol. 19, no. 2, 2003.
- [2] Erol, M., Seramik Malzemeler, KYM 345 Ders Notları, 2. Bölüm, 2008.
- [3] Türker, E.B., Dinamik Karbotermal İndirgeme Nitrürleme Yöntemiyle Titanyum Nitrür Seramik Tozu Üretimi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [4] Özcömert, M., İleri Malzeme Teknolojileri Sektör Raporu, 2005.
- [5] Toplan, H.Ö., Seramik Malzemeler Ders Notları, 45–74.
- [6] Bağcı, C., Sepiyolitten Silisyum Nitrür Tipi ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) Teknolojik Seramik Malzeme Üretimi ve Karakterizasyonu, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi, Doktora Tezi, 2007.
- [7] Kurtoğlu, K., Titanyum Diborürün Karbotermik Redüksiyon ile Üretimi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [8] Akkaş, B., Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Yöntemi ile Zirkonyum Diborür Tozu Üretimi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [9] Çamurlu, H.E., Carbothermic Production of Hexagonal Boron Nitride, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Tezi, 2006.
- [10] Advance Materials and Powders Handbook, Aluminium Nitride (AlN), 1985.
- [11] Caballero, E.S., Cintas, J., Cuevas, F. G., Montes, J. M., Gallardo, J.M., A new method for synthesizing nanocrystalline aluminium nitride via a solid-gas direct reaction, Powder Technol., 2016.
- [12] Baik, Y., Carbothermal Synthesis of Aluminum Nitride Using Sucrose, McGill University, Kanada, Yüksek Lisans Tezi, 1991.
- [13] Fu, S., Li, Q., Gao, S., Wang, G., Zeng, F., Pan, F., Quality-Enhanced AlN Epitaxial Films Grown on C-Sapphire Using ZnO Buffer Layer for SAW Applications, Appl. Surf. Sci., vol. 402, 392–399, 2017.

- [14] Jeong, M. W., Jeon, S. W., Lee, S. H., Kim, Y., Effective Heat Dissipation and Geometric Optimization in an LED Module with Aluminum Nitride (AlN) insulation plate, *Appl. Therm. Eng.*, 2015.
- [15] Liu, S., Yang, Y. Ji, R., Zeng, X. T., Clegg, W. J., AlN/CrN Multilayer Structures with Increased Thermal Stability, *Scr. Mater.*, vol. 130, 242–246, 2017.
- [16] Grigoriev, S. N., Vereschaka, A. A., Vereschaka, A. S., Kutin, A. A., Cutting Tools Made of Layered Composite Ceramics with Nano-Scale Multilayered Coatings, in *Procedia CIRP*, 2012.
- [17] Kartavykh, A. V., Tcherdyntsev, V. V., Zollinger, J., TiAl-Nb Melt Interaction with AlN Refractory Crucibles, *Mater. Chem. Phys.*, 2009.
- [18] Elagin, A.A., Beketov, A.R., Baranov, M.V., Shishkin, R.A., Aluminum Nitride Preparations Methods (Review), *Transl. from Novye Ogneupory*, no. 11, 57–67, 2012.
- [19] Haussonne, F. J.-M., Review of The Synthesis Methods for AlN, *Mater. Manuf. Process.*, vol. 10, no. 4, 717–755, 1995.
- [20] Kudyakova, V. S., Shishkin, R. A., Elagin, A. A., Baranov, M. V., Beketov, A. R., Aluminium Nitride Cubic Modifications Synthesis Methods and Its Features. Review, *Journal of the European Ceramic Society*, 2017.
- [21] Pawar, M. J., Patnaik, A., Biswas, S. K., Pandel, U., Bhat, I. K., Chatterjee, S., Mukhopadhyay, A. K., Banerjee, R., Babu, B. P., Comparison of Ballistic Performances of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlN ceramics, *Int. J. Impact Eng.*, 2016.
- [22] <https://goo.gl/kyNNDg> Erişim Tarihi: 09.10.2017.
- [23] Deng, R., Chrisey, D. B., Lewis, K. M., Chen, Y., AlN, ScN, and Al-Sc-N Ternary Alloys: Structural, Optical, and Electrical Properties, Rensselaer Polytechnic Institute, New York, Doktora Tezi, 2013.
- [24] Kang, S. B., Chung, D. C., Kim, S. J., Chung, J. K., Park, S. Y., Kim, K. C., Kwak, M. H., Terahertz Characterization of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Added AlN Ceramics, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 388, pp. 741–745, 2016.
- [25] Slack, G. A., Aluminum Nitride Crystal Growth, General Electric Company, Final Report, New York, 1980.
- [26] Mccauley, J. W., Structure and Properties of Aluminum Nitride and AlON Ceramics, Army Research Laboratory, ARL-TR-2740, 2002.



- [27] Polat, Ş., Malzemelerin Isıl Özellikleri, KOÜ Malzeme Bilimi Ders Notları, 2012.
- [28] Zhang Q., Gao, L., Synthesis of Nanocrystalline Aluminum Nitride by Nitridation of d-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles in Flowing Ammonia, J. Am Ceram. Soc., 89, 2, 415-422, 2006.
- [29] Jacob, K. T., Verma, R., Mallya, R. M., Nitride Synthesis Using Ammonia and Hydrazine - A thermodynamic panorama, J. Mater. Sci., 2002.
- [30] Tritt, T. M., Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications (Physics of Solids and Liquids), 2003.
- [31] Kızılırmak, E.V., Seydişehir Alüminasından Alüminyum Nitrür Toz Üretimi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2002.
- [32] Selvaduray G., Sheet, L., Aluminium Nitride: Review of Synthesis Methods, Materials Science and Technology, vol. 9, 463-473, 1993.
- [33] Wei, P., Qing, Y., Juan, C., Mechanism of Carbothermal Synthesis of Aluminium Nitride, Thermochemica Acta, 325, 89-93, 1999.
- [34] Xi, S. Liu, X. Li, P., Zhou, J. AlN Ceramics Synthesized by Carbothermal Reduction of Mechanical Activated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, J. Alloys Compd., 2008.
- [35] Erçayhan, S., Seydişehir Alüminyum Hidroksitinden Alüminyum Nitrür Tozu Üretimi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2003.
- [36] Kameshima, Y., Irie, M., Yasumori, A., Okada, K., Mechanochemical Effect on Low Temperature Synthesis of AlN by Direct Nitridation Method, Solid State Ionics, 172, 185-190, 2004.
- [37] Qiao, L., Chen, S., Zheng, J., Jiang, L., Che, S., Preparation and Formation Mechanism of Aluminum Nitride Ceramic Particles from Large Aluminum powder by self-propagating high temperature synthesis, Adv. Powder Technol., 2015.
- [38] Li, C., Hu, L., Yuan, W., Chen, M., Study on The Mechanism of Aluminum Nitride Synthesis by Chemical Vapor Deposition, Mater. Chem. Phys., vol. 47, no. 997, 273-278, 1997.
- [39] Qin, M., Du, X., Wang, J., Humail, I. S., Qu, X., Influence of Carbon on The Synthesis of AlN Powder from Combustion Synthesis Precursors, J. Eur. Ceram. Soc., 795-799, 2009.

- [40] Wu, H., Qin, M., Chu, A., Wan, Q., Cao, Z., Liu, Y., Qu, X., Volinsky, A. A., AlN Powder Synthesis by Sodium Fluoride-Assisted Carbothermal Combustion, *Ceram. Int.*, 40, 14447-14452, 2014.
- [41] Jung W. S., Ahn, S. K., Synthesis of Aluminium Nitride by The Reaction of Aluminium Sulfide with Ammonia, *Mater. Lett.*, 43, 53-56, 2000.
- [42] Weimer, A.,W., Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, 1997.
- [43] Sakurai, T., Yamada, O., Miyamoto, Y., Combustion Synthesis of Fine AlN Powder and Its Reaction Control, *Mater. Sci. Eng. A*, 416, 40-44, 2006.
- [44] Moura, F. J., Vapour Phase Synthesis of AlN Using a Transferred Arc Plasma System, McGill University, Doktora Tezi, 1993.
- [45] Janes, R.A., Controlling Thermodynamics and Surface Area in Metal Nitrides Using Solid State Metathesis Reactions, University of California, Doktora Tezi, 2003.
- [46] Jung, W.S., Synthesis of Aluminum Nitride Powder from  $\delta$ -Alumina Nanopowders Under a Mixed Gas Flow of Nitrogen and Hydrogen, *Ceram. Int.*, 38, 871-874, 2012.
- [47] Wang, H., Yang, Q., Jia, G., Lei, R., Wang, S., Xu, S., Influence of Yttrium Dopant on The Synthesis of Ultrafine AlN Powders by CRN Route from a Sol-Gel Low Temperature Combustion Precursor, *Adv. Powder Technol.*, 25, 450-456, 2014.
- [48] Wu, X., Meng, X., Ding, J., Kong, Q., Wang, D., Hu, Z., Preparation of Core-Shell Structured Amorphous Aluminum Hydroxide Ultra-Fine Powders via a Microwave-Hydrothermal Route, *Mater. Lett.*, 65, 2133-2135, 2011.
- [49] Lee, J. M., Kim, B. I., Lee, J. H., Kim, K. H. Chun, M. P., Low Temperature Synthesis of AlN Nanopowders by The Microwave Assisted Combustion Method, *J. Ceram. Process. Res.*, 14, 6, 707-711, 2013.
- [50] Lee, S. H., Yi, J. H., Kim, J. H., Ko, Y. N., Hong, Y. J., Kang, Y. C., Preparation of Nanometer AlN Powders by Combining Spray Pyrolysis with Carbothermal Reduction and Nitridation, *Ceram. Int.*, 37, 1967-1971, 2011.
- [51] Kurt, A.O., Güzelvardar, Y., Dinamik Karbotermal Yöntem ile  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Seramik Tozu Üretimi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Özel Sayı*, 125-130.

- [52] Joo, H. U., Chae, S. A., Jung, W. S. Is It Possible to Synthesize Cubic Aluminum Nitride by The Carbothermal Reduction and Nitridation Method?, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 17, no. 3, 352–355, 2008.
- [53] Chiang, C., Synthesis of Ultrafine Aluminum Nitride Powder Using A New Carbothermal Reduction Process, Rutgers The State University of New Jersey, Doktora Tezi, 1993.
- [54] Forslund B., Zheng, J., Carbothermal Synthesis of Aluminium Nitride at Elevated Nitrogen Pressures - Part II Effect of Process Parameters on Conversion Rate, *J. Mater. Sci.*, 28, 3132-3136, 1993.
- [55] Suehiro, T., Tatami, J., Meguro, T., Matsuo, S., Komeya, K., Synthesis of Spherical AlN Particles by Gas-Reduction-Nitridation Method, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 521-526, 2002.
- [56] Suehiro, T., Hirosaki, N., Terao, R., Tatami, J., Meguro, T., Komeya, K. Synthesis of Aluminum Nitride Nanopowder by Gas-Reduction–Nitridation Method, *J. Am. Ceram. Society*, vol. 86, No. 6, 1046-1048, 2003.
- [57] Wang, Q., Cui, W., Ge, Y., Chen, K., Xie, Z., Carbothermal Synthesis of Spherical AlN Granules: Effects of Synthesis Parameters and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additive, *Ceram. Int.*, 41, 6715-6721, 2015.
- [58] Molisani, A. L., Yoshimura, H. N., Low-Temperature Synthesis of AlN Powder with Multicomponent Additive Systems by Carbothermal Reduction-Nitridation Method, *Mater. Res. Bull.*, 45, 732-738, 2010.
- [59] Yamakawa, T., Tatami, J., Komeya, K., Meguro, T., Synthesis of AlN Powder from Al(OH)<sub>3</sub> by Reduction-Nitridation in a Mixture of NH<sub>3</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> gas, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 2413-2418, 2006.
- [60] Kim J. Y., Kumta, P. N., A Novel Reductive Nitrogenation Approach for Synthesizing Aluminum Nitride Powders, *Mater. Lett.*, vol. 34, 188–195, 1998.
- [61] Birol, B. Sarıdere, M.N., Özel Alüminalar-2 Alüminyum Hidroksit ve Aktif Alüminalar, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [62] Goodboy, J. C., Dowinng, K.P., Production Process, Properties, and Application for Activated and Catalytic Aluminas, *Alumina Chemical, Science & Technology Handbook*, Ohio 1990.
- [63] Santos, P. S., Santos, H. S., Toledo, S. P., Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies, *Mater. Res.*, vol. 3, no. 4, 104–114, 2000.
- [64] Türker, E.B., Kurt, A.O., Dinamik Karbotermal İndirgeme-Nitrürleme Yöntemiyle TiN Seramik Tozu Üretimi, *Afyon Kocatepe Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14, 565-569, 2014.

## ÖZGEÇMİŞ

Nurşen Mutlu, 13.07.1992'de İstanbul'da doğdu. Lise eğitimini Kocaeli'de tamamladı. 2010 yılında Çakabey Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yılda başladığı Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2014 yılında bitirdi. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı. Yüksek lisans çalışması süresince 1 yıllığına ERASMUS+ programı kapsamında Çek Cumhuriyeti Ostrava Teknik Üniversitesi'nde öğrenim gördü.